

Features of structural properties of oil dispersed systems

To the Faculty of Geosciences, Geoengineering and Mining

of the Technische Universität Bergakademie Freiberg

approved

THESIS

to attain the academic degree of

Doktor Ingenieur

Dr.-Ing.

submitted

by Dipl.-Ing. Alexandra Boytsova

born on the 16 July 1992 in Ukhta, Russian Federation

Reviewers: Prof. Dr. Mohd Amro, Freiberg, Germany

Prof. Dr. Natalia Kondrasheva, Saint Petersburg, Russia

Date of the award 12.02.2019

ACKNOWLEDGEMENTS

My PhD has been an amazing experience and I would like to extend thanks to many people, who so generously contributed to the work presented in this thesis:

I would like to express my deep gratitude to my enthusiastic supervisor, **Prof. Natalia Kondrasheva** for invaluable help, professional guidance and valuable support. My grateful appreciations are also extended to **Prof. Mohd Amro** for his advice and assistance in keeping my progress.

I would like to thank the **Prof. Vladimir Litvinenko, Prof. Natalia Pashkevich, Prof. Igor Sergeev, Dr. Vladimir Borsenkov**, not only for providing the funding and equipment, which allowed me to undertake this research, but also for giving the opportunity to attend conferences, internships and meet so many interesting people.

I thank **Prof. Vladimir Bazhin** for his continual and convincing conveying a spirit of adventure and excitement in regard to research and life in the university.

I would also like to extend my thanks to the **employees of the departments of chemical technology, drilling, recovery of oil and gas fields and physical chemistry of the St. Petersburg Mining University** for their help in offering me the resources and equipment during the preparation of the thesis.

I would like to acknowledge the support provided by **Prof. Rudolf Kawalla, Prof. Klaus Spitzer, Prof. Carsten Drebenstedt, Prof. Norbert Volkmann, Prof. Gerhard Heide, Dr. Aron Behr, Dr. Frederick Rose** during the preparation of my defense in Freiberg and valuable advices. Special thanks to **Prof. Bernd Meyer** for my knowledge of German language and sincere desire to improve it.

I would like to thank my colleagues (**Dr. Felix Baitalov, Dr. Matias Klinger and Kevin Günther**) from my semi-annual internship in Freiberg for their wonderful collaboration and friendly atmosphere.

Special thanks should be given to **Prof. Nikolay Charykov, Prof. Vladimir Povarov, Prof. Evgeny Chalykh and Prof. Alexander Malkin** for useful and constructive recommendations on this research.

In addition, I would like to thank **Prof. Nikolay Tskhadaya, Prof. Vladimir Nekuchaev and Alexander Salnikov** for my deep and excellent higher education in oil sphere and infinite love of science and crudes.

I would like to thank the staff of the following organizations for enabling me to realize the main ideas of my research into practice:

- Ltd “LUKOIL – Ukhta refinery plant” (**Irina Soikonen, Elena Kuzmichenko** and others);
- Oil mine production enterprise “Yareganefit” (**Genadiy Bortsov**);
- Wintershall Russland GmbH (**Torsten Murin, Dr. Falk Ahnert, Michael Fritz, Alexander Chepurinov, Evgeny Lykov, Julia Kurilo** and others);
- Ltd “Gazprom International” (**Dr. Liliya Yagudina**);
- BP Russia (**Alyona Novikova** and others).

Finally, I am especially indebted to **Dr. Anton Saitov, Galina Smirnova and Nina Konovalova** for unbelievable moral support and encouragement throughout my study.

ABSTRACT

The present-day challenge of oil industry is gradual decrease of conventional light crude reserves and increased consumption of hard-to-recover heavy crude. The goal of this paper is to establish change regularities of structural-mechanical properties and thermodynamic activation parameters for viscous flow in oil dispersed systems (ODS) of various composition (paraffin and naphthene and aromatic bases) from Timan-Pechora (TP) petroleum region (Russia) in a broad range of temperatures (from 10°C to 140°C) and shear rates (from 0 s⁻¹ to 300 s⁻¹) and under the exposure of external fields, and also to experimentally determine phase diagrams of binary hydrocarbon systems (nonadecane – decaline and nonadecane – naphthalene) modeling ODS mixture of completely opposite nature.

Introduction substantiates relevance of the thesis research subject, goal, objectives, scientific novelty, theoretical and practical relevance of the research.

Chapter 1 contains general description of present-day condition of oil reserves and various reserves classification methods. Such variety leads to lack of consistent approach for attributing oil to a certain group, which results in unclear understanding of the amount of hard-to-recover reserves and their predicted resources. Main components of crudes composition and their influence on low-temperature oil properties and structure formation in ODS's are reviewed. Considerable difference in the TP crudes characteristics obtained by different authors is shown. Main rheological models of ODS's and methods for determining thermodynamic activation parameters for viscous flow are provided. Various external exposure methods allowing to change physical and chemical properties of ODS are reviewed.

Chapter 2 describes physical and chemical properties of studied objects and utilized methods for their determination. The object of research are TP crudes: Yarega, Usinsk, Kharyaga, West-Tebuk fields and blended crudes transported by Usinsk-Ukhta trunkline (Ukhta). Crudes of Yarega and Usinsk fields are heavy naphthene and aromatic resinous and asphaltenic and Kharyaga crude is light paraffinic. W.-Tebuk and Ukhta crudes are naphthene by K factor and paraffinic by paraffin wax content; crudes are of medium gravity. For more thorough understanding of structure formation of high-molecular-weight components in ODS, the research covers both crudes and their high-boiling fractions (HBF) produced by atmospheric distillation of crude to temperature 340 °C for the purpose of concentrating high-molecular-weight components in heavy part of the crudes.

Standard instruments and methods corresponding to requirements of ASTM's for oil and oil products were used to study physical and chemical properties of Timan-Pechora ODS's. Rheology of ODS's was determined using rotary rheometer Rheotest RN 4.1 with “cylinder-cylinder” measuring system in thermostated cell in shear rate range from 0 s⁻¹ to 300 s⁻¹ and temperature range from 10 to 70°C for crude and from 20 to 140°C for HBF's at increment 10°C.

Chapter 3 contains studying of low-temperature properties of binary systems, which simulate blending of ODS's of various nature. Paraffin crude model is presented as *n*-alkane C₁₉H₄₀, model of aromatic compounds of light distillate of heavy crude is presented as arene C₁₀H₈, and naphthene hydrocarbons are presented cycloalkane C₁₀H₁₈. Selection of representatives of these hydrocarbon groups is conditioned by significant content of solid *n*-alkanes in Kharyaga paraffin crude (23 mass %) and aromatic (37 mass %) and naphthene compounds (25 mass %) in light distillate of Yarega heavy crude. Thermodynamic behavior of binary systems was described using Le Chatelier–Schreder's equation, strictly regular solutions (RSM) and “Excess functions as linear combinations of chemical potentials” (EFLCP) models.

Studying of model binary systems shows that Le Chatelier–Schreder's equation is worse in accurate determining relationship between melting point and concentration of components in the blend and finding eutectic point as compared to other models including correction factors (e.g., RSM and EFLCP). Eutectic point at temperature 245K (-28 °C) with 3.2 mol % content of *n*-alkane in the system was experimentally obtained for the “nonadecane – naphthalene” binary system; however, the eutectic point in the “nonadecane – decaline” binary system could not be experimentally established.

Model systems show that aromatic compounds (naphthalene) when interacting with *n*-alkanes (nonadecane) significantly increase melting point of the system, while naphthene compounds (decaline) decrease it.

Change of pour point of blended paraffin crude and fraction IBP 330 °C of heavy crude in the range of concentrations from 0 mass % to 100 mass % of the latter was studied to determine possibility of using light distillate of Yarega heavy crude (pour point – negative 57 °C) as a dilutant for decreasing pour point of Kharyaga paraffin crude (pour point – 20 °C). The obtained relationship is neither liner nor addictive and is characterized by the absence of eutectic point. Approx. 50 mass % of light distillate of heavy crude shall be added to reduce pour point of paraffin crude from 20 °C to 10 °C, which cannot be achieved because of mismatching of paraffin and heavy crudes production level.

Chapter 4 describes study of ODS's rheology. When determining type of ODS flow in the temperature range from 10 °C to 140 °C and shear rate from 0 s⁻¹ to 300 s⁻¹, it was established that all studied ODS's have the same tendency of flow type change with the increase of temperature and shear rate except the heavy crudes (Yarega and Usinsk), which do not have liquidus temperature (T_L). They demonstrate properties of pseudo-plastic fluid in the entire studied range of temperatures. Such relationship is conditioned by presence and orientation of associates of particles that form structure in ODS. Associates in light and heavy ODS's are paraffin wax and high-molecular-weight components (resins and asphaltenes) correspondingly. The greatest force shall be applied to Yarega heavy crude rather than paraffin crudes for destructing structural properties of ODS. The situation is reverse for fuel oil: maximum load is required to destruct structure of paraffin ODS's. Relationship between the yield point and temperature is power-

behaved with sharp decrease at temperature 20 °C for crude and 30-40 °C for HBF. In practical terms it means that liquid heating to 20-40 °C shall be used to ensure that ODS structure is destructed.

Thixotropy energy has a linear dependence on content of resins and asphaltenes in ODS. Heavy Yarega crude has the highest thixotropy energy, which is increased under external exposure (by 3.4 times when using the ultrasound, by 2.3 times when using the SHF, by 2.7 and 1.6 times when using the constant and alternating magnetic fields). If complex exposure on heavy crude is applied (dilution with light crude and external force field), the thixotropy energy decreases only if ultrasound is used (by 0.3 times). For the first time it is established that thixotropy energy is a non-additive value and significantly decreases when heavy crude is diluted by light crude, which is conditioned by partial destruction of high-molecular-weight solvation shells and supramolecular structures in the dispersed phase during their blending.

Relaxation time is about 1 hour, which is sufficient for creating favorable conditions for physical and chemical processes during production, transportation and refining of ODS.

Chapter 5 describes study of change of thermodynamic activation parameters for viscous flow of ODS in a broad range of temperatures and shear rates, which allows to predict structure formation during production, transportation and refining of ODS.

The liquidus temperature for Kharyaga, W-Tebuk and Ukhta is on temperatures 40 °C, 30 °C and 23 °C, which corresponds to melting points of *n*-alkanes C₂₁H₄₄, C₁₉H₄₄ and C₁₇H₃₆. Absence of liquidus temperature in heavy naphthene and aromatic crudes (Yarega, Usinsk) is conditioned by low content of solid *n*-alkanes in ODS. Studied HBF samples of crudes of various composition have the same liquidus temperature 60 °C, which corresponds to *n*-alkane C₂₇H₅₆.

Activation energy (E_a) of viscous flow of heavy crude is higher than activation energy of viscous flow of paraffin crude at temperatures above liquidus temperature of paraffin ODS. Value of activation energy of paraffin ODS is higher at lower temperatures due to the formation of strong cristallization structure. High energy values are related to the need of applying work for both creating unfilled equilibrium positions for transition of molecules and for breaking intermolecular bonds. What is more, the stronger are the bonds that shall be broken, the higher is activation energy; in this case, ODS structure can be characterized by high orientation and low degree of freedom.

The higher is content of resin and asphaltene compounds in the ODS, the higher is the activation energy of naphthene and aromatic crudes: Yarega crude is characterized by medium-force interactions (at distance 0,3 – 0,7 nm, $E_a = 57.9$ kJ/mole), and Usinsk crude is characterized by low-force interactions (over 0,7 nm, $E_a = 37.8$ kJ/mole). In other words, increase of resin and asphaltene compounds content leads to strengthening of ODS structure.

It follows that at temperatures below T_L structure formation of paraffin crudes of Kharyaga ($E_a = 247.2$ kJ/mole) and W-Tebuk ($E_a = 215.6$ kJ/mole)

fields is conditioned by the contained saturated hydrocarbons including *n*-alkanes; interaction is strong and demonstrated at near distances (less than 0,3 nm). Ukhta (blended) crude ($E_a = 352.9$ kJ/mole) has the highest activation energy before T_L , which may be conditioned by almost equal content of saturated compounds and resins (26 mass% and 29 mass% correspondingly), which strengthen the ODS structure under cooling.

When increases above T_L , i.e., at partial fusion of paraffin waxes, activation energy of paraffin ODS's decreases by more than 7 times, and the interaction becomes weak and demonstrated at distances over 0,7 nm, which is conditioned by higher degree of freedom and transition of the system from bound dispersed state to free dispersed state.

Only HBF's of Kharyaga ($E_a = 204.9$ kJ/mole) and Ukhta ($E_a = 115.4$ kJ/mole) crudes with distance less than 0,3 nm may be characterised by strong intermolecular interaction; all other HBF's of crude (Yarega ($E_a = 77.3$ kJ/mole), Usinsk ($E_a = 70.4$ kJ/mole), W-Tebuk ($E_a = 91.1$ kJ/mole)) have medium-force interaction at distances 0,3 – 0,7 nm. Intermolecular interactions (IMI) of all studied HBF's at temperature above 60 °C are weak ($E_a = 29.9 – 44.9$ kJ/mole).

Thermodynamic activation parameters for viscous flow (free energy ΔG^\ddagger , enthalpy ΔH^\ddagger and entropy ΔS^\ddagger) being of great importance for understanding of structure formation during production, transportation and refining of ODS and their strength properties are evaluated based on the rheology studies of Timan-Pechora ODS's.

Sharp decrease of ΔH^\ddagger (for example from 250 kJ/mole to 36 kJ/mole for Kharyaga crude) and ΔS^\ddagger (for example from 715 kJ/mole·K to 39 kJ/mole·K for Kharyaga crude) in response to the temperature increase is related to intensified thermal motion and, consequently, bond breaking in the ODS, which increase values of thermodynamic parameters of initial state of inactive ODS's and approximate them to the values of thermodynamic parameters of the activated complex.

As was shown above, IMI in the ODS's at temperatures above T_L is weak: in the presence of thermal motion, the system is characterized by disorder and low strength, i.e., less effort will be required to activate the system relative to low temperatures, when a significant quantity of work is required to overcome strong IMI in the ODS; for this reason, ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger are significantly higher at temperatures below T_L . Such tendency is observed for all studied ODS's.

It follows on the comparison of ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger of crude and fuel oils at temperatures below T_L that more work shall be applied for destruction of crude structure because of high content of various components, while the fuel oils structure is represented by similar high-molecular weight components, which do not form strong IMI under cooling.

While investigating structural deformations in ODS with increase of share rate, it was found that crudes of similar group composition have the same nature of structural changes.

Naphthene and aromatic ODS's slightly change their structural properties (less than 8 points) under shear rate increase. Paraffin ODS's are characterized by significant destruction of structure under the shear rate increase: activation energy at temperatures below T_L decreases more than twofold; changes are not so significant at higher temperatures.

In practical terms it means that not only maximum allowable temperature can be used for optimizing the paraffin crudes transportation process but flow velocity of the pumped fluid can be increased to allowable limits.

Changes in ODS's occur regardless of their group hydrocarbon composition and prevailing components: structure of activated condition of studied ODS's is less organized that of the initial condition and viscous flow activation itself under shear rate increase is related to destruction of supramolecular structures. Changes of thermodynamic parameters at temperatures above T_L are not so significant.

W-Tebuk crude under high shear rates (over 100 s^{-1}) has a negative entropy of viscous flow activation ($\approx -32 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$) from whence it may be concluded that activated condition of this ODS becomes more organized as compared to the initial condition, i.e., the ODS loses a degree of freedom; at that, structural configuration of the W-Tebuk crude becomes higher under shear rate increase from 100 s^{-1} to 300 s^{-1} .

Relationship between number of activated complexes in ODS to the number of pre-activation conditions is determined based on ΔS^\ddagger values. It is established that paraffin crudes at temperatures below T_L have the highest number of activated complexes which is conditioned by high content of short-chain n -alkanes. Reduced number of activated complexes in paraffin HBF's is explained by decrease of paraffin hydrocarbons content and increase of their chain length. For all studied ODS's number of activated complexes sharply decreases in response to the increase of temperature and shear rate.

Based on positive values of ΔG^\ddagger of all studied ODS's under the increase of temperature and shear rate it follows that change of structural characteristics is conditioned by enthalpic factor, i.e., structural characteristic.

Theoretical and practical relevance of the research: phase diagrams of binary systems were obtained, which behavior was described using different models. Specifics of rheology of ODS's of different nature and changes of their thermodynamic activation parameters for viscous flow in a broad range of temperatures and shear rates were demonstrated. Study results can be used for predicting and preventing structure formation during production, transport and storage of ODS's with various content of solid paraffins, resins and asphaltenes. The method, protected by RF patent, for preparing heavy crude for refining is developed. It includes complex exposure on crude by constant magnetic field and further heavy crude blending with the light crude using ultrasound. The certificate for implementation of research results in OOO LUKOIL-Ukhtaneftpererabotka is received.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи



БОЙЦОВА Александра Александровна

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор
Кондрашева Наталья Константиновна

Санкт-Петербург – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	12
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ.....	16
1.1 Современное состояние запасов углеводородного сырья.....	16
1.2 Классификация нефтей.....	19
1.3 Химический состав нефтей.....	22
1.4 Влияние компонентов нефтяных дисперсных систем на их низкотемпературные свойства.....	26
1.5 Структурообразование в нефтяных дисперсных систем.....	28
1.6 Реологические модели нефтяных дисперсных систем.....	30
1.7 Оценка квазитермодинамических характеристик активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем.....	35
1.8 Химический состав и структурно-механические свойства нефтей Тимано- Печорской провинции.....	38
1.9 Современные методы воздействия на структуру и свойства нефтяные дисперсные системы.....	43
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1.....	48
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	50
2.1 Объекты исследования.....	50
2.1.1 Физико-химические свойства нефтей Тимано-Печорской провинции.....	50
2.1.2 Физико-химические свойства высококипящих фракций нефтей Тимано- Печорской провинции.....	52
2.1.3 Физико-химические свойства светлого дистиллята из тяжелой нефти и индивидуальных углеводородов (нонадекана, декалина и нафталина).....	53
2.2 Методы исследования.....	55
2.2.1 Методика проведения исследований физико-химических свойств нефтей.....	55
2.2.2 Методика определения группового углеводородного состава нефтяных дисперсных систем.....	56
2.2.3 Методика определения низкотемпературных свойств бинарных систем..	58

2.2.4 Методика определения структурно-механических свойств нефтяных дисперсных систем Тимано-Печорской провинции.....	59
2.2.5 Характеристика источников внешнего воздействия на нефть.....	61
2.2.6. Методика обработки образцов внешним воздействием.....	63
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2.....	64
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ И НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	66
3.1 Обоснование расчетных моделей, используемых для описания фазовых диаграмм бинарных систем.....	67
3.2 Исследование низкотемпературных свойств на модельных бинарных системах нонадекан-декалин и нонадекан-нафталин.....	69
3.3 Исследование низкотемпературных свойств смеси светлого дистиллята (НК-330 °С) тяжелой нафтено-ароматической ярегской нефти и легкой парафиновой харьягинской нефти.....	74
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.....	75
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ И ИХ ВЫСОКОКИПАЩИХ ФРАКЦИЙ ОТ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ.....	77
4.1 Определение типа жидкости нефтяных дисперсных систем при различных температурах.....	77
4.2 Определение зависимости предельного напряжения сдвига нефтяных дисперсных систем от температуры.....	83
4.3 Исследование тиксотропных свойств нефтей Тимано-Печорской провинции.....	86
4.4 Воздействие внешних полей на реологические свойства тяжелой нефти....	88
4.5 Воздействие внешних полей и разбавителей на реологические свойства тяжелой нефти.....	91
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4.....	94
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ НЕФТЕЙ И ВЫСОКОКИПАЩИХ ФРАКЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ (ТЕМПЕРАТУРАХ И СКОРОСТЯХ СДВИГА).....	97

5.1 Температура ликвидуса и энергия активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем.....	97
5.2 Квазитермодинамические характеристики активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем.....	102
5.3 Исследования силы межмолекулярного взаимодействия в нефтяных дисперсных системах как функции частоты перескока молекул.....	106
5.4 Изменение энергии активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем при повышении скорости сдвига.....	109
5.5 Изменение квазитермодинамических характеристик активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем при повышении скорости сдвига.....	112
5.6 Изменение силы межмолекулярного взаимодействия в нефтяных дисперсных системах при повышении скорости сдвига.....	116
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5.....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	119
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт внедрения разработки в ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка».....	140
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Патент РФ «Способ подготовки тяжелой нефти к переработке»	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Современной проблемой нефтяной промышленности является постепенное сокращение запасов традиционной легкой нефти и увеличение потребления трудноизвлекаемой тяжелой нефти. Доля добычи нефти в Тимано-Печорской провинции (ТПп) составляет 6-9 % от общероссийской. Большинство нефтей региона отличаются сложными физико-химическими свойствами (значительным содержанием серы, асфальтенов, смол и парафинов, высокой вязкостью, повышенным статическим напряжением сдвига), поэтому актуальным становится более глубокое исследование структурно-механических свойств нефтей данного региона с целью получения знаний, необходимых при работе с такими нефтяными дисперсными системами (НДС), разработки способов регулирования реологических свойств в широком диапазоне температур и скоростей сдвига, а также выявление закономерностей поведения ключевых компонентов НДС различного состава, влияющих на структурообразование при смешении нефтей.

Степень ее разработанности. В последние годы проведены исследования основных физико-химических свойств нефтей ТПп, их химического состава, а также изменение свойств под действием внешних источников воздействия. Однако, анализ термодинамических характеристик активации вязкого течения таких НДС до сих пор не был проведен.

Цель и задачи. Целью работы является установление закономерностей изменения структурно-механических свойств и термодинамических характеристик активации вязкого течения в НДС различного состава в широком диапазоне температур (от 10 °С до 140 °С) и скоростей сдвига (от 0 с⁻¹ до 300 с⁻¹) и при воздействии внешних полей, а также экспериментальное определение фазовых диаграмм бинарных углеводородных систем (нонадекан – декалин и нонадекан – нафталин), моделирующих смесь НДС диаметрально противоположной природы.

Задачи исследования состояли в:

1. Изучение физико-химических свойств нефтей ТПп и выделенных из них высококипящих фракций (ВКФ) – мазутов.
2. Исследование модельных бинарных систем (нонадекан – декалин и нонадекан – нафталин) с целью выявления влияния ключевых компонентов на структурообразование и низкотемпературные свойства в НДС.
3. Сравнительное исследование структурно-механических свойств нефтей ТПп и выделенных из них ВКФ, концентрирующих в себе основные высокомолекулярные соединения (твердые парафины, асфальто-смолистые соединения).
4. Определение эффективных методов воздействия на тяжелую нефть с целью уменьшения проявления ее тиксотропных свойств.
5. Определение термодинамических параметров процесса активации вязкого течения различных НДС в широком диапазоне температур и скоростей сдвига.

Научная новизна:

1. Получены фазовые диаграммы бинарных систем нонадекан – декалин и нонадекан – нафталин, являющиеся представителями ключевых групп компонентов НДС различной природы, поведение которых описано с помощью моделей RSM и EFLCP, а также уравнения Шредера – Ле-Шателье. Установлено, что зависимость температуры застывания от содержания фракции НК-330 °С тяжелой нефти в смеси с парафиновой нефтью носит нелинейный и неаддитивный характер, а также характеризуется отсутствием точки эвтектики.
2. Определены температурные интервалы, в которых исследуемые НДС проявляют неньютоновские свойства. Выявлено, что энергия тиксотропии повышается при увеличении содержания смол и асфальтенов в НДС. Энергия тиксотропии тяжелой ярегской нефти повышается при использовании внешнего силового воздействия, в то время как при смешении с легкой нефтью значительно снижается по неаддитивному правилу.

3. По результатам реологических измерений исследуемые НДС разделены на две группы и полученные результаты интерпретированы при помощи квазитермодинамических параметров активации вязкого течения.

Теоретическая и практическая значимость работы: получены фазовые диаграммы бинарных углеводородных систем, поведение которых описано с помощью различных моделей. Показаны особенности реологических свойств НДС различной природы, а также изменение их термодинамических характеристик активации вязкого течения в широком диапазоне температур и скоростей сдвига. Результаты могут быть использованы для прогнозирования и предотвращения структурообразования при добыче, транспорте и хранении НДС с различным содержанием твердых парафинов, смол и асфальтенов. Разработан способ подготовки тяжелой нефти к переработке, защищенный патентом РФ.

Методология и методы исследования. Определение температуры плавления бинарных систем, а также физико-химических свойств НДС проводилось в соответствии с методами ГОСТ с использованием стандартных приборов. Исследование реологических свойств НДС ТПп осуществлялось на ротационном вискозиметре Rheotest RN 4.1 с измерительным узлом «цилиндр-цилиндр» в термостатированной ячейке в интервале температур от 10 до 70 °С для нефти и от 20 до 140 °С для ВКФ с шагом в 10 °С. Обработка результатов измерений, а также расчет термодинамических характеристик активации вязкого течения проводились стандартными методами математической статистики с использованием программ MS Excel и MathCAD Pro.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального и теоретического моделирования фазовых равновесий смесей НДС различной природы (компаунд легкой парафиновой харьгинской нефти и светлого дистиллята (НК-330 °С) тяжелой нафтено-ароматической ярегской нефти).

2. Закономерности изменения реологических свойств НДС различной природы при повышении температуры, скорости сдвига и использовании внешнего воздействия.

3. Определение температуры ликвидуса и квазитермодинамических параметров процесса активации вязкого течения исследуемых НДС в широком диапазоне температур и скоростей сдвига.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов подтверждена их воспроизводимостью, согласованностью, применением современных методов анализа, использованием стандартных измерительных приборов, соответствием уровню знаний в исследуемой области науки. Основные положения диссертационной работы докладывались на: 69-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ-2015» (Москва, 2015), Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2015), конкурсе на лучшую научно-техническую разработку молодых специалистов ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка» (Ухта, 2015), LUT Doctoral Conference (Лаппееранта, Финляндия, 2015), Hütten- und Bergmännischen Tag (Фрайберг, Германия, 2015), XI Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» (Москва, 2016), Международной научной конференции «Экономические проблемы и механизмы развития минерально-сырьевого комплекса (российский и мировой опыт)» (Санкт-Петербург, 2016), Международном форуме-конкурсе молодых ученых "Проблемы недропользования" (Санкт-Петербург, 2017), XXXI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017» (Москва, 2017).

По теме диссертации опубликовано 15 работ, из них 7 в ведущих рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК РФ, а также 5 статей в научных журналах, рецензируемых в системе Web of Science и Scopus. Получен 1 патент РФ на изобретение «Способ подготовки тяжелой нефти к переработке».

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

1.1 Современное состояние запасов углеводородного сырья

По причине снижения запасов легкой нефти, нефтегазодобывающие компании всё большее внимание уделяют развитию методов разработки месторождений тяжелых нефтей и природных битумов (ТН и ПБ), а также их транспортировки и переработки, поскольку по некоторым оценкам запасы этих ресурсов уже превышают запасы обычной (легкой) нефти [1-11].

Мировые запасы ТН и ПБ оцениваются в количестве 750 млрд тонн. Наиболее крупными запасами обладают Канада (386 млрд тонн, из них 25 млрд тонн извлекаемые) и Венесуэла (335 млрд тонн, из них 70 млрд тонн извлекаемые), также значительные запасы имеют Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай. Отличительными особенностями такого типа нефтей являются значительная концентрация ароматических углеводородов, смол, асфальтенов, металлов, сернистых соединений, повышенная коксуемость, а также высокие значения плотности и вязкости, из чего следует высокая себестоимость добычи, невозможность транспортировки по существующим нефтепроводам и нерентабельность переработки по классическим схемам. Однако в тяжелых нефтях содержатся уникальные компоненты, такие как нафтенновые кислоты, сульфокислоты, простые и сложные эфиры, при извлечении которых рентабельность производства была бы выше, чем при традиционной переработке.

В работе [12] установлено, что наибольшая концентрация смол (более 30 мас. %) содержится в нефтях Китая (Бохайское месторождение), США (Новошотландское месторождение) и Колумбии (месторождение Баринас-Апуре).

На территории России находится 369 месторождений с высокосмолистыми нефтями (ВСН), относящиеся в основном к Западно-Сибирскому, Лено-Тунгусскому, Северо-Кавказскому и Тимано-Печорскому бассейнам (рисунок 1.1). Также существуют месторождения высоковязких нефтей на территории Сахалина, Республики Удмуртия, Краснодарского края и др. [12,13]. Геологические ресурсы по разным оценкам составляют от 30 до 75 млрд тонн.

На территории Западно-Сибирской и Волго-Уральской провинций сосредоточено более 70 % запасов тяжелых высокосмолистых нефтей России. Причем в Западно-Сибирской провинции разрабатывается примерно 25 % залежей с тяжелыми нефтями, а в Волго-Уральской – около 40 % [14]. Наиболее известными месторождениями с ТН указанных регионов являются Юнлорское, Восточно-Сургутское, Полуденное и Ивашкино-Мало-Сульчинское, Ново-Елховское, Степноозерское, Ульяновское, Гремихинское, Кулешовское, Радаевское, Нурлатское месторождения соответственно.

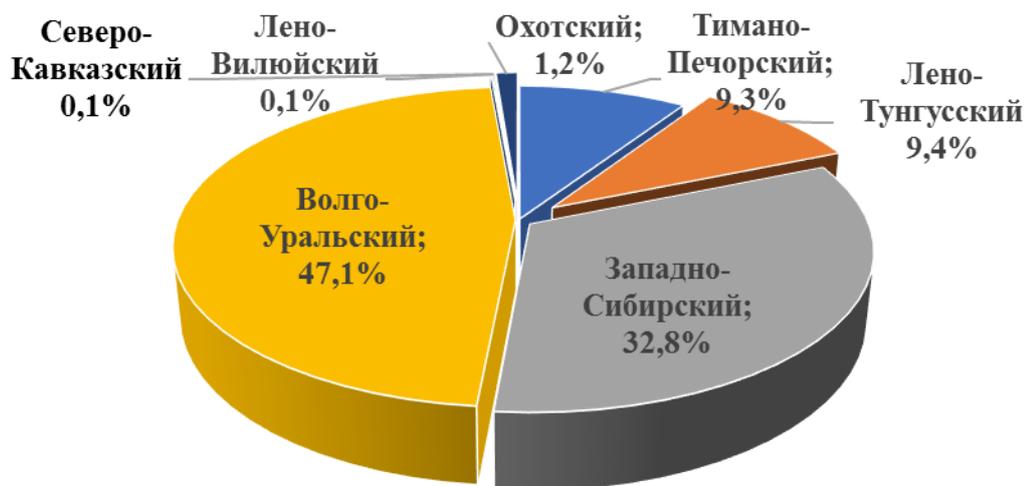


Рисунок 1.1 – Распределение запасов высокосмолистых нефтей по нефтегазовым бассейнам России

Третьей по величине запасов углеводородов является Тимано-Печорская провинция (ТПп), где расположено более 130 месторождений нефти и газа, из которых около 60 месторождений содержат тяжелую нефть, что составляет примерно 10 % общероссийских запасов ВСН, основные из которых сосредоточены в Тиманской, Хорейверской и Варандей-Адзвинской нефтегазовых областях (рисунок 1.2) [14-17]. Добыча тяжелой нефти в провинции несоизмерима с ее долей в запасах, и в настоящее время составляет 15% суммарной добычи нефти в регионе [14].

Изучением тяжелых высоковязких нефтей ТПп в различное время и с разных позиций занимались Андреев Г.И., Анищенко Л.А., Борисов А.В., Бушнев Д.А., Головкин А.К., Гольдберг И.С., Данилевский С.А., Желудев А.Н., Жузе Н.Г., Курбский Г.П., Кузьбожева З.М., Кирюхина Т.А., Косенкова Н.Н., Складорова З.П., Ступакова А.В., Соболев В.С., Трифачев Ю.М., Овчинников Э.Н. и другие.

Следует отметить значительное различие состава и свойств нефтей ТПп: концентрация серы, твердых парафинов, легких фракций, смол и асфальтенов

меняются в широких пределах. В ходе исследований было выявлено, что при увеличении парафинистости нефти уменьшается содержание смолисто-асфальтеновых компонентов и увеличивается содержание бензиновых фракций в нефтях [15]. Специфической особенностью ТПп является широкое распространение залежей, нефти которых практически представляют собой остаточную сумму высокопарафинистых нефтей и тяжелых газоконденсатов [18]. Отмечено [14], что нефти ТПп характеризуются наибольшими концентрациями никеля, парафинов и кокса.

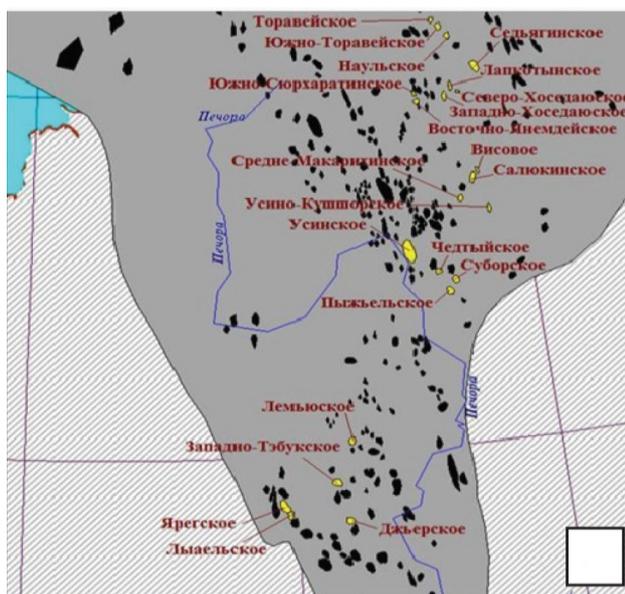


Рисунок 1.2 – Карта распространения тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции (черным обозначены месторождения нефти и газа; желтым – месторождения с тяжелыми нефтями) [14]

Высокосмолистые нефти ТПп по сравнению с ВСН других регионов являются самыми тяжелыми и вязкими, вязкость которых в 57 раз выше вязкости нефтей Западно-Сибирского бассейна и в 38 раз – волго-уральских нефтей. Также отличие состоит в меньшем содержании газа и фракции НК-350 °С, а также в сравнительно высоком содержании коксового остатка.

Содержание серы в нефтях Тимано-Печорского бассейна находится в пределах от 0,2 % до 4,0 %. Доля высокосернистых нефтей составляет около 75 % в целом по бассейну и достигает 98 % в Ненецком автономном округе [14].

По среднему содержанию смол наиболее смолистыми (выше 13%) являются нефти Ярегского, Сидоровского, Гансберговского, Южно-Торавейского, Лембьюского и Нибельского месторождений.

Также в работе [14] отмечается высокое содержание металлов (ванадий, никель) в нефтях ТПп: в среднем по бассейну концентрируется V – 0,0030-0,0490 %, Ni – 0,008-0,0445 %. Наибольшая концентрация ванадия приходится на нефти Тобойского, Усинского, Медынского, Варандейского, Ярегского, Лаптыкотынского, Мядсейского и Южно-Торавейского месторождений (147 – 490 г/т), а никеля на нефти Западно-Хоседаюского, Медынского и Мядсейского месторождения.

Анализ ресурсов ТН России показывает, что, несмотря на имеющиеся достижения в области добычи и переработки ТН и ПБ, комплексного освоения данной категории нефти еще не внедрено. Острая необходимость использования такого вида сырья определяет актуальность изучения его свойств с целью подбора методов оптимального использования данных ресурсов.

1.2 Классификация нефтей

Существует большое количество методов классификации нефти, которые определяются ее химическим составом, структурой, происхождением, свойствами самой нефти и ее дистиллятов. Например, в одной из классификаций [19] нефть по содержанию серы подразделяется на мало-, высоко-, особо высоко- и сернистую.

Авторы работы [20,21] предлагают оценивать качество нефти в соответствии с показателем К:

$$K = 0,04S + 0,00054C + 1,74\rho - 0,0087\Phi_{200} - 0,0056\Phi_{300} - 0,0049\Phi_{350}, \quad (1.1)$$

где S – содержание общей серы в нефти (%);

C – концентрация хлористых солей (мг/л), принимается равной 100 мг/л;

ρ – плотность нефти (г/см³);

Φ_{200} , Φ_{300} , Φ_{350} – содержание фракций при температуре до 200 °С, 300 °С и 350 °С соответственно (объемный %).

Если $K < 1$ – нефть относится к категории высокого качества, а при $K \geq 1$ – низкого качества.

Одной из важнейших характеристик нефти является её плотность. На практике чаще пользуются понятием «относительная плотность нефти», то есть отношение массы нефти к массе дистиллированной воды, взятой в том же объеме. Для определения плотности нефти пользуются специальным прибором – ареометром (нефтеденсиметром).

В 1987 году на XII Мировом нефтяном конгрессе (МНК) была принята общая классификация природного углеводородного сырья по плотности, которая имеет значительные различия со значениями плотности при температуре 15 °С, принятыми в России в соответствии с ГОСТ 51858 «Нефть. Общие технические условия» (таблица 1.1).

На основании документов Департамента энергетики США тяжелой нефтью считается нефть, у которой значения API находятся в пределах от 10° до 20°, а сверх-тяжелой при API ниже 10° [22]. API находится расчетным методом по формуле (1.2):

$$API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (1.2)$$

где ρ – относительная плотность нефти.

Как видно из таблицы 1.1 в России тяжелой считается нефть, которая по международным стандартам является средней.

Таблица 1.1 – Различие значений плотности в России и мире

Тип нефти	Значения плотности, принятой на МНК	Значения плотности API	Значения плотности по ГОСТ 51858 [95]
Особо легкая	-	-	<834,5 кг/м ³
Легкая	<870,3 кг/м ³	≥ 31 °API	834,6 – 854,4 кг/м ³
Средняя	870,3 – 920,2 кг/м ³	22 – 31 ° API	854,5 – 874,4 кг/м ³
Тяжелая	920,0 – 1000,0 кг/м ³	10 – 22 ° API	874,5 – 899,3 кг/м ³
Сверхтяжелая	>1000,0 кг/м ³ Вязкость<10000 мПа·с	<10 ° API Вязкость<10000 мПа·с	Битуминозная >899,3 кг/м ³
Природные битумы	>1000,0 кг/м ³ Вязкость>10000 мПа·с	<10 ° API Вязкость>10000 мПа·с	

Также одним из основных физических свойств нефти, имеющим большое значение при ее добыче, транспортировке и переработке нефти, является вязкость (свойство жидкости оказывать при движении сопротивление передвижению её частиц относительно друг друга). В зависимости от вязкости все жидкости можно разделить на маловязкие (подвижные), высоковязкие и сверхвязкие. Различают динамическую вязкость и кинематическую, которые связаны между собой значением плотности исследуемой жидкости [23]. Нефть считается высоковязкой,

если ее динамическая вязкость в пластовых условиях превышает 30 мПа·с, и сверхвязкой при значениях вязкости более 200 мПа·с.

Вязкость нефти зависит от температуры, давления и ее состава. При повышении температуры вязкость нефти уменьшается, а при повышении давления увеличивается. Наличие высокомолекулярных углеводородов повышает вязкость нефти, поэтому вязкость легких нефтей меньше, чем тяжелых. Как правило, высоковязкие нефти в среднем являются тяжелыми (880-950 кг/м³), сернистыми (1-3 мас. %), малопарафинистыми (>10 мас. %) и высокосмолистыми (>13 мас. %) со средним содержанием асфальтенов около 3- 10 мас. %.

Часто для быстрого определения свойств нефти используется коэффициент Ватсона (K), на основании которого можно определить тип углеводородов (таблица 1.2). Он определяется расчетным методом при известных значениях температуры кипения и относительной плотности:

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_b}}{\rho} \quad (1.3)$$

где T_b – средняя температура кипения, градусы Ранкина.

ρ – относительная плотность нефти, г/см³.

Таблица 1.2 – Взаимосвязь типа углеводородов и K фактора [24]

К фактор	Тип углеводородов
12,15 – 12,90	Парафиновый
11,50 – 12,10	Нафтено – парафиновый
11,00 – 11,45	Нафтеновый
10,50 – 10,90	Нафтено-ароматический
10,00 – 10,45	Ароматический

Различные системы классификации подразумевают возможность характеристики нефти на основании ее некоторых свойств в целом или отдельных фракций, но, как правило, свойства узких фракций не всегда коррелируют со свойствами самой нефти или же других дистиллятов. Зачастую экспериментальные данные нефти имеют значительные отклонения от данных, полученных экстраполированием свойств фракций. Таким образом, для обеспечения правильности расчета технологий добычи, транспортировки и переработки многокомпонентных углеводородных систем необходимо проведение

экспериментальных исследований с последующей тщательной обработкой результатов.

1.3 Химический состав нефтей

Физико-химические и структурно-механические свойства, а также химический состав нефти зависят от ее происхождения.

В соответствии с [25] нефтью является смесь углеводородов, находящаяся преимущественно в жидкой фазе и содержащая атомы серы, азота, кислорода, металлов и других элементов. По элементарному составу нефть состоит из двух основных элементов – углерода ($C \approx 83-87\%$) и водорода ($H \approx 10-14\%$). Концентрация гетеро- и металлоорганических соединений обычно не превышает 5%. Азот присутствует в нефтях в виде азотсодержащих органических соединений; кислород, преимущественно, в виде нафтеновых и жирных кислот, асфальтенов и смол, а сера - в виде органических соединений (сульфиды, меркаптаны и др.) и частично в свободном состоянии. Кроме этих соединений в нефти в очень небольших количествах содержатся хлор, йод, фосфор, мышьяк, калий, кальций, магний, ванадий др.

Нефть состоит преимущественно из 3 типов углеводородов:

1. Парафины (алифатические углеводороды) – органические соединения, молекулы которых состоят только из атомов углерода и водорода, образующих открытую (незамкнутую) углеродную цепь.
2. Циклоалканы (нафтены) – углеводороды, молекулы которых содержат один или несколько циклов неароматического характера.
3. Арены – углеводороды, содержащие одно или несколько бензольных колец.

Тяжелая нефть содержит большое количество высокомолекулярных полярных соединений, таких как смолы и асфальтены.

Парафиновые углеводороды (C_nH_{2n+2}), широко представлены во всех нефтях, особенно в ее легких и средних частях ($C_5 - C_{15}$). В зависимости от фракционного состава, температуры плавления и кристаллической структуры они разделяются на жидкие, твердые и микрокристаллические (церезины). Жидкими парафинами в основном являются n-алканы с числом атомов углерода в молекуле от C_9 до C_{24} , они выкипают в интервале температур от $180\text{ }^\circ\text{C}$ до $360-370\text{ }^\circ\text{C}$. К твердым парафинам относятся n-алканы с числом атомов углерода в молекуле от C_{20} до C_{40} ,

температура кипения которых находится в пределах 300-550 °С. Твердые парафины по температуре плавления подразделяются на низкоплавкие ($t_{пл}$ 28-45 °С), среднеплавкие ($t_{пл}$ 45-60 °С) и высокоплавкие ($t_{пл}$ выше 60 °С). В исследовании [26] показано, что содержание парафиновых углеводородов в нефтях уменьшается с увеличением их длины цепи, что объясняется генезисом нефтей. Микрокристаллические парафины (церезины), кипящие при температурах выше 450 °С, преобладают главным образом в остаточных нефтяных фракциях.

Полициклические конденсированные реже неконденсированные нафтены с общей формулой $C_nH_{2n+2-2Kц}$, (n – число атомов углерода, $Kц$ – число циклановых колец) присутствуют во всех фракциях. Их содержание обычно растет по мере повышения молекулярной массы фракций (от 25 до 75 мас. %), но в наиболее высококипящих фракциях оно падает за счет увеличения количества ароматических структур [27]. Наиболее устойчивыми структурами, преобладающими в нефти, являются пяти- и шестичленные циклы. Распределение циклоалканов по типам структур определяется составом нефтей и температурными пределами перегонки фракции. В работе [27] установлено, что моноциклические циклоалканы исчезают во фракциях 300-350 °С, бициклические содержатся во фракциях 160-500 °С, причем количество их заметно убывает после 400 °С. Трициклические находятся во фракциях выше 350-400 °С.

Арены (ароматические углеводороды) ($C_nH_{n+2-2Kл}$, $Kл$ – число ароматических колец) составляют в среднем 10-20 мас. % от общего состава нефти. Чаще всего этот класс углеводородов представлен в нефтях бензолом и его гомологами, а также производными би- и полициклических соединений.

Смолы – вязкие малоподвижные жидкости или аморфные твердые вещества от темно-коричневого до темно-бурого цвета [28], молекулярная масса которых в среднем составляет от 700 до 1000 а.е.м. Углеродный скелет молекул смол – полициклическая система, состоящая преимущественно из конденсированных ароматических колец с алифатическими боковыми цепями [29,30]. Большая часть молекул смол бифрагментарна, причем каждый фрагмент содержит по два ароматических цикла [31].

Характерным отличием смол является обязательное наличие гетероатомов в молекуле, таких как азот ($\approx 0,5$ %), кислород ($\approx 1,2$ %), сера ($\approx 5,3$ %). В сырых

нефтях и прямогонных остаточных фракциях азотистые соединения представлены преимущественно производными пиридина [32,33], тогда как в высокомолекулярных нефтепродуктах самыми распространенными классами оснований являются первичные и вторичные ароматические амины (анилины) [34,35]. Атомы серы и азота входят обязательно в циклическую ароматическую структурную единицу типа тиофена, пиррола или пиридина, причем часть ароматических циклов молекул – гетероароматические. Сера входит преимущественно в состав циклической части молекулы [36-39].

Благодаря кислородсодержащим группам смолы очень склонны к ассоциации, чем, вероятно, объясняется их самопроизвольный переход в асфальтены. По содержанию углерода (79–87 мас. %) смолы близки к асфальтенам, но богаче их водородом на 1–2 мас. % [36,40,41].

Многие ученые считают, что смолы являются промежуточной стадией между маслами и асфальтенами [38,42–44], но по сравнению с асфальтенами они менее полярны и более растворимы в нефтяных углеводородах.

Асфальтены – это наиболее сложные компоненты, представляющие собой смесь углеводородных и неуглеводородных высокомолекулярных соединений нефти. Они являются основными компонентами тяжелых нефтей, чья структура и свойства прямо пропорционально влияют на свойства и состав нефти. Следует отметить, что именно они являются прекурсорами образования различных осадков и кокса. Считается, что асфальтены являются продуктом уплотнения циклических соединений, вплоть до создания плоской пространственной структуры [6,22,24,26,2].

Различают 2 вида структуры асфальтенов [45,46]: континент, состоящий из более чем 7 ароматических колец и архипелаг, представляющий собой взаимодействие ароматических компонентов, алкановых цепочек и других структур (рисунок 1.3).

С целью осаждения асфальтенов из нефтей и остаточных нефтепродуктов используются низкокипящие n-алканы (n-пентан, n-гексан, n-гептан) или их смеси (петролейный эфир), которые, как принято считать, не оказывают существенного влияния на их свойства [6,22,46]. В литературных источниках приводятся широкий диапазон значений молекулярной массы асфальтенов (от 2000 до 140000 а.е.м.), что можно объяснить склонностью асфальтенов к ассоциации при различных

термобарических условиях [45,47]. Как правило, они содержат от 7 до 21 гетероатомов в молекуле [48,49].

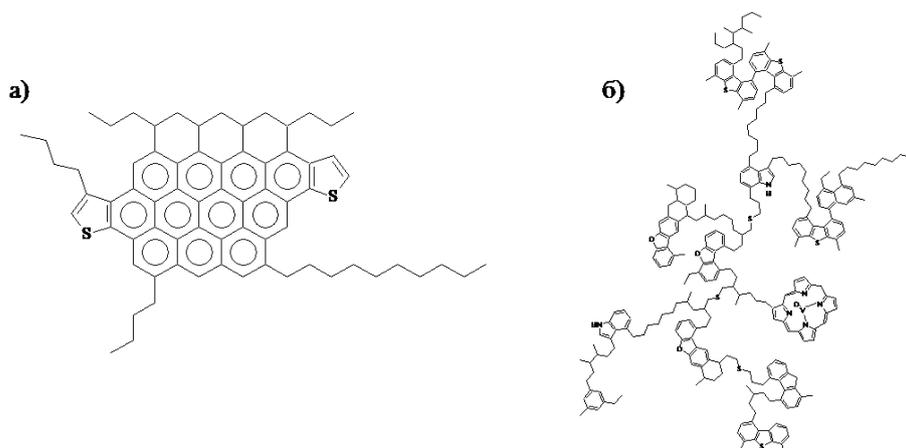


Рисунок 1.3 Типы структур асфальтенов: а) континент, б) архипелаг

Считается, что асфальтены – это сложные полиароматические соединения с температурой кипения выше 500 °С, содержащие ароматические кольца с присоединенными алкильными цепями, содержащими до 30 атомов углерода; серу в бензотиофеновых кольцах, а также пирольный и пиридиновый азот; кетоны, фенолы, карбоновые кислоты; никель и ванадий в комплексах с пиррольными атомами азота в порфириновых кольцах [22,46,48]. Основными отличиями асфальтенов от смол являются их большая молекулярная масса, большее содержание гетероатомов, а также меньшая разветвленность.

В работах [38,45,50] сделано предположение, что основными реакциями, ведущими к образованию асфальтенов (в условиях перегонки нефти), являются реакции фрагментации многоблочных молекул. Сущность этих реакций состоит в гомолитическом разрыве мостиковых связей C–S, C–O, C–C между структурными единицами, сопровождающиеся развитием реакций перераспределения водорода, диспропорционирования и рекомбинации радикалов. При этом, продукты, содержащие в молекулах преимущественно моно-, би-, и трициклоароматические ядра и развитые насыщенные фрагменты, образуют мальтеновую фракцию остатка (многокомпонентные высококипящие углеводородные системы, растворимые в низкокипящих предельных углеводородах), а продукты, содержащие в молекулах достаточно слабо экранированные полиареновые ядра, в основном трициклические и более крупные, организуются в слоистые частицы.

В исследовании [40] определено, что основой молекулярной структуры асфальтенов являются полициклические ароматические системы, которые состоят

из 3–7 колец, на периферии которых размещены короткие алкильные заместители, а в работе [41] на основании рентгеноструктурного анализа сделано предположение, что структурные фрагменты молекулы асфальтенов размещены не во взаимно параллельных плоскостях, а в общем для них одном слое. Содержание гетероатомов в асфальтенах зависит от природы нефти и колеблется в широких пределах, по содержанию их можно расположить в ряд S>O>N>Me (V, Fe, Ca, Al, Ni, Si, Cr, Mo, Hg, Zn, K и др.) [33,46,50].

Существуют различные методики, позволяющие расчетным методом определить плотность асфальтенов [51]:

1. По плотности раствора асфальтенов с толуолом с известной концентрацией растворенного вещества.
2. По известной молекулярной массе асфальтенов. Также используя данную методику можно определить их молярный объем.
3. По известным значениям молекулярной массы, числа атомов углерода в молекуле и ароматичности исследуемого вещества.
4. По известным значениям концентрации асфальтенов в нефти и плотности исходной нефти и деасфальтизата нефти:

$$\rho_a = \frac{\omega_a}{\frac{1}{\rho_n} - \frac{1 - \omega_a}{\rho_m}} \quad (1.4)$$

где ρ_a – плотность асфальтенов, кг/м³;

ω_a – весовая фракция асфальтенов;

ρ_n – плотность нефти, кг/м³;

ρ_m – плотность мальтенов, кг/м³.

Таким образом, изучение состава нефтей является необходимым с точки зрения его влияния на свойства НДС.

1.4 Влияние компонентов нефтяных дисперсных систем на их низкотемпературные свойства

По причине того, что нефть является многокомпонентной дисперсной системой, актуальным становится вопрос исследования закономерностей влияния содержащихся в ней природных поверхностно-активных веществ (ПАВ) (твердые

парафины, смолы, асфальтены) на температуру насыщения нефти и углеводородных модельных систем парафином, а также форму и дисперсность образующихся кристаллов [52].

Одна из первых зависимостей была установлена Фокеевым В.М., согласно которой температура насыщения парафином снижается при увеличении содержания смол и асфальтенов в углеводородных системах [53]. Позднее Рагулиным В.А. были получены похожие результаты на модельных системах бензол-парафин-асфальтены [54].

В работе [55] выявлено положительное влияние смол, которые затрудняют процесс кристаллообразования твердых углеводородов, способствуя образованию мелкокристаллической структуры парафинов.

При исследовании процесса кристаллизации парафина в НДС, содержащих асфальто-смолистые вещества (АСВ) и без них, Мазепа Б.А. установил значительную агрегацию твердых углеводородов в системах, не содержащих природных ПАВ. То есть растворенные АСВ проявляют пептизирующие свойства, которые заключаются в адсорбционном ингибировании роста кристаллов парафина [56,57].

В работе [58] при исследовании 10%-ного раствора парафина $C_{27}H_{56}$ в керосине было выявлено содержание $7 \cdot 10^5$ кристаллов в 1 см^3 . При добавлении 0,1 % АСВ количество кристаллов увеличилось до $1 \cdot 10^6/\text{см}^3$.

В исследованиях [59] выявлено, что в присутствии смол твердые углеводороды кристаллизуются в дендритной (агрегатной) форме, которая характеризуется выделением из раствора нестроенных монокристаллов, образовавшихся на многих центрах. Повышение содержания смол в системе способствует замедлению роста кристаллов, а также деформации их поверхности и возникновению на них новых центров кристаллизации.

Асфальтены в дисперсном состоянии могут играть роль первичных центров кристаллизации твердых парафинов, а в коллоидном – предотвращают агрегацию и выпадение парафиновых кристаллов [57].

Таким образом, степень влияния АСВ на структурообразование в НДС зависит не только от их концентрации в системе, но и от физико-химических свойств самих АСВ в результате чего преобладание одних компонентов

обуславливает либо их адсорбцию на образующихся кристаллах, либо совместную кристаллизацию с твердыми углеводородами.

1.5 Структурообразование в нефтяных дисперсных системах

Структурообразование в НДС может осуществляться в пластовых условиях или образовываться в технологических процессах добычи, транспортировки и переработки нефти [60-63]. Одним из осложняющих факторов при работе с НДС является образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), которое приводит к снижению нефтеотдачи за счет закупоривания пор пласта и снижению его фильтрационных характеристик, уменьшению проходного сечения НКТ (насосно-компрессорных труб), а следовательно к снижению количества добываемой нефти; при транспортировке нефти АСПО приводит к забивке трубопроводов и резервуаров, а при переработке – к отложениям на теплопередающих поверхностях и на катализаторах, что таким образом повышает расход электроэнергии и степень износа оборудования [64,65-68]. Так, при толщине отложений 1 см, перепад давления в нефтесборном коллекторе увеличивается от 0,3 до 1 МПа в зависимости от его длины.

Под АСПО понимают высокодисперсные суспензии кристаллов твердых парафинов и асфальтенов в маслах и смолах. Как правило, концентрация парафинов находится в диапазоне 20–70 мас. %, а АСВ – 20–40 мас. %, остальное – масла, вода и механические примеси [69].

Основными параметрами, определяющими процесс формирования АСПО являются такие факторы как состав нефти и соотношение в ней высокомолекулярных компонентов, снижение давления и температуры, шероховатость стенок металлических труб, скорость движения флюида, а также наличие механических примесей, которые могут играть роль дополнительных центров кристаллизации. В целом большинство ученых подтверждают, что основное влияние на образование АСПО имеет химический состав нефти, который определяет ее поведения при различных условиях добычи и транспортировки [52,65,70-77].

Значительное содержание в нефти твердых углеводородов и высокомолекулярных соединений обуславливает наличие температуры начала кристаллизации (ликвидуса) при изменении термодинамического состояния

дисперсной системы, которые зависят от концентрации твердых парафинов, смол и асфальтенов, а также их соотношения между собой [78-80]. Чем выше в составе НДС содержание твердых парафинов с высокой температурой плавления, тем интенсивнее протекает формирование отложений [81]. Однако, присутствие в нефти небольших количеств АСВ препятствует образованию пространственной кристаллической сетки за счет ослабления силы коагуляционного сцепления [78,80,82]. Увеличение содержания АСВ приводит к монотонному росту количества АСПО, обусловленное адсорбцией полярных асфальтенов и смол на ребрах кристаллов парафина при понижении температур ниже температуры ликвидуса НДС. При срастании крупных объемных ассоциатов происходит обволакивание АСВ высококипящими парафинами с образованием гетерокомплексов АСПО [83].

Для борьбы с АСПО, образовавшимся на стенках скважинного и наземного оборудования применяются механические, тепловые, химические, физические, микробиологические и комбинированные методы предупреждения и удаления отложений. Следует отметить, что ни один из методов ни является универсальным, а определяется конкретными условиями месторождения. Также зачастую существующие технологии борьбы с АСПО недостаточно полно отвечают современным требованиям. Применение механических очистных устройств не всегда рационально ввиду технологических особенностей оборудования, промывка горячей нефтью или водой нередко приводит к значительным потерям добычи, а применение растворителей АСПО не всегда оправдано экономически, а также связано с риском ввиду их горючести.

Таким образом, учитывая, что нефть является многокомпонентной термодинамически и агрегативно неустойчивой НДС, в которой при изменении условий возрастают процессы ассоциации компонентов за счет усиления между ними межмолекулярных связей, становится важным подробное исследование структурообразования в НДС в широком диапазоне температур и скоростей сдвига, что позволит определить оптимальные условия добычи и транспортировки НДС различной природы.

1.6 Реологические модели нефтяных дисперсных систем

Как было указано ранее, одной из главных проблем современной нефтяной промышленности является повышение доли высоковязких НДС, содержащих значительное количество нерастворимых компонентов (асфальтенов). Для правильного выбора технологических режимов добычи, транспортировки и переработки нефти необходимо знание не только физико-химических свойств исследуемой жидкости, но и ее структурно-механических свойств, что, таким образом, делает актуальным проведение предварительных испытаний по определению реологических свойств НДС.

Дисперсные системы применяются практически во всех областях современности (смазочные материалы, краски, абразивы, косметическая, фармацевтическая, пищевая продукция и др.). Исследование и контроль реологических характеристик таких систем является необходимым, поскольку многие свойства (например, структурообразование) могут иметь как положительное, так и отрицательное влияние на производство и применение таких материалов.

Изучение дисперсных систем представляет интерес как с практической стороны (подбор оптимальных технологических режимов), так и фундаментальной по причине отсутствия «универсальных» уравнений и методик исследования структурно-механических свойств таких систем по причине значительного различия природы их состава.

Одним из методов исследования является определение неньютоновских НДС при различных температурах и скоростях сдвига, существование предела текучести, а также наличие тиксотропных свойств НДС [64].

Для определения реологических характеристик НДС не существует общепринятых методик или приборов, но наиболее распространенным является использование капиллярных и ротационных приборов, которые можно рассматривать как взаимодополняющие друг друга ввиду того, что ротационный метод позволяет получить надежные данные при малых напряжениях сдвига, а капиллярный – в области больших напряжений [64].

Сущность капиллярной реометрии состоит в установлении зависимости между расходом жидкости, протекающей через капилляр, и перепадом давления на концах капилляра, вызывающим течение образца жидкости.

Метод ротационной реометрии основан на определении связи между крутящим моментом и угловой частотой вращения одной из измерительных поверхностей. Этот метод позволяет исследовать не только реологические свойства НДС в переходных режимах деформирования при постоянном напряжении или скорости деформации, а также тиксотропные характеристики НДС, обусловленные структурными превращениями.

В работе [84] представлена общая схема различных типов дисперсий и их реологическое поведение, обусловленное типом дисперсной фазы (рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Типы дисперсий

Наиболее исследованными являются инертные сферические частицы, т.е. не взаимодействующие между собой. При низких концентрациях дисперсной фазы ($\phi \ll 1$ - объемная доля дисперсной фазы) значения вязкости подчиняются уравнению Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (1.5)$$

При увеличении концентрации дисперсной фазы зависимость отклоняется от линейного уравнения (1.5), что связано с влиянием потоков, обтекающие частицы.

Для описания концентрированных дисперсий используют различные экспоненциальные и степенные законы.

При рассмотрении несферических суспензий или суспензий со взаимодействующими частицами возникают такие свойства как неньютоновское течение, предел текучести, тиксотропное поведение, а также появляется зависимость вязкости от формы и распределения частиц по размерам.

Жидкость, свойства которой подчиняются закону Ньютона и описываются уравнением (1.6), называют ньютоновской жидкостью:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.6),$$

где τ – сдвиговое напряжение, Па;

$\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, 1/с;

η – динамическая вязкость, Па·с.

Скорость сдвига (скорость деформации) определяет перепад (градиент) скоростей движения элементарных слоев жидкости в кольцевом зазоре. Она зависит от геометрических размеров цилиндрической системы и пропорциональна скорости вращения цилиндра.

Зависимость между скоростью сдвига и напряжением сдвига (кривая течения) для ньютоновских жидкостей представляет собой проходящую через начало координат прямую линию и не зависит от динамических и кинематических характеристик движения. Большое содержание парафинов, смол и асфальтенов в перекачиваемых нефтях, в особенности при температуре перекачки близкой к температуре застывания, изменяет характер кривой течения и переводит транспортируемую нефть в разряд неньютоновских жидкостей. Если из НДС удалить смолы и асфальтены, то вязкость и температура застывания оставшейся части резко снижаются. То есть, можно предположить, что высокомолекулярные компоненты при низких температурах образуют структуру, прочность которой определяется напряжением сдвига. Выделяют несколько типов неньютоновских жидкостей (рисунок 1.5) [60,84-87].

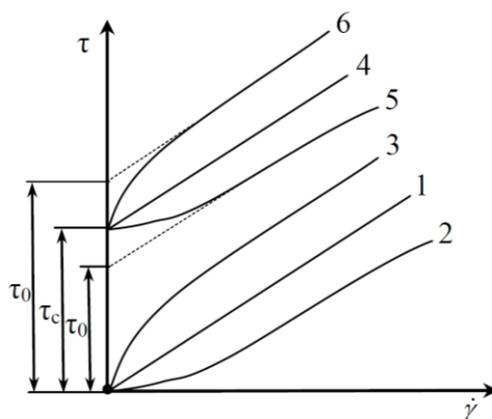


Рисунок 1.5 – Реологические кривые течения жидкостей: 1-ньютоновская, 2-дилатантная, 3-бингамовская (линейно-вязкопластичная), 4-6-степенная (нелинейно-вязкопластичная)

Одной из наиболее общепринятой классификаций жидкостей по реологическим свойствам является классификация Доджа [60]:

1. Реологически стационарные жидкости, у которых скорость сдвига пропорциональна приложенным касательным напряжениям. Они подразделяются на вязкопластичные и аномально-вязкие жидкости. Поведение описывается уравнением типа:

$$\gamma = \frac{dU}{dr} = f(\tau) \quad (1.7)$$

где γ – скорость сдвига,

τ – напряжение сдвига.

2. Реологически нестационарные жидкости, у которых скорость сдвига зависит от величины приложенного касательного напряжения и от длительности его использования (предыстории). Поведение описывается уравнением типа:

$$\gamma = \frac{dU}{dr} = f(\tau, t) \quad (1.8)$$

где t – время.

3. Жидкости, реологическая модель которых объединяет законы Гука и Ньютона. Вид уравнения выглядит следующим образом:

$$\gamma = \frac{dU}{dr} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\tau}{G} \quad (1.9)$$

где G – модуль сдвига.

Следует отметить, что большинство НДС относятся к первой или второй группам.

Одной из важных характеристик *вязкопластичных тел* является статическое напряжение сдвига τ_c , то есть величина касательного напряжения, необходимого для выведения тела из состояния равновесия и начала движения. Также такие жидкости имеют название бингамовских жидкостей, поскольку подчиняются зависимости Бингама:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dU}{dr} + \tau_c \quad (1.10)$$

где τ_c – статическое напряжение сдвига.

Различают динамическое τ_0 и статическое τ_c напряжения сдвига и, как правило, динамическое напряжение сдвига больше статического (кривая 6,

рисунок 1.4), что обусловлено физико-химическими свойствами НДС, а также особенностями их структурообразования и составом. Как правило, причиной возникновения предела текучести является изменение микроструктуры дисперсной системы под действием силовой нагрузки.

Аномально-вязкие жидкости имеют характерное отличие, заключающееся в нелинейности кривой течения, проходящей через начало координат. Для данных жидкостей зависимость между касательным напряжением и скоростью сдвига описывается уравнением Оствальда – Де Валлея:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n = k \cdot \left(\frac{dU}{dr} \right)^n \quad (1.11)$$

где k – коэффициент, зависящий от природы жидкости;

$n = \text{const}$ – коэффициент зависимости от внешних факторов (скорость сдвига, время воздействия).

Если $n < 1$ (кривая 3, рисунок 1.4), то жидкость считается псевдопластичной, а при $n > 1$ – дилатантной (кривая 2, рисунок 1.4). Эти жидкости характеризуются возрастанием кажущейся (эффективной) вязкости при повышении скорости сдвига.

Если $n = 1$, то жидкость считается ньютоновской; тогда уравнение (1.11) имеет вид уравнения Ньютона.

Жидкости, для которых напряжение сдвига и эффективная вязкость уменьшаются при постоянной скорости вращения ротационного вискозиметра в течение некоторого времени, называются тиксотропными. Как правило, тиксотропией обладают структурированные системы, энергия взаимодействия частиц в которых в состоянии покоя значительно превышает энергию броуновского движения. При механическом воздействии такие структуры легко разрушаются.

Несмотря на значительное количество исследований тиксотропных свойств НДС, единой методики для ее количественной оценки пока не существует. Обычно ее оценивают как площадь «петли гистерезиса», полученной в результате динамических испытаниях образца при заданной температуре при плавном увеличении скорости сдвига до некоторого значения с последующим плавным уменьшением до нуля. Чем больше площадь, заключенная между полученными кривыми, тем в большей степени исследуемая НДС обладает тиксотропией. Причем при повышении температуры тиксотропные свойства НДС значительно снижаются (рисунок 1.6) [88].

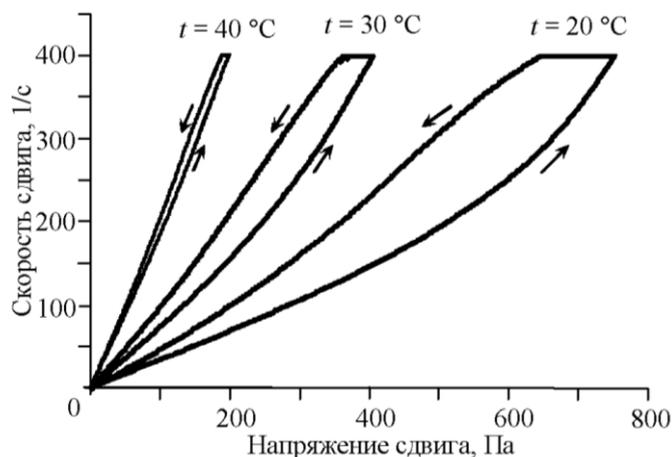


Рисунок 1.6 – Петля гистерезиса образца тяжелой нефти при различных температурах [88]

Таким образом, с помощью измерения структурно-механических свойств НДС можно определить тип и характер их течения в реальных условиях.

1.7 Оценка квазитермодинамических характеристик активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем

В связи с различными трудностями, обусловленными структурообразованием в НДС при их добыче, транспортировке и переработке, актуальным становится изучение факторов, влияющих на течение нефтяных компонентов и их смесей, которые важны не только для создания научных основ добычи, транспортировки и переработки НДС, но и может дать ценную информацию о природе и скоростях перераспределения конформаций макромолекул, а также о их взаимном расположении, то есть о структуре НДС.

Метод исследования структуры НДС через изменение реологических характеристик имеет высокое значение по причине наличия наименьших затруднений при их измерении [89].

Согласно теории Эйринга течение жидкостей осуществляется перескоком отдельных молекул в соседнее место, если оно свободно. Перескоки осуществляются в жидкости непрерывно, а при отсутствии течения – под действием флуктуации тепловой энергии. Наличие напряжения сдвига в жидкости при ее течении делает более вероятными перескоки молекул в направлении действующего напряжения. Вероятность перескоков тем выше, чем больше запас тепловой энергии в системе (выше температура) и слабее межмолекулярные взаимодействия [90,91].

Закономерности, определяющие вероятность перескока, определяют и закономерности вязкости. Частота перескока молекул является обратной функцией времени релаксации:

$$J = \frac{1}{\tau} \quad (1.12)$$

где $\tau = \tau_0 e^{E_a/RT}$ - время релаксации (формула Френкеля), с; (1.13)

τ_0 – время релаксации идеального газа, с.

Для оценки структурных превращений и межмолекулярного взаимодействия в дисперсных системах чаще пользуются свободной энергией, энтальпией и энтропией активации вязкого течения. При исследовании структурно-механических свойств НДС приложенное напряжение сдвига может вызвать разрушение структуры и переориентацию макромолекул, составляющих НДС, что сопровождается изменением их конформаций. Эти процессы должны по-разному сказываться на величинах энтальпии (прочность структуры) и энтропии (степень упорядоченности) активации вязкого течения.

В работах [91,92] приводятся данные о нахождении термодинамических характеристик вязкого течения НДС на основании уравнений Аррениуса, Френкеля и теории Эйринга.

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{E_a/RT} \quad (1.14)$$

где η - динамическая вязкость, Па·с;

η_0 – предэкспонента динамической вязкости, Па·с;

E_a – энергия активации вязкого течения, Дж/моль.

R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/моль·К;

T – температура, К.

Энергия активации вязкого течения равна работе, которую необходимо затратить для перемещения частиц жидкости. Она связана с энергией межмолекулярного взаимодействия и, как правило, определяется как угол наклона кривой на графике зависимости логарифма динамической вязкости от обратной температуры в соответствии с логарифмическим видом уравнения (1.14):

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{RT} \quad (1.15)$$

Свободная энергия активации вязкого течения имеет вид:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (1.16)$$

где ΔS – энтропия активации вязкого течения, Дж/моль·К.

Энтропию можно определить как [92-95]:

$$\Delta S^\ddagger = (\ln\sigma_0 - \ln\eta_0)R \quad (1.17)$$

где $\sigma_0 = T(6,6 - 2,25 \cdot \lg M) \cdot 10^{-8}$ – вязкость вещества в состоянии газа, Па·с; (1.18)

M – средняя молекулярная масса вещества.

Энергия активации определяется по формуле (1.19):

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (1.19)$$

Следовательно, энтальпия активации выражается как:

$$\Delta H^\ddagger = E_a + RT \quad (1.20)$$

Для многих процессов энергия активации значительно больше RT ($E_a \approx 50$ - 200 кДж/моль, при 298 К $RT = 2,5$ кДж/моль), поэтому величиной RT в практических расчетах пренебрегают и заменяют энтальпию энергией активации, определенной из уравнения Аррениуса [96].

Также на основании значений энергии активации можно оценить межмолекулярные взаимодействия в НДС ближнего и дальнего порядка. Считается, что сильные взаимодействия между столкнувшимися молекулами проявляются на близких расстояниях (менее $0,3$ нм) и характеризуются энергией активации более 100 кДж/моль. При таком взаимодействии происходит орбитальное взаимоперемешивание зарядов и создание нового орбитального состояния в системе атомов и молекул [97]. Энергия активации средних взаимодействий составляет $40 - 100$ кДж/моль, которые проявляются между молекулами на расстоянии $0,3 - 0,7$ нм. Они характеризуются малой долей переноса плотности вероятности распределения заряда электрона с одной молекулы на другую. Слабые взаимодействия проявляются на расстоянии более $0,7$ нм, а энергия их активации составляет менее 40 кДж/моль [97,98].

Для более полного понимания процессов структурообразования в НДС при изменении температуры и скорости сдвига в данной работе показатели энтальпии и энергии активации рассматриваются как отдельные параметры.

На основании значений энтропии активации вязкого течения можно оценить отношение числа состояний активированного комплекса W^\ddagger к числу состояний до активации W по уравнению:

$$\exp(\Delta S^\ddagger/R) = W^\ddagger/W \quad (1.21)$$

Таким образом, проведение экспериментальных исследований реологических свойств НДС позволяет определить термодинамические характеристики вязкого течения, которые в свою очередь дают возможность судить о межмолекулярном взаимодействии компонентов, входящих в состав системы.

1.8 Химический состав и структурно-механические свойства нефтей Тимано-Печорской провинции

Имеется значительное количество исследований физико-химических свойств и химического состава нефтей ТПп, целью которых было определение структуры и свойств высокомолекулярных соединений (масла, смолы и асфальтены) [99-106]. Установлено, что показатели свойств нефтей ТПп имеют широкий диапазон (таблица 1.3): плотность от 822 до 975 кг/м³, содержание серы от 0,3 до 2,0 мас. %, смол и парафинов от 5 до 60 мас. %, а асфальтенов от 2 до 9 мас. %. С помощью новых инструментальных аналитических методов, основанных на радиоспектрометрических и масс-спектрометрических данных в работах [99, 107] были определены структурные параметры молекул смол и асфальтенов некоторых месторождений ТПп.

Таблица 1.3 – Физико-химические характеристики нефтей ТПп [99,107]

Параметр	Усинская	З.-Тэбукская	Ярегская	Харьягинская
Глубина залегания, м	1409	1369	< 200	3450
Плотность при 20°C, г/см ³	931,9	954,0	942,5	839,8
Вязкость при 20°C, мм ² /с	4830	7345	-	-
Температура застывания, °C	-20	-14	-	-
Средняя молекулярная масса	320	335	440	302

Продолжение таблицы 1.3

Параметр	Усинская	З.-Тэбукская	Ярегская	Харьгинская
Групповой состав, мас. %				
Масла	80,4	74,9	76,6	96,3
Парафины	-	-	0,0	10,6
СМОЛЫ	12,6	20,1	22,8	3,7
Асфальтены	7,0	5,0	0,6	0,0
Элементный состав, мас. %				
C	84,70	85,93	86,33	85,95
H	11,65	11,26	12,66	13,54
N	0,72	0,37	0,02	0,17
S	1,88	0,99	1,04	0,11
O	1,05	1,45	0,17	0,23
Среднее число атомов в молекуле				
C	22,3	23,8	24,0	21,3
C _a	3,5	4,0	3,0	2,7
C _n	10,5	13,9	9,1	6,7
C _p	8,3	5,9	11,9	11,9
C _α	2,0	2,6	1,8	0,5
C _γ	3,3	3,6	3,8	3,0
H	38,3	41,4	41,4	39,7
N	0,12	0,05	0,02	0,01
S	0,15	0,10	0,11	0,09
O	0,08	0,07	0,02	0,02
$Z = 2C - H$	6,3	6,2	6,6	2,9
$Z/C \cdot 100$	28,3	26,1	27,5	13,6
Фракция атомов углерода				
f _a	15,8	16,6	12,4	12,7
f _n	47,2	58,2	38,0	31,5
f _p	37,0	25,2	49,6	53,8
f _p /f _n	0,78	0,43	1,31	1,77
Состав колец				
K _t	3,19	4,02	2,68	1,61
K _a	0,70	0,66	0,53	0,45
K _n	2,49	3,36	2,15	1,16
Тип углеводородов	Нафтено-метановый	Нафтеновый	Метано-нафтеновый	Метано-нафтеновый

где C_a , C_n , C_p – число атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах.

C_α – количество атомов С, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах C_γ .

f_a , f_n , f_p – фракция атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах.

K_t , K_a , K_n – общее число колец и число ароматических и нафтеновых колец в средней молекуле.

m_a – число ароматических блоков в средней молекуле.

σ_a – угол замещения внешнего атома углерода в ароматическом кольце.

Авторы [99,107] характеризуют нефти Усинского и Западно-Тебукского месторождений как тяжелые, высоковязкие нефти с низким содержанием парафинов и высокой концентрацией серы и высокомолекулярных компонентов (смолы, асфальтены). Обнаружено, что они имеют схожий элементный состав: С – 84,5-85,4 мас. %; Н – 11-12 мас. %; N – 0,5-0,8 мас. %; S – 1,9-2,1 мас. %; O – 0,4-1,0 мас. %. Во фракциях этих нефтей преобладают нафтеновые углеводороды над алифатическими.

Выявлено, что высокомолекулярные компоненты Западно-Тебукской нефти преимущественно состоят из трехблочных молекул. Алканы встречаются реже, чем ароматические соединения. Половина нафтенов этой нефти представлена моноцикланами и реже бицикланами. Среди моноаренов наиболее широко представлены алкилбензол (40 – 51 %), бензодинамициклан (34 – 37 %), меньшую концентрацию имеют моноарены с большим количеством нафтеновых колец в молекуле.

Усинская нефть характеризуется низким содержанием ароматических структур, а молекула углеводорода состоит из 21-25 атомов углерода и только 3-4 из них входят в ароматическое кольцо. Структуру усинской нефти формируют нафтеновые кольца, содержащие в среднем 44 % атомов углерода, а около 40 % образуют алкильные группы. Содержание атомов углерода в нафтеновых и парафиновых структурах находится в широком диапазоне значений (от 38 до 65 и от 19 до 46 % соответственно). Установлено, что ароматические кольца

локализованы на ребрах гибридных нафтено-ароматических структур молекулы. Алифатические фрагменты молекулы углеводорода в среднем имеют 8 – 12 атомов углерода.

Нефть Ярегского месторождения характеризуется как сернистая (более 1 мас. %), а Харьягинского – малосернистая (0,1 мас. %). По мнению авторов содержание смол в нефтях коррелирует с содержанием серы. Ярегская нефть богата смоло-асфальтовыми образованиями (более 20 мас. %), а харьягинская имеет малую концентрацию указанных компонентов (3,7 мас. %). Нафтены ярегской нефти наиболее насыщены бицикланами ($K_n = 1,8-2,2$).

Петров А.А в работе [108] при определении свойств некоторых нефтей ТПп указывает, что ярегская нефть относится к категории Б2, а западно-тебукская и усинская к А1.

Нефти типа Б2 имеют нафтеновое основание, среди насыщенных углеводородов преобладают циклоалканы (60 – 75 %), а среди циклоалканов – моно-, би- и трициклические углеводороды. Алканы представлены в основном разветвленными структурами и их содержание незначительно (5 – 30 %). Характерным для нефтей этого типа является отсутствие монометилзамещенных алканов.

Нефти типа А1 относятся к нефтям парафинового и нафтено-парафинового основания. Как правило, они содержат незначительное количество смол и имеют высокое содержание бензиновых фракций. Характерна высокая концентрация нормальных алканов (около 20 %), а содержание изопреноидных алканов находится в пределах от 0,05 до 6 %. Концентрация циклоалканов меньше концентрации алканов и они в основном представлены моно- и бициклическими соединениями.

Интересно отметить, что авторы [99,108] сравнивают нефти Усинского и Западно-Тебукского месторождений, делая вывод о схожести их свойств и состава лишь с той разницей, что в работе [99] обе нефти относятся к категории тяжелых высокосмолистых, а в [109] к легким парафинистым нефтям.

В работе [109] приводятся показатели ярегской нефти: плотность 0,9-0,94 г/см³, динамическая вязкость – до 16 Па·с. По оценке профессора Чернова А.А. [110] ярегская нефть принадлежит к нафтеноароматическому типу с низким для тяжелых нефтей содержанием серы – от 0,84 до 1,17 %. В дистиллятной части

преобладают нафтеновые и ароматические углеводороды. Содержание асфальтосмолистых веществ достигает 20 %, а твердого парафина ниже 1 %.

Исследованием реологических характеристик нефтей ТПп занимались Цхадая Н.Д., Некучаев В.О., Крапивский Е.И., Рогачев М.К., Петухов А.В., Никитин М.Н., Козачок М.В. и др.

В работе [111] исследуется изменение реологических характеристик высокопарафинистой нефти Харьягинского месторождения с помощью комплексной ультразвуковой и магнитной обработки. Указано, что харьягинская нефть представляет собой типичную неньютоновскую жидкость и обладает вязкопластическими свойствами характеризуемыми начальным напряжением сдвига (рисунок 1.7), которое имеет значение 0,6 Па при температуре 20 °С. Вязкопластичные свойства данной нефти исчезают при достижении температуры 35 °С.

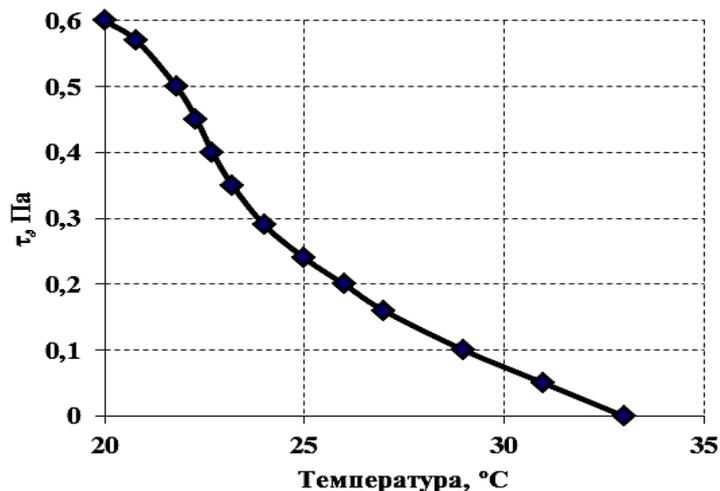


Рисунок 1.7 – Зависимость начального напряжения сдвига τ_0 Харьягинской нефти от температуры [111]

В работе [112] исследованы зависимости вязкости смеси высокопарафинистой усинской нефти и высоковязкой ярегской нефти от концентрации тяжелой нефти. Показано, что при концентрациях ярегской нефти менее 20 % вязкость смеси хорошо подчиняется правилу аддитивности двойного логарифма вязкости для смешиваемых нефтей. Наибольшие отклонения от правила аддитивности наблюдаются в районе концентраций смешиваемых нефтей 1:1. Авторами изучены тиксотропные свойства смешиваемых нефтей и установлена температура начала массовой кристаллизации парафина в усинской нефти, которая составляет 19 °С.

В работе [88] исследуют особенности реологических свойств нефти Ярегского месторождения, которая, по мнению авторов, представляет собой сложную реологическую систему, обладающую тиксотропными и вязкоупругими свойствами, что обусловлено высоким содержанием высокомолекулярных компонентов (смола и асфальтенов). Выявлено, что при увеличении температуры тиксотропные свойства снижаются, а упругие свойства не изменяются. При температуре 10 °С нефть обладает начальным напряжением сдвига, равным примерно 0,83 Па, а вязкость нефти с разрушенной структурой составляет около 11000 мПа·с.

В работе [113] исследуются реологические характеристики смеси нефтей ТПп, транспортируемой по магистральным нефтепроводам «Уса – Ухта» и «Ухта – Ярославль», которая также проявляет тиксотропные свойства. Установлено, что смесь нефтей проявляет неньютоновские свойства при температурах ниже 19 °С, что соответствует температуре начала массовой кристаллизации парафиновых углеводородов, то есть при температуре ниже 19 °С нефть начинает превращаться из истинного раствора в коллоидную структурированную систему.

1.9 Современные методы воздействия на структуру и свойства нефтяных дисперсных систем

Нефть можно рассматривать как нефтяную дисперсную систему, где дисперсной фазой являются асфальтены, а дисперсионной средой – смолы, масла и легкокипящие фракции. Формирование дисперсной фазы в НДС обусловлено различной склонностью углеводородов и высокомолекулярных соединений к межмолекулярным взаимодействиям. Исследования физических и химических взаимодействий компонентов НДС обуславливают развитие новых теорий, связанных с изучением современных методов воздействия на дисперсную систему с целью изменения размеров частиц и соотношения фаз, составляющих эту систему.

В работах [114,115,78-80] была выдвинута теория о формировании структурных элементов нефтяных дисперсных систем различных типов, обозначив их как «сложная структурная единица» (ССЕ), которая представляет собой элемент структуры преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному

существованию при данных неизменных условиях. В составе такой единицы расположено ядро и сольватная оболочка, окружающая ядро. Считается, что внутренняя область сложной структурной единицы представлена кристаллитом, ассоциатом или пузырьком газовой фазы.

Впервые при исследовании структуры асфальтенов [116] было сделано предположение, что ядро структурной единицы образовано высокомолекулярными полициклическими углеводородами и окружено компонентами с постепенно снижающейся степенью ароматичности.

По мнению Унгера Ф.Г. [117-119] за объединение молекул в ассоциаты в НДС ответственны главным образом парамагнитные молекулы, а не гетеросоединения и ароматические углеводороды.

В работах [78,120] на основании проведенных исследований сделан вывод, что склонностью к структурированию в тяжелых нефтяных остатках обладают асфальтены, смолы, полициклические ароматические углеводороды, твердые парафины [121] и гетероорганические соединения [122].

В работах [115] ядро НДС описывается как сетчатая структура, пронизанная диамагнитными молекулами.

Размеры дисперсных частиц отличаются в зависимости от природы НДС. По данным электронной микроскопии и рентгеновского излучения под малыми углами средний размер частиц прямогонных дистиллятных фракций составляет от 0,2 до 100 нм; очищенной масляной фракции от 30 до 60 нм; вакуумных дистиллятов от десятков до сотен нанометров, битумов от 2,3-3,0 до 20-40 нм, а сама структура состоит из набора частиц квазисферической формы [123-125].

В настоящее время вид межмолекулярных связей в нефтяных ассоциатах и методы их оценки окончательно не определены. За основу взяты теоретические уравнения Леннарда-Джонса, описывающие взаимодействие двух молекул как взаимодействие двух микроскопических шариков, а энергия межмолекулярных взаимодействий выражается как потенциал $U(R)$ парного взаимодействия двух частиц в зависимости от расстояния R между ними [78,115,124].

Считается, что высокая степень ассоциации высокомолекулярных соединений нефти происходит благодаря водородным связям, прочность которых

составляет 8–40 кДж/моль, в то время как прочность Ван-дер-ваальсовой связи составляет 8–12 кДж/моль [122].

Для описания строения НДС в работе [125] используется теория классических коллоидов, за основу которой принято, что между частицами действуют силы зарядовой природы, а модели ассоциатов построены кратными зарядовыми слоями, возникающими при взаимодействии диполей. Несмотря на отсутствие заряженных частиц в НДС можно провести аналогию при построении модели ассоциатов гомолитов. Так, зарядовый дипольный момент у электролитов аналогичен «спиновому дипольному моменту» у гомолитов. Свободный радикал играет роль заряженной частицы. Вокруг него формируется слой частиц, имеющих спиновый момент. Образуется структура типа «ежа», которая в свою очередь покрывается слоем спин-поляризованных частиц, причем антипараллельные спиновые плотности направлены в противоположные стороны (рисунок 1.8). Передача взаимодействия осуществляется у спиновой системы аналогично зарядовой.

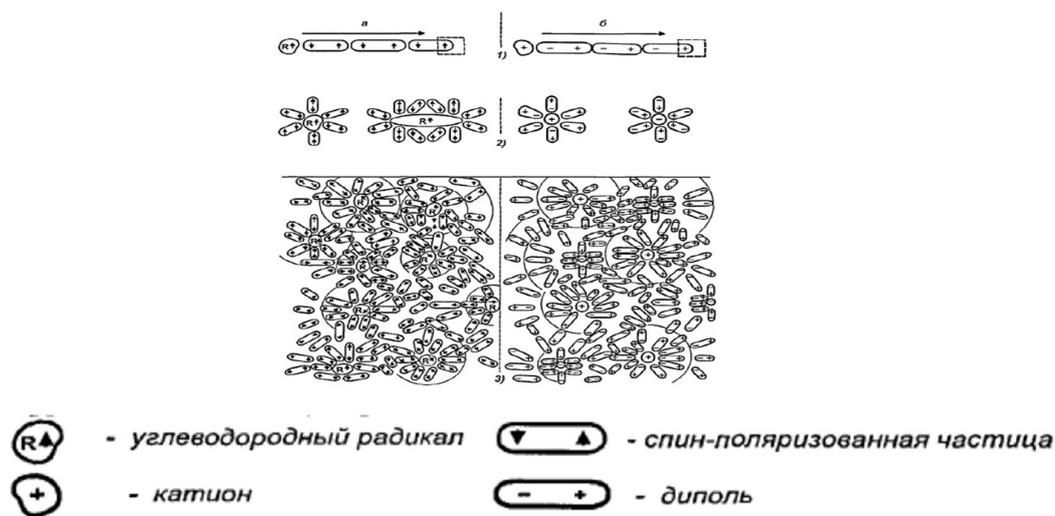


Рисунок 1.8 Спиновая (а) и зарядовая (б) модели взаимодействий молекулярных систем: 1) передача взаимодействия, 2) ассоциативная комбинация, 3) фрагменты молекулярных систем

Устойчивость всей ассоциативной системы поддерживается устойчивостью направления каждого спина во всех молекулах, а при отсутствии внешнего ориентирующего фактора НДС малоориентирована. Также в структурной единице располагаются элементарные микрообласти (локальные образования и надмолекулярные структуры), которые находятся в хаотическом расположении. Считается, что под воздействием определенных внешних факторов система

становится ориентированной более однородно, происходят возможные изменения соотношений компонентов условного ядра и сольватной оболочки, плотности упаковки молекулярных фрагментов в этих областях, их прочности [126], что в целом приводит к изменению их физико-химических характеристик. Поэтому для снижения энергозатрат и повышения качества нефти и нефтепродуктов исследуются возможные варианты применения нетрадиционных способов воздействия на сырье, например, использование таких методов, как магнитная, электрическая, микроволновая, акустическая, лазерная, вибрационная, радиационная обработка, а также энергия взрыва, барьерный разряд, ионизирующие излучения, плазма низкой плотности и другие.

При исследовании [127] влияния *ультрафиолетового облучения и озонирования* на реологические свойства мазута и жидкого битума выявлено, что переход жидкости из состояния покоя в состояние стационарного течения сопровождается разрушением пространственной структуры и разрывом связей между ассоциатами.

В исследованиях влияния *электромагнитного поля* была разработана методика, позволяющая определить температуру начала кристаллизации парафина в нефтях. Установлено, что асфальтены при отсутствии ароматических углеводородов коагулируют, а находясь в коллоидном состоянии, предотвращают интенсивную кристаллизацию и выделение парафина из раствора [128].

На основании снижения значений энергии активации вязкого течения нефтей было определено, что эффективность влияния *магнитного поля* на процесс структурообразования нефтяных систем при температурах от 20 °С до 60 °С зависит от соотношения бензольных и спиртобензольных смол, входящих в состав системы – при низком содержании спиртобензольных смол происходит разукрупнение сложных структурных единиц и снижение значений реологических параметров [129].

Возможно, при наложении внешнего магнитного поля происходит ориентация спинов, расположение которых в состоянии покоя является хаотичным, причем чем сильнее магнитное поле, тем более высокий уровень упорядочивания химической системы может быть достигнут [130].

В работе [131] установлено, что магнитная обработка нефти приводит к увеличению количества антиоксидантов в НДС, что является свидетельством о

превалировании процессов диссоциации, ведущих к появлению новых ингибирующих центров, предотвращающих развитие радикально-цепных процессов окисления. Ингибирующими центрами являются парамагнитные молекулы, составляющие ядро агрегативной комбинации.

Наложение внешнего магнитного поля на НДС приводит к изменению направления спинов во всех молекулах и нарушению устойчивости системы, что проявляется в полиэкстремальной зависимости изменения парамагнитных, антиоксидантных и реологических свойств от времени релаксации [132]. Установлено, что свойства парафиновых нефтей под воздействием магнитного поля меняются незначительно, в то время как свойства вязкой нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ претерпевают сильные преобразования структуры, которые связаны преимущественно с процессом распада ассоциатов и молекул, сопровождающиеся образованием новых антиоксидантных и парамагнитных центров, снижением вязкости.

При исследовании изменения энергетического состояния нефтяной системы под *ультразвуковым воздействием* на основании изменения концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) при различных температурах выявлены происходящие процессы уплотнения надмолекулярных структур и перераспределение углеводородных частиц [133].

Значительное снижение вязкости и уменьшение плотности нефтей является следствием обработки *сверхвысокочастотным излучением*, при этом соотношение Н:С увеличилось незначительно [134].

Установлено [135], что кратковременное *микроволновое воздействие* на битуминозные породы повышает выход экстракта, в составе которого увеличивается доля углеводородов, степень ароматичности и окисленности и снижается содержание асфальтенов. Длительное воздействие приводит к снижению извлечения органического вещества и образованию нерастворимых веществ. Сделано предположение, что такое воздействие приводит к разрушению надмолекулярной структуры асфальтенов, в результате чего они теряют часть своей массы в виде органического экстракта, а сама структура приобретает более карбонизированный характер.

При *облучении светом* смолисто-асфальтеновых веществ наблюдали деструкцию и окислительные превращения с образованием газовой фазы и высокоплавких нерастворимых в органических растворителях соединений, которые оказались более парамагнитны, чем исходные компоненты [133].

При исследовании влияния *термообработки* на реологические свойства нефти выявлено резкое повышение значений вязкости при последующем снижении температуры до исходного состояния [136].

Влияние растворителей на парамагнитные свойства нативных и вторичных асфальтенов изучали на примере хлороформа, спирта, бензола, толуола, *n*-гептана. Установлено, что растворители могут оказывать «отрицательный» эффект, уменьшая количество парамагнитных центров (ПМЦ) (парафиновые углеводороды (*n*-гептан), хлороформ и смесь спирта с бензолом), либо увеличивать концентрацию ПМЦ, производя «положительный» эффект (ароматические углеводороды (бензол и толуол). Количество взаимодействующих ПМЦ асфальтенов изменяется в зависимости от природы образца и растворителя, причем у асфальтенов вторичного происхождения эти изменения проявляются более резко, что, возможно, обусловлено термическим воздействием, которому подвергается нефть при переработке, способствующее образованию новых центров у вторичных асфальтенов [137].

В работе [138] исследовано использование водного раствора полимера натриевых солей поликарбоксильных кислот в качестве метода улучшения характеристик водомазутных эмульсий, результатом чего является увеличение длительности стойкости эмульсии без выделения воды при температуре 15-30°C.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

На основании проведенных исследований литературных данных можно сделать следующие выводы:

1. Большое количество классификаций приводит к отсутствию единого подхода, позволяющего четко определить принадлежность нефти к какой-либо конкретной группе, что таким образом приводит к расплывчатым представлениям о величине трудноизвлекаемых запасов и их прогнозных ресурсах.

2. Из имеющихся данных о запасах ТН и ПБ следует, что добывается лишь небольшая часть таких углеводородов, для повышения уровня использования которых необходимо совершенствование имеющихся технологий или разработка новых.

3. Отсутствие информации о составе и свойствах тяжелой нефти затрудняет развитие и практическое использование методов, позволяющих расширить ассортимент товарной продукции, получаемой при добыче и переработке ТН и ПБ.

4. Тимано-Печорская провинция обладает значительными запасами углеводородов. Нефти отличаются своими уникальными свойствами и составом, но следует отметить значительное различие результатов исследований нефти одного месторождения разными авторами. Усинская и западно-тебукская нефти характеризуются в одном источнике как легкие нефти с высоким содержанием парафиновых углеводородов и светлых дистиллятов, а в другом – как высоковязкие тяжелые высокосмолистые нефти.

Ввиду наличия таких значительных различий и нехватки знаний о составе и свойствах нефтей Тимано-Печорской провинции актуальным становится вопрос исследования НДС данного нефтегазоносного бассейна, но необходимо при этом учитывать, что:

- исследуемые среды представляют собой дисперсные системы, различающиеся по степени диспергирования дисперсной фазы в дисперсионной среде;

- структура систем индивидуальна и зависит от химического состава и происхождения, что проявляется в многообразии и различии ее физических состояний и свойств;

- межмолекулярные взаимодействия в НДС имеют единую природу и включают различное взаимодействия ядер атомов и электронов, входящих в состав молекулы, а также самих молекул, образующих ассоциаты за счет сил ММВ;

- волновые воздействия (электромагнитное поле, ультразвук и пр.) могут вызывать необратимые изменения в структуре сред.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Физико-химические свойства нефтей Тимано-Печорской провинции

Объектом исследований являются нефти ТПп: Ярегского, Усинского, Харьягинского и Западно-Тэбукского месторождений, а также смесь нефтей, транспортируемая по магистральному трубопроводу «Усинск-Ухта» (ухтинская). Расположение месторождений исследуемых нефтей в регионе представлено на рисунке 2.1. Основные физико-химические свойства приведены в таблице 2.1.

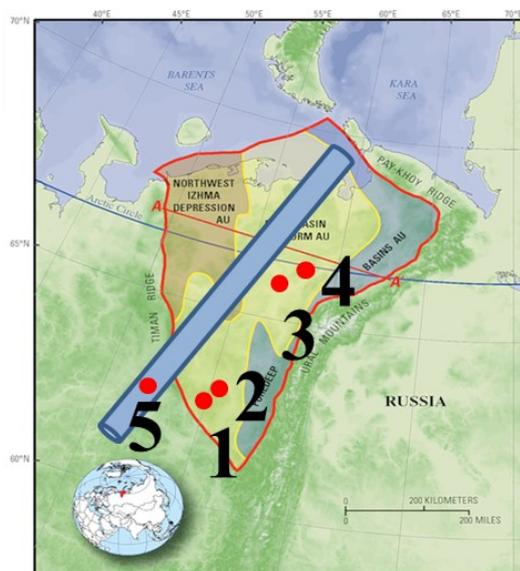


Рисунок 2.1 – Расположение месторождений исследуемых нефтей в ТПп: 1 – Ярегское месторождение; 2 – Западно-Тэбукское месторождение; 3 – Усинское месторождение; 4 – Харьягинское месторождение; 5 – магистральный трубопровод «Усинск-Ухта»

Из приведенных данных по групповому составу нефтей видно, что нефти Ярегского и Усинского месторождений являются нефтено-ароматическими смолисто-асфальтеновыми (суммарное содержание смол и асфальтенов 49 и 47 мас. % соответственно), в то время как харьягинская нефть – парафиновая (содержание насыщенных соединений – 50 мас. %).

По классификации API, описанной в главе 1, ярегская нефть является тяжелой, усинская и ухтинская средними, а западно-тебукская и харьягинская – легкие [139-141]. По ГОСТ 51858 [19] ярегская и усинская нефти относятся к категории «битуминозные», западно-тебукская и ухтинская – к «средней», а

харьятинская к «легкой». По содержанию серы [19] все исследуемые нефти относятся к сернистым, за исключением харьятинской, которая является малосернистой.

По К фактору ярегская и усинская нефти относятся к нафтеновому типу, западно-тебукская и ухтинская к нафтеновому и харьятинская к нафтено-парафиновому типу.

Температура начала кипения ярегской нефти составляет 220 °С, усинской 151 °С, ухтинской 66 °С, западно-тебукской 66 °С и харьятинской нефти 47 °С. Выход светлых дистиллятов ярегской нефти составил 27,9 мас. %, усинской нефти 28,9 мас. %, ухтинской - 44,2 мас. %, западно-тебукской - 51,9 мас. % и харьятинской - 52,3 мас. %. Как показано в таблице 2.1 ярегская нефть характеризуется отсутствием фракции НК-210 °С, а усинская – фракции НК-140 °С.

Таблица 2.1 – Физико-химические свойства нефтей ТПп

Параметр	Ярегская нефть	З.-Тебукская нефть	Усинская нефть	Харьятинская нефть	Ухтинская нефть
Плотность, кг/м ³					
При 15°С	942,8	861	903	848	871
При 20°С	939,8	856	900	824	868
API °	19	34	26	40	30
Кинематическая вязкость, мм ² /с					
При 40°С	562,18	7,94	48,65	5,37	14,67
При 50°С	288,31	6,04	32,58	3,97	11,34
При 60°С	156,36	5,86	23,01	3,31	9,09
При 70°С	92,59	4,76	16,95	2,79	7,57
При 80°С	59,62	3,83	13,02	2,36	6,21
Молекулярная масса	433	404	426	370	412
Начало кипения, °С	220	56	151	47	66
Выход, мл	31	66	52	61	57
К фактор	10,59	11,14	10,86	11,53	10,98
Тип углеводородов	Нафтено-аромат.	Нафтеновый	Нафтено-аромат.	Нафтено-парафиновый	Нафтеновый

Продолжение таблицы 2.1

Параметр	Ярегская нефть	З.-Тебукская нефть	Усинская нефть	Харьягинская нефть	Ухтинская нефть
Температура застывания, °С	-18	6	-28	18	-9
Содержание серы, мас. %	1,23	0,91	0,97	0,26	1,24
Содержание фракций, мас. %					
НК-140	-	11,63	-	9,98	7,77
140-180	-	7,14	3,58	6,92	5,96
180-210	-	5,16	3,54	5,43	4,04
210-340	27,88	28,00	21,73	29,95	26,38
< 340	70,74	46,79	70,23	46,50	54,34
Потери	1,38	1,28	0,92	1,22	1,51
Групповой состав, мас. %					
Насыщенные соединения	16	38	22	50	26
Твердые парафины	0,5	8	2	23	5
Ароматические соединения	35	29	31	25	36
Смолы	32	25	29	19	29
Асфальтены	17	8	18	6	9

2.1.2 Физико-химические свойства высококипящих фракций нефтей

Тимано-Печорской провинции

Для более полного понимания процессов структурообразования высокомолекулярных соединений, происходящих в НДС были исследованы не только нефти, но и их высококипящие фракции (ВКФ), полученные путем атмосферной дистилляции до температуры 340 °С с целью концентрирования высокомолекулярных компонентов в тяжелой части нефтей. Основные свойства полученных ВКФ приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-химические свойства ВКФ

Параметр	Ярегская ВКФ	3.-Тебукская ВКФ	Усинская ВКФ	Харьягинская ВКФ	Ухтинская ВКФ
Плотность при 20°С, кг/м ³	964,1	930,5	954,3	954,2	958,3
API °	15	21	17	17	16
Молекулярная масса	479	426	463	402	460
Кинематическая вязкость при 80°С, мм ² /с	186,53	68,02	215,94	16,62	101,09
Температура вспышки, °С	220	218	202	200	210
Температура застывания, °С	-10	27	10	37	22
Групповой состав, мас. %					
Насыщенные соединения	15	30	20	47	44
Ароматические соединения	34	27	27	12	20
Смолы	27	27	31	25	17
Асфальтены	24	16	22	16	19

Плотность полученных ВКФ находится в диапазоне от 930,5 кг/м³ до 964,1 кг/м³ или от 21 °API до 15 °API. Среднее содержание асфальтенов в исследуемых НДС повышается с 11,6 мас. % для нефти до 24,0 мас. % для ВКФ, в то время как среднее содержание насыщенных соединений снижается с 30,4 мас. % до 29,8 мас. %, ароматических соединений с 31,2 мас. % до 23,8 мас. %, смол с 26,8 мас. % для нефти до 22,4 мас. % для ВКФ.

2.1.3 Физико-химические свойства светлого дистиллята из тяжелой нефти и индивидуальных углеводородов (нонадекана, декалина и нафталина)

Современный этап развития нефтяной промышленности характеризуется добычей, транспортировкой и переработкой преимущественно парафиновых нефтей, температура застывания которых значительно выше температуры окружающей среды, что приводит либо к закупорке трубопровода ввиду образования парафиновой пробки, либо к дополнительным затратам на

поддержание необходимой температуры. В ходе исследований установлено, что фракция НК-330 °С тяжелой ярегской нефти имеет температуру застывания минус 57 °С (таблица 2.3). Было сделано предположение о возможности использования данного дистиллята в качестве добавки к парафиновой нефти с целью снижения температуры застывания последней.

Таблица 2.3 – Основные свойства светлой фракции ярегской нефти

Параметр	Значение
Плотность при 20°С, кг/м ³	882,9
Показатель преломления	1,487
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	5,9
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	4,8
Температура застывания, °С	-57

В таблице 2.4 приведен химический состав светлого дистиллята ярегской нефти, определенный с помощью хромато-масс-спектрометрии, который состоит преимущественно из групп ароматических (36,76 мас. %) и нафтеновых соединений (25,27 мас. %) [142,143,144].

Таблица 2.4 – Химический состав светлой фракции ярегской нефти

Соединение	Содержание, мас. % во фракции НК-330 °С
Линейные парафины	4,32
Изопарафины	6,78
Олефины	3,76
Ароматические соединения (производные бензола)	8,15
Ароматические соединения (производные нафталина)	15,63
Ароматические соединения (гибридные производные бензола и нафталина)	12,98
Антрацен, фенантрен	4,98
Гетероатомные соединения	9,23
Изопреноидные соединения	8,90
Нафтеновые соединения с 1 кольцом	9,90
Нафтеновые соединения с 2 кольцами	7,31
Нафтены со спиро-строением	6,50
Нафтеновые соединения с 3 кольцами	1,56

Для определения ключевых компонентов, влияющих на температуру застывания смеси парафиновой нефти и светлой фракции тяжелой нефти, были исследованы бинарные системы нонадекан-нафталин и нонадекан-декалин. Модель парафиновой нефти представлена в виде *n*-алкана $C_{19}H_{40}$, модель ароматических соединений дистиллята тяжелой нефти в виде арена $C_{10}H_8$, а нафтеновых углеводородов в виде нафтена $C_{10}H_{18}$, основные свойства которых приведены в таблице 2.5 [145]. Выбор представителей данных групп углеводородов обусловлен значительным содержанием твердых *n*-алканов в парафиновой харьгинской нефти (23 мас. %) (таблица 2.1), а также ароматических (37 мас. %) и нафтеновых соединений (25 мас. %) в светлом дистилляте тяжелой ярегской нефти (таблица 2.4).

Таблица 2.5 – Основные физико-химические свойства чистых веществ

Вещество	Формула	Температура кипения, °С	Показатель преломления	Молекулярная масса	Температура кристаллизации		Энтальпия плавления
					°С	К	Дж/моль
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	330	1,441	268	32	305	42700 [114]
Нафталин	$C_{10}H_8$	218	1,582	128	78	351	75800 [114]
Декалин	$C_{10}H_{18}$	190	1,474	138	-11	262	2209 [115]

2.2 Методы исследования

2.2.1 Методика проведения исследования физико-химических свойств нефтей

Методика проведения исследований заключается в определении и сравнении структурно-механических свойств нефтей ТПп различного группового состава, а также выделенных мазутов. Дополнительно был исследован светлый дистиллят из тяжелой ярегской нефти с целью его возможного использования в качестве добавки к парафиновой нефти для снижения ее температуры застывания (рисунок 2.2).

Для определения физико-химических свойств нефтей и нефтепродуктов использовались стандартные приборы и методики, соответствующие указаниям ГОСТ. Для определения средней числовой молярной массы M использовался метод криоскопии в нафталине, суть которого заключается в определении изменения точки замерзания чистого растворителя относительно точки замерзания смеси растворителя с исследуемым образцом.



Рисунок 2.2 – Схема экспериментов по изучению свойств тяжелой нефти

2.2.2 Методика определения группового углеводородного состава нефтяных дисперсных систем

Групповой состав нефтяных систем определялся по следующей методике (рисунок 2.3). Навеску нефти или ВКФ разбавляли 40-кратным объемом гексана и тщательно перемешивали. С целью осаждения асфальтенов (рисунок 2.4в) раствор оставляли в темном месте в течение 16 часов с последующим фильтрованием через фильтр «синяя лента» и промывкой гексаном до полного исчезновения окраски вытекающего растворителя. Асфальтены, отмытые от окклюдированных мальтенов, вымывали из фильтра бензолом, растворитель отгоняли и доводили асфальтены до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80 °С. Из полученных мальтенов удаляли часть гексана до примерного соотношения мальтенов к растворителю 1:3, после чего приступали к хроматографическому разделению мальтенов на насыщенные соединения, в том числе твердые парафины (рисунок 2.4а), ароматические соединения и смолы (рисунок 2.4б). В адсорбционную колонку объемом 150 мл засыпали силикагель таким образом, чтобы весовое отношение нефти к силикагелю быть примерно 1:40. Силикагель уплотняли и пропитывали гексаном для снятия теплоты смачивания адсорбента. После чего был добавлен исследуемый деасфальтезированный образец. Скорость ввода продукта в сорбент не превышала 100-120 мл/ч, что достигалось регулированием (с помощью крана) скорости отбора растворителя, которым пропитан силикагель. Для десорбции насыщенных соединений в колонку заливали

гексан, для ароматических соединений – смесь гептана и бензола в соотношении 70 об. % к 30 об. %. Отбор элюента производился со скоростью 175-200 мл/ч. Смолы выделялись спиртобензольной смесью в соотношении 1:1. Растворители отгоняли от нефтяных фракций на водяной бане. Для окончательного высушивания смол их переводили в тарированные стаканчики и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 70 °С. Содержание насыщенных соединений, ароматических соединений, смол и асфальтенов в мас. % находили по формуле:

$$K = m_B/m \cdot 100, \quad (2.1)$$

где K – содержание компонента, мас. %;

m_B – масса компонента, г;

m – навеска исходного образца, г.

Последующим суммированием полученных результатов определялась погрешность эксперимента, которая составила не более 15 %.

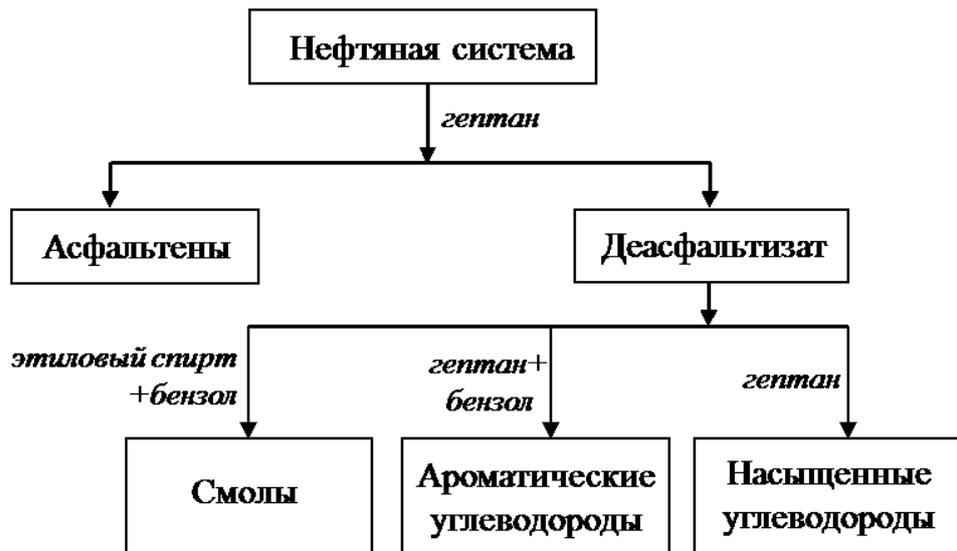


Рисунок 2.3 – Методика определения группового состава



а)

б)

в)

Рисунок 2.4 – Выделенные из нефти компоненты: а) твердые парафины, б) смолы, в) асфальтены

2.2.3 Методика определения низкотемпературных свойств бинарных систем

Определение температуры плавления бинарных систем проводилось в соответствии с методом по ГОСТ 4255 [146], суть которого заключается в определении температуры, при которой закристаллизовывается основная масса предварительно расплавленного продукта. Для исследования применяется прибор Жукова (рисунок 2.5), представляющий собой дьюаровский сосуд из прозрачного стекла, а также термостат, секундомер и термометры.

Заранее подготовленный образец бинарной системы заданного состава был расплавлен на водяной бане при температуре на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше предполагаемой температуры плавления, после чего тщательно перемешан и залит в прибор Жукова на $0,75$ его высоты. В прибор был вставлен термометр, закрепленный в корковой пробке, таким образом, чтобы ртутный шарик находился примерно на половине высоты образца. При достижении температуры в приборе выше на $3\text{--}4\text{ }^{\circ}\text{C}$ предполагаемой температуры плавления образец был тщательно перемешан методом встряхивания до пенообразования и помутнения образца, после чего каждую минуту наблюдалось за понижением температуры с погрешностью $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

За температуру плавления образца была принята температура, сохраняющаяся постоянной в течение 3 отсчетов. Для каждого образца исследования проводились по 2 раза в случае если расхождения между полученными результатами не превышали $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

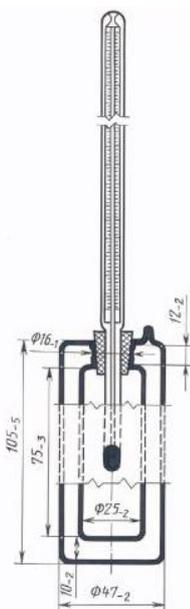


Рисунок 2.5 – Прибор Жукова

2.2.4 Методика определения структурно-механических свойств нефтяных дисперсных систем Тимано-Печорской провинции

Для исследования реологических свойств нефтей ТПп и полученных ВКФ использовался ротационный вискозиметр Rheotest RN 4.1 с измерительным узлом «цилиндр-цилиндр» в термостатированной ячейке в интервале температур от 10 до 70 °С для нефти и от 20 до 140 °С для ВКФ с шагом в 10 °С [147,148].

Принцип действия вискозиметра основан на измерении напряжения сдвига в исследуемом образце, помещенном между двумя коаксиальными цилиндрами.

Динамические эксперименты по изучению тиксотропных свойств нефтей были проведены по следующей методике. Скорость сдвига в процессе динамических испытаний плавно увеличивалась до значения 300 с⁻¹ в течение 300 секунд (прямой ход на графиках зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, соответствующий пусковым режимам работы трубопровода – постепенное разрушение структуры исследуемой НДС при увеличении скорости сдвига), затем она выдерживалась постоянной при достигнутом значении в течение 300 секунд (ожидание полного разрушения внутренней структуры нефти), а далее скорость сдвига плавно уменьшалась до нуля за 300 секунд (обратный ход на графиках – стационарный режим работы трубопровода – существование разрушенной структуры НДС). В результате таких лабораторных исследований на графиках зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига были получены петли гистерезиса для образцов нефтей ТПп.

Обработка результатов измерений проводилась стандартными методами математической статистики с использованием пакета программ MS Excel и MathCAD Pro.

Значения энергии активации вязкого течения НДС определялись по тангенсу угла наклона зависимости логарифма динамической вязкости образца от обратной температуры [149]. Методика, используемая для расчета термодинамических параметров активации вязкого течения, приведена в главе 1.

Ввиду того, что скорость сдвига - это отношение максимальной скорости потока к размеру зазора (диаметру трубопровода), то в соответствии с РД 153-39.4-113-01 «Нормы технологического проектирования магистральных нефтепроводов» [150] (таблица 2.6) показано, что исследуемый диапазон скоростей сдвига (от 0 до

300 с⁻¹) практически полностью покрывает значения скоростей сдвига, используемых при транспортировке нефти по магистральным трубопроводам.

Таблица 2.6 – Значения скорости сдвига в зависимости от диаметра трубопровода и скорости перекачки

Скорость перекачки, м/с	Наружный диаметр нефтепровод, мм										
	219	273	325	377	426	530	630	720	820	1020	1220
0,8	365										
0,9	411	330	<u>277</u>	<u>239</u>							
1,0	457	366	308	<u>265</u>	<u>235</u>	<u>189</u>					
1,1	502	403	338	<u>292</u>	<u>258</u>	<u>208</u>	<u>175</u>				
1,2		440	369	318	<u>282</u>	<u>226</u>	<u>190</u>	<u>167</u>	<u>146</u>		
1,3				345	<u>305</u>	<u>245</u>	<u>206</u>	<u>181</u>	<u>159</u>	<u>127</u>	
1,4					329	<u>264</u>	<u>222</u>	<u>194</u>	<u>171</u>	<u>137</u>	
1,5						<u>283</u>	<u>238</u>	<u>208</u>	<u>183</u>	<u>147</u>	
1,6						<u>302</u>	<u>254</u>	<u>222</u>	<u>195</u>	<u>157</u>	<u>131</u>
1,7								<u>236</u>	<u>207</u>	<u>167</u>	<u>139</u>
1,8								<u>250</u>	<u>220</u>	<u>176</u>	<u>148</u>
1,9								<u>264</u>	<u>232</u>	<u>186</u>	<u>156</u>
2,0									<u>244</u>	<u>196</u>	<u>164</u>
2,1									<u>256</u>	<u>206</u>	<u>172</u>
2,2										<u>216</u>	<u>180</u>
2,3										<u>225</u>	<u>189</u>
2,4										<u>235</u>	<u>197</u>
2,6										<u>255</u>	<u>213</u>
2,8											<u>230</u>
3											<u>246</u>
3,2											<u>262</u>
П*	0,7- 1,2	1,1- 1,8	1,6- 2,4	2,2- 3,4	3,2- 4,4	4-9	7-13	11- 19	15- 27	23- 55	41- 90

П – производительность нефтепровода, млн т/год.

2.2.5 Характеристика источников внешнего воздействия на нефть

Магнитно-импульсная установка

Для проведения экспериментальных исследований по облучению импульсным магнитным полем нефти использована установка ИЛ100-30 «Импульсный магнитный излучатель», предназначенная для воздействия импульсным магнитным полем на различные материалы, помещающиеся в индуктор (рисунок 2.6). Основные технические характеристики используемой установки приведены в таблице 2.7.



Рисунок 2.6 – Общий вид установки ИЛ100-30

Таблица 2.7 – Технические характеристики установки ИЛ100-30

Наименование показателя	Единица измерения	Номинальное значение	Предельное отклонение
Максимальная потребляемая электрическая мощность, не более	кВт	2,2	
Напряжение питания	В	220	±22
Частота питающего напряжения	Гц	50	±0,4
Режим работы	Продолжительность включения 50 % при цикле 30 мин		
Ресурс установки, не менее	час	1000	

Ультразвуковое оборудование

Для проведения экспериментальных исследований по воздействию на нефть ультразвуком использована ультразвуковая ванна с системой нагрева ИЛ100-4.0, основные технические характеристики которой приведены в таблице 2.8 [151].

Таблица 2.8 – Технические характеристики ультразвуковой ванны

Наименование показателя	Единица измерения	Номинальное значение
Напряжение питания	В	220±10 %
Потребляемая мощность, не более: режим нагрева работа УЗ генератора	кВт	4,0 0,8
Частота сети питания	Гц	50
Диапазон температуры окр. среды	°С	10-35

При помощи данной установки проводилась обработка образцов ультразвуком мощностью 5 Вт/см²; при этом находясь в ванне, наполненной водой с комнатной температурой, образец практически не нагревался, что дало возможность исследовать влияние ультразвукового воздействия на нефть без учета термического воздействия.

Постоянное магнитное поле

Для проведения экспериментальных исследований по изменению реологических свойств тяжелой нефти в качестве источников постоянного магнитного поля использовались постоянные неодимовые магниты (NdFeB) (рисунок 2.7) ввиду их обладания большей магнитной силой, нежели ферритовые магниты (в 8-10 раз). Также неодимовые магниты имеют возможность создания сильного магнитного поля при малых габаритах. Их основные характеристики приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Характеристики постоянных магнитов NdFeB

Марка	Остаточная магнитная индукция		Коэрцитивная сила				Выход энергии		Макс. рабочая температура
	Br, Тл		bHc		iHc		(BxH) max		
	kG	T	kOe	kA/m	kOe	kA/m	MGOe	kJ/m ³	°C
N 30	10,8-11,2	1,08-1,12	9,8-10,5	780-836	≥ 12	≥ 955	28-30	223-239	≤ 80 °C

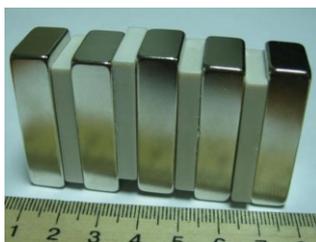


Рисунок 2.7 – Общий вид постоянных неодимовых магнитов (NdFeB)

2.2.6. Методика обработки образцов внешним воздействием

Исследования по изменению реологических свойств нефти после приложения различного внешнего воздействия состояла в следующем:

- 50 мл образца нефти в стеклянном сосуде помещалось в индуктор установки ИЛ100-30 и обрабатывалось *магнитным импульсом* с индукцией до 2,0 Тл в течение одного такта.
- 50 мл образца нефти в стеклянном сосуде помещалось в полость СВЧ источника мощностью 1 кВт/ч. Время обработки составляло 5 минут.
- 50 мл образца нефти в стеклянном сосуде помещалось в полость ультразвуковой ванны, наполненной водой, с целью снижения температурного эффекта *ультразвуковых источников*. Интенсивность обработки составляло 5 Вт/см^2 в течение 20 минут.
- 50 мл образца нефти помещалось в стеклянный сосуд, на котором были закреплены неодимовые магниты (NdFeB) по типу N-N (рисунок 2.8) с целью создания *постоянного магнитного поля*. Время воздействия составило 20 минут. Максимальная напряженность постоянного магнитного поля составляла около $8 \cdot 10^3 \text{ А/м}$.

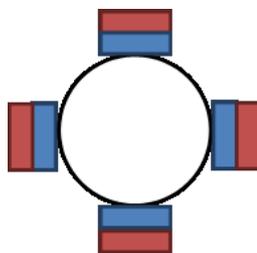


Рисунок 2.8 – N-N расположение магнитов вокруг образца нефти - магниты расположены перпендикулярно потоку

Выбор количества импульсов и времени обработки обусловлен незначительным изменением свойств нефти при повышении количества импульсов

или времени воздействия, а также тем фактом, что при повышении времени СВЧ-воздействия нефть начинала кипеть, то есть изменение структурно-механических свойств могло быть обусловлено не физическим взаимодействием компонентов НДС, а выделением светлых дистиллятов за счет разрыва химических связей.

Следует отметить, что для каждого эксперимента использовались одинаковые исходные образцы нефти, подготовка которых проводилась в одинаковых условиях с соблюдением единых этапов достижения однородности исследуемой НДС. Сразу после использования внешнего воздействия было исследовано изменения реологических характеристик нефти на реометре Rheotest RN4.1

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

Объектом исследований являлись нефти Тимано-Печорской провинции: Ярегского, Усинского, Харьягинского и Западно-Тебукского месторождений, а также смесь нефтей, транспортируемая по магистральному трубопроводу «Усинск-Ухта» (ухтинская).

Нефть Ярегского месторождения является тяжелой нафтено-ароматической смолисто-асфальтеновой (суммарное содержание смол и асфальтенов 49 мас. %), сернистой (содержание серы 1,23 мас. %). Температура начала кипения нефти составляет 220 °С, а выход светлых дистиллятов ярегской нефти составил 28 мас. %. Нефть характеризуется отсутствием фракции НК-210 °С.

Нефть Усинского месторождений является тяжелой нафтено-ароматической смолисто-асфальтеновой (суммарное содержание смол и асфальтенов 47 мас. %), сернистой (содержание серы 0,97 мас. %). Температура начала кипения 151 °С, выход светлых дистиллятов 29 мас. %. Нефть характеризуется отсутствием фракции НК-140 °С.

Харьягинская нефть является легкой парафиновой (содержание твердых парафинов 23 мас. %), малосернистой (содержание серы 0,26 мас. %). Температура начала кипения нефти составляет 47 °С, а выход светлых дистиллятов нефти составил 52 мас. %.

Западно-Тебукская нефть является средней по плотности, парафиновой (содержание твердых парафинов 8 мас. %), сернистой (содержание серы

0,91 мас. %). Температура начала кипения нефти составляет 66 °С, а выход светлых дистиллятов нефти составил 52 мас. %.

Нефть, транспортируемая по магистральному трубопроводу «Усинск – Ухта» (ухтинская), является средней по плотности, парафиновой (содержание твердых парафинов 5% мас.), сернистой (содержание серы 1,24 мас. %). Температура начала кипения нефти составляет 66 °С, а выход светлых дистиллятов нефти составил 44 мас. %.

Образцами исследования являлись также остатки, полученные при атмосферной дистилляции нефти до температуры 340 °С, плотность которых находится в диапазоне от 930,5 кг/м³ до 964,1 кг/м³. Среднее содержание асфальтенов повышается с 11,6 мас. % для нефти до 24,0 мас. % для остатков, в то время как среднее содержание насыщенных соединений снижается с 30,4 мас. % до 29,8 мас. %, ароматических соединений с 31,2 мас. % до 23,8 мас. %, смол - с 26,8 мас. % для нефти до 22,4 мас. % для остатков.

Светлый дистиллят (НК-330 °С) из тяжелой ярегской нефти, рассматриваемый в данной работе как разбавитель парафиновой харьгинской нефти с целью снижения температуры структурообразования последней, имеет температуру застывания минус 57 °С, а химический состав представлен преимущественно из групп ароматических (37 мас. %) и нафтеновых соединений (25 мас. %).

Для определения физико-химических и низкотемпературных свойств нефтей и нефтепродуктов использовались стандартные приборы и методики, соответствующие указаниям ГОСТ, а обработка результатов измерений проводилась стандартными методами математической статистики с использованием пакета программ MS Excel и MathCAD Pro.

Исследования по изменению реологических свойств нефти после приложения внешнего воздействия состояла в обработке 50 мл нефти различными полями (ультразвук, СВЧ, постоянное и переменное магнитные поля) в течение определенного периода времени, обусловленного техническими характеристиками оборудования и физико-химическими свойствами НДС, с последующим исследованием изменения реологических характеристик нефти на реометре Rheotest RN4.1.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ И НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Фазовые превращения систем природных углеводородов в значительной степени определяют физические явления, присущие процессам разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа, а также их транспортировки и подготовки к переработке. Знание закономерностей фазовых превращений и умение их прогнозировать позволяют развивать методы повышения нефтеотдачи пластов, проектировать эффективные технологические схемы промысловой обработки, заводской переработки и транспортировки добываемого сырья [152].

Ввиду повышения уровня добычи тяжелых и парафинистых нефтей актуальным становится вопрос стабильности при смешении таких НДС при их совместной транспортировке и переработке. Парафины являются нежелательными компонентами в составе средних дистиллятных и масляных фракций нефти, так как повышают температуру их застывания. Выпадение парафинов может начаться в любой точке технологической схемы, где происходит охлаждение нефти. Чем выше содержание в нефти высокомолекулярных компонентов (смолы, асфальтены, *n*-парафины), тем при более высокой температуре начинается образование и выпадение АСПО.

Также важно отметить, что тяжелая нефть не перерабатывается на установке атмосферной дистилляции не только по причине малого содержания светлых дистиллятов в тяжелой нефти, но и ввиду их низкого качества (высокие показатели плотности, вязкости, кислотности, содержания серы). В то же время неликвидная фракция тяжелой нефти обладает низкой температурой застывания ($-57\text{ }^{\circ}\text{C}$) ввиду незначительного содержания в ней парафиновых углеводородов.

При определении химического состава нефтей с использованием капиллярной хроматографии и хроматомасспектрометрии было выявлено значительное содержание насыщенных соединений в парафиновых нефтях, а также нафтеновых и ароматических соединений в тяжелых высоковязких нефтях [153,154]. Как было указано ранее при добыче и транспортировке парафиновой нефти используется ее нагрев выше температуры начала кристаллизации или применение специальных депрессорных присадок. На данном этапе была рассмотрена возможность использования низкокачественной фракции тяжелой

нефти в качестве разбавителя парафиновой нефти, позволяющего снизить температуру застывания последней. Для выявления группы ключевых компонентов, влияющих на структурообразование при смешении НДС различной природы была экспериментально смоделирована смесь парафиновой нефти и светлого дистиллята из тяжелой нефти. Модель парафиновой нефти представлена в виде n-алкана $C_{19}H_{40}$, модель ароматических соединений дистиллята тяжелой нефти в виде арена $C_{10}H_8$, а нафтеновых углеводородов в виде циклоалкана $C_{10}H_{18}$. Как было указано в главе 2 выбор представителей данных групп углеводородов обусловлен значительным содержанием твердых n-алканов в парафиновой харьгинской нефти (23 мас. %), а также ароматических (37 мас. %) и нафтеновых соединений (25 мас. %) в светлом дистилляте тяжелой ярегской нефти [155,156].

3.1 Обоснование расчетных моделей, используемых для описания фазовых диаграмм бинарных систем

Для описания термодинамического поведения указанных бинарных систем была использована полуэмпирическая модель VD-AS (Virial Decomposition Asymmetric Model), основанная на вириальном разложении избыточной молярной энергии Гиббса раствора по мольным долям компонентов. Такой прием и ранее весьма часто применялся для термодинамического описания как бинарных, так и многокомпонентных систем различной физико-химической природы [157-164]. При использовании только одного члена в подобном разложении (соответствующего второму вириальному коэффициенту) для бинарной системы (3.1) реализуется модель строго регулярных растворов (RSM), при допущении температурной зависимости единственного вириального коэффициента – модель квазирегулярных растворов (QRSM), при использовании третьих вириальных коэффициентов – модель субрегулярных растворов и модель «Избыточные функции как линейные комбинации химических потенциалов» (EFLCP) при дополнительном использовании в разложении вклада электростатических неспецифических взаимодействий согласно теории Дебая-Хюккеля – модель Питцера [157,158] в различных модификациях.

Пусть 1, 2 – номер f компонентов бинарной системы. Постулируем следующее выражение:

$$G^{ex}/RT = (n_1 + n_2) \sum_{i=1} \sum_{j=1} X_1^i X_2^j * \lambda_{ij} = (\sum_{i=1} \sum_{j=1} n_1^i n_2^j * \lambda_{ij}) / (n_1 + n_2)^{i+j-1} \quad (3.1)$$

где G^{ex} – полная молярная избыточная свободная энергия Гиббса расплава,

$R = 8,31$ Дж/моль·К,

T – температура (К),

n_i – число молей i -го компонента,

X_i – молярная доля i -го компонента,

λ_{ij} – ij -ый вириальный коэффициент в разложении G^{ex}/RT по числам молей компонентов; верхние пределы суммирования в общем случае не лимитированы и могут быть произвольными. λ_{ij} естественным образом отождествляется с приведенной (к RT) неспецифической энергией взаимодействия i частиц 1-го компонента и j частиц 2-го компонента.

Избыточные термодинамические функции компонентов вычисляются как логарифмы коэффициентов активности при симметричной нормировке в шкале молярной доли - $\ln \gamma_i$:

$$\ln \gamma_1 = \partial(G^{ex}/RT) / \partial n_1 = \sum_{i=1} \sum_{j=1} [i - (i+j-1)X_1] X_1^{i-1} X_2^j * \lambda_{ij} \quad (3.2)$$

$$\ln \gamma_2 = \partial(G^{ex}/RT) / \partial n_2 = \sum_{i=1} \sum_{j=1} [j - (i+j-1)X_2] X_1^i X_2^{j-1} * \lambda_{ij} \quad (3.3)$$

Тогда при описании системы простой регулярной моделью (RSM) с использованием только одного бинарного параметра неидеальности после ряда переобозначений получается:

$$\ln \gamma_1 = \alpha X_2^2, \ln \gamma_2 = \alpha X_1^2 \quad (3.4)$$

и расчет ветвей кристаллизации компонентов при реализации эвтектической диаграммы плавкости примет вид:

$$\ln X_1 + \alpha X_2^2 = (\Delta H_f^1/R)(1/T_f^1 - 1/T), \ln X_2 + \alpha X_1^2 = (\Delta H_f^2/R)(1/T_f^2 - 1/T) \quad (3.5)$$

где ΔH_f^i , T_f^i – молярная теплота и температура плавления i -го компонента.

В случае трехчастичной модели EFLCP уравнения усложняются:

$$\ln \gamma_1 = \alpha X_2^2 + \beta X_2^2(1-2X_1), \ln \gamma_2 = \alpha X_1^2 + 2\beta X_1^2 X_2 \quad (3.6)$$

и расчет ветвей кристаллизации компонентов при реализации эвтектической диаграммы плавкости примет вид:

$$\begin{aligned} \ln X_1 + \alpha X_2^2 + \beta X_2^2(1-2X_1) &= (\Delta H_f^1/R)(1/T_f^1 - 1/T), \\ \ln X_2 + \alpha X_1^2 + 2\beta X_1^2 X_2 &= (\Delta H_f^2/R)(1/T_f^2 - 1/T) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Принимая модель идеальности расплава, выводится уравнение Шредера:

$$\ln X_1 = (\Delta H_f^1/R)(1/T_f^1 - 1/T), \ln X_2 = (\Delta H_f^2/R)(1/T_f^2 - 1/T) \quad (3.8)$$

Для расчета необходимых параметров фазовых диаграмм были использованы литературные данные по теплофизическим свойствам индивидуальных веществ, указанным в главе 2.

В работе [165] для расчета эвтектик и ликвидусов бинарных углеводородных систем при одном неизвестном компоненте предложена следующая система уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln X_1 = \frac{\Delta_m H_1 \cdot (T_e - T_1)}{R \cdot T_e \cdot T_1} \\ \ln X_2 = \frac{\Delta_m H_2 \cdot (T_e - T_2)}{R \cdot T_e \cdot T_2} \\ X_1 + X_2 = 1 \end{array} \right. \quad (3.9)$$

где X_1 и X_2 – мольная доля первого и второго компонента соответственно, $\Delta_m H_1$ и $\Delta_m H_2$ – энтальпия плавления первого и второго компонентов, T_e – температура эвтектики, T_1, T_2 – температура кристаллизации первого и второго компонентов.

3.2 Исследование низкотемпературных свойств на модельных бинарных системах нонадекан-декалин и нонадекан-нафталин

Для двухкомпонентного состава «нонадекан-декалин» система уравнений 3.9 примет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln X_1 = \frac{2209 \cdot (T_e - 262)}{8,314 \cdot T_e \cdot 262} \\ \ln X_2 = \frac{42700 \cdot (T_e - 305)}{8,314 \cdot T_e \cdot 305} \\ X_1 + X_2 = 1 \end{array} \right. \quad (3.10)$$

А для двухкомпонентного состава «нонадекан-нафталин»:

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln X_2 = \frac{42700 \cdot (T_e - 305)}{8,314 \cdot T_e \cdot 305} \\ \ln X_2 = \frac{75800 \cdot (T_e - 351)}{8,314 \cdot T_e \cdot 351} \\ X_1 + X_2 = 1 \end{array} \right. \quad (3.11)$$

В результате решения системы уравнений Шредера – Ле-Шателье были получены значения температуры и состава эвтектики исследуемых систем $C_{19}H_{40}$ - $C_{10}H_{18}$ и $C_{19}H_{40}$ - $C_{10}H_8$. В первой системе состав эвтектики – 5,8 мол. % нонадекана и

94,2 мол. % декалина, что соответствует 3,7 мас. % нонадекана и 96,3 мас. % декалина. Температура плавления эвтектического состава составляет 247,5 К (-25,5 °С).

В системе $C_{19}H_{40}$ - $C_{10}H_{18}$ состав эвтектики – 99,5 мол. % (99,8 мас. %) нонадекана и 0,5 мол. % (0,2 мас. %) нафталина. Температура плавления эвтектического состава составляет 290,9 К (17,9 °С).

Следующим этапом работы было проведение экспериментальных исследований температуры плавления бинарных систем, для которых использовались декалин (ч), нонадекан (ч), нафталин (ч). Методика эксперимента состояла в определении температуры плавления смесей с различной концентрацией нонадекана (таблица 3.1) с последующим сравнением полученных экспериментальных и расчетных значений температуры ликвидуса (таблица 3.2).

Таблица 3.1 – Температура плавления исследуемых систем в зависимости от содержания нонадекана

Мольная доля $C_{19}H_{40}$	Температура плавления системы $C_{19}H_{40} - C_{10}H_{18}$, °С	Мольная доля $C_{19}H_{40}$	Температура плавления системы $C_{19}H_{40} - C_{10}H_{18}$, °С
0,00	-11	0,00	78
0,03	-28	0,05	75
0,15	-9	0,11	73
0,29	0	0,17	70
0,35	3	0,24	66
0,39	5	0,32	60
0,41	6	0,42	50
0,62	14	0,49	43
0,71	18	0,53	39
0,79	21	0,66	35
0,87	25	0,81	33
0,94	28	0,95	32
1,00	32	1,00	32

На основании полученных данных выявлено, что экспериментальные значения температуры плавления эвтектического состава имеют значительные отклонения от результатов, полученных по уравнению Шредера – Ле-Шателье.

Таблица 3.2 – Экспериментальные и расчетные значения двухкомпонентных систем

Показатель	Нонадекан-декалин		Нонадекан-нафталин (расчет)
	Расчет по уравнению Шредера – Ле-Шателье	Эксперимент	
Температура плавления эвтектического состава, К (°С)	247,5 (-25,5)	245,0 (-28,0)	290,9 (17,9)
Содержание C ₁₉ H ₄₀ в сплаве эвтектического состава, мол. % (мас. %)	5,8 (3,7)	3,2 (2,0)	99,5 (99,8)

Для бинарной системы C₁₉H₄₀ – C₁₀H₁₈ температура плавления, полученная экспериментальным методом, ниже расчетной температуры на 2,5 К, а необходимое содержание *n*-алкана для получения данной точки эвтектики меньше на 1,65 мас. %. Для системы C₁₉H₄₀ – C₁₀H₈ точку эвтектики экспериментальным методом установить не удалось ввиду необходимости использования слишком незначительной концентрации нафталина в системе.

При исследовании поведения линии ликвидуса бинарных систем и сравнении экспериментальных и расчетных значений была выявлена значительная разница полученных результатов, что таким образом обуславливает необходимость применения уравнений, описывающих ход линий ликвидуса рассматриваемых бинарных систем, включающие в себя поправочные коэффициенты.

На рисунках 3.1 и 3.2 приведено сравнение фазовых диаграмм бинарных систем нонадекан – декалин и нонадекан - нафталин, определенных экспериментальным методом и расчетами по моделям EFLCP и RSM, а также по уравнению Шредера – Ле-Шателье. В таблицах 3.3 и 3.4 описаны фазовое превращение и тип равновесия на элементах диаграммы.

Таблица 3.3 – Фазовые превращения бинарной системы C₁₀H₁₈ + C₁₉H₄₀

Элемент диаграммы	Равновесие	Фазовая реакция
Линия а - Е	моновариантное	Ж ↔ C ₁₀ H ₁₈
Точка Е (эвтектика)	нонвариантное	Ж ↔ C ₁₀ H ₁₈ + C ₁₉ H ₄₀
Линия Е - b	моновариантное	Ж ↔ C ₁₉ H ₄₀

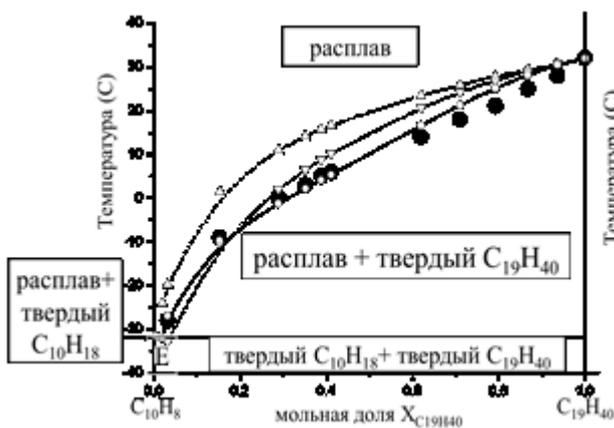


Рисунок 3.1 – Диаграмма плавкости
бинарной системы $C_{10}H_{18} - C_{19}H_{40}$

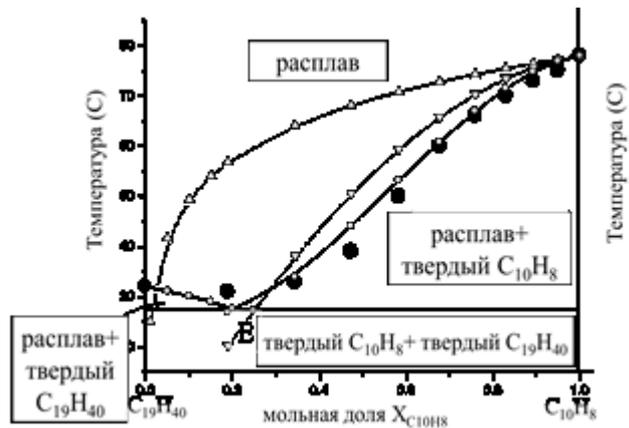


Рисунок 3.2 – Диаграмма плавкости
бинарной системы $C_{10}H_8 - C_{19}H_{40}$

(черные круги – эксперимент, белые круги – расчет по модели EFLCP, треугольники основанием вверх – расчет по модели RSM, треугольники основанием вниз – расчет по уравнению Шредера – Ле-Шателье)

Таблица 3.4 – Фазовые превращения бинарной системы $C_{10}H_8 + C_{19}H_{40}$

Элемент диаграммы	Равновесие	Фазовая реакция
Линия а - Е	моновариантное	$Ж \leftrightarrow C_{19}H_{40}$
Точка Е (эвтектика)	нонвариантное	$Ж \leftrightarrow C_{10}H_8 + C_{19}H_{40}$
Линия Е - б	моновариантное	$Ж \leftrightarrow C_{10}H_8$

В таблице 3.5 приведены значения коэффициентов для бинарных систем нонадекан-декалин и нонадекан-нафталин, определенных по уравнению Шредера – Ле-Шателье, а также по моделям RSM и EFLCP (α , β – коэффициенты, определяющие полученную зависимость, R^2 – коэффициент детерминации полученного уравнения с экспериментальной кривой).

Таблица 3.5 – Коэффициенты, определенные по уравнению Шредера – Ле-Шателье и по моделям RSM и EFLCP

Система	Уравнение Шредера – Ле-Шателье		RSM		EFLCP		
	σ^2	R^2	α	R^2	α	β	R^2
$C_{10}H_{18} - C_{19}H_{40}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	0,81	$1,2 \pm 0,4$	0,92	$2,4 \pm 0,4$	$-1,9 \pm 0,3$	0,98
$C_{10}H_8 - C_{19}H_{40}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,77	$5,2 \pm 0,7$	0,83	$7,5 \pm 0,6$	$-4,3 \pm 0,9$	0,96

Следует отметить, что результаты, полученные по модели EFLCP наиболее точно описывают фазовые состояния исследуемых систем. Также необходимо заметить, что для системы нонадекан-нафталин точка эвтектики, полученная по модели EFLCP составляет 28 °С и находится при концентрации нонадекана 80 мол. %, что значительно отличается от значения, полученного по уравнению Шредера-Ле-Шателье (17,9 °С и 99,5 мол. %) [166,167].

На основании сравнения экспериментальных и расчетных значений можно сделать вывод о невозможности точно определить поведение зависимости температуры плавления от концентрации компонентов в смеси, а также наличия точки эвтектики по уравнению Шредера – Ле-Шателье.

При исследовании модельных смесей выявлено, что ароматические соединения (нафталин) при взаимодействии с *n*-алканами (нонадекан) значительно повышают температуру плавления системы в целом, в то время как нафтеновые соединения (декалин) снижают.

Условно приняв температуру транспортировки смеси 20 °С следует следить за тем, чтобы в системе *n*-алкан-нафтен было не более 70 мас. % *n*-алкана, что позволит снизить затраты, необходимые на применение специальных мер, обеспечивающих возможность перекачки таких систем (подогрев), а при концентрации *n*-алкана около 2 мас. % можно получить точку эвтектики.

В случае системы *n*-алкан - арены происходит обратная ситуация: все значения температуры плавления находятся выше условно принятой температуры перекачки (20 °С), что означает необходимость использования указанных выше мер. При концентрации *n*-алкана более 50 мас. % температура плавления исследуемой системы меняется незначительно (с 39 °С до 32 °С), в то время как при концентрации *n*-алкана ниже 50 мас. % температура плавления снижается с 78 °С до 40 °С, на основании чего можно рекомендовать избегать высокого содержания ароматических соединений в смеси с *n*-алканами.

В практическом смысле это может означать, что при смешении парафиновой нефти и светлого дистиллята из тяжелой нафтенно-ароматической нефти температура плавления возможно всегда будет иметь относительно высокие значения: при высоком содержании в смеси парафиновой нефти значения

температуры плавления будут обусловлены *n*-алканами, а при низком содержании – ароматическими соединениями.

3.3 Исследование низкотемпературных свойств смеси светлого дистиллята (НК-330 °С) тяжелой нафтено-ароматической ярегской нефти и легкой парафиновой харьгинской нефти

Для практического осуществления возможности использования светлого дистиллята тяжелой ярегской нефти в качестве разбавителя с целью снижения температуры застывания парафиновой харьгинской нефти было исследовано изменение температуры застывания смесей парафиновой нефти и фракции НК-330 °С тяжелой нафтено-ароматической нефти в диапазоне концентраций от 0 мас. % до 100 мас. % последней (рисунок 3.3).

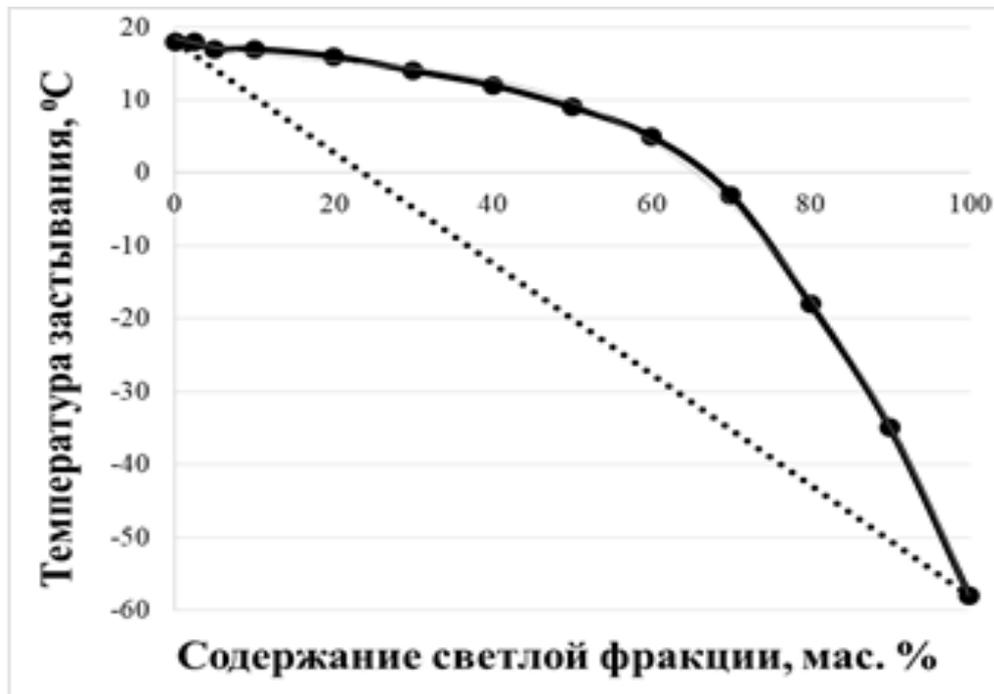


Рисунок 3.3 – Зависимость температуры застывания от содержания светлой фракции тяжелой нефти в смеси с парафиновой нефтью

Как видно на рисунке 3.3. полученная зависимость характеризуется отсутствием точки эвтектики, а сама величина температуры застывания не является ни линейной, ни аддитивной величиной. Такой результат может быть обоснован тем, что с ростом концентрации парафина в растворе увеличивается и интенсивность его кристаллизации. Как показано в работе [168] в более концентрированных парафиновых растворах образуются более мелкие кристаллы,

формирующие прочную структурную сетку, как за счет развитой площади межчастичных контактов, так и иммобилизации дисперсионной среды.

Зависимость температуры застывания смеси от содержания светлой фракции тяжелой нафтено-ароматической нефти хорошо описывается полиномом третьей степени, что подтверждается коэффициентом детерминации 0,999 (3.12).

$$T_3 = -0,0001n^3 + 0,0095n^2 - 0,2948n + 18,495 \quad (3.12)$$

где n – содержание светлой фракции тяжелой нефти в смеси, мас. %.

Для снижения температуры застывания парафиновой харьгинской нефти на 10 °С (с 20 °С до 10 °С) необходимо добавить приблизительно 50 мас. % светлого дистиллята тяжелой ярегской нефти, что является недостижимым ввиду несоответствия уровней добычи парафиновой и тяжелой нефтей.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

На основании проведенных исследований низкотемпературных свойств модельных бинарных и реальных многокомпонентных углеводородных систем можно сделать следующие выводы:

1. Уравнение Шредера – Ле-Шателье не позволяет точно определить поведение зависимости температуры плавления от концентрации компонентов в смеси, а также наличие точки эвтектики, что таким образом обуславливает необходимость использования других моделей, включающие в себя различные поправочные коэффициенты.
2. При исследовании модельных бинарных систем выявлено, что ароматические соединения (нафталин) при взаимодействии с n -алканами (нонадекан) значительно повышают температуру плавления системы, в то время как нафтеновые соединения (декалин) снижают.
3. Экспериментальное значение температуры плавления эвтектического состава бинарной системы наонадекан – декалин равно 245 К (-28 °С), а необходимое содержание n -алкана для получения данной точки эвтектики 3,2 мол. % (2,0 мас. %). Для системы наонадекан – нафталин точку эвтектики экспериментальным методом установить не удалось.
4. Зависимость температуры застывания смеси парафиновой нефти и фракции НК-330 °С тяжелой нефти от содержания светлой фракции в компаунде

характеризуется отсутствием точки эвтектики, а сама функция имеет нелинейный, неаддитивный характер. Полученная зависимость может быть описана полиномом третьей степени с высокой степенью детерминации (0,999).

5. Для снижения температуры застывания парафиновой нефти на 10 °С (с 20 °С до 10 °С) необходимо добавить приблизительно 50 мас. % светлого дистиллята тяжелой нефти, что является недостижимым по причине несоответствия уровня добычи парафиновой и тяжелой нефтей и на практике может быть использовано лишь для частичных подкачек в трубопровод к парафиновым нефтям.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ И ИХ ВЫСОКОКИПЯЩИХ ФРАКЦИЙ ОТ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Расширение освоения месторождений тяжелых и аномально-вязких нефтей в современной нефтяной промышленности обуславливает необходимость более широкого исследования их структурно-механических свойств ввиду возможности прогнозирования и предотвращения структурообразования в НДС (например, выпадение АСПО) в процессах добычи, сбора скважинной продукции, ее транспортировки, а также переработки [68,72,75].

Как было указано ранее, высокомолекулярные компоненты, присутствующие в составе НДС (твердые парафины, смолы, асфальтены) концентрируются в остаточных продуктах, например, мазуте, который используется как топливо или сырье для получения других нефтепродуктов [169]. Надежность работы технологических установок и трубопроводов при перекачке таких НДС в значительной степени определяется возможностью управления свойствами текучести этих коллоидных систем, дисперсная фаза которых в основном представлена высокомолекулярными компонентами (твердыми парафинами, смолами и асфальтенами). Компоненты дисперсной фазы НДС при взаимодействии между собой образуют агрегаты, т.е. система становится структурированной [78]. Сведения о механизмах структурообразования в НДС при изменении внешних условий, необходимые для управления технологическими процессами, недостаточно полны и требуют проведения дополнительных исследований.

4.1 Определение типа жидкости нефтяных дисперсных систем при различных температурах

Изучение температурной зависимости вязкости НДС имеет важное значение для понимания механизма процесса их течения и выяснения связи между структурой НДС и ее влиянием на процесс деформирования при внешних воздействиях, например, изменение температуры и скорости сдвига, что в свою очередь существенно влияет не только на выбор технологического режима их добыче, транспортировки и переработки, но и на качество получаемых продуктов.

Современный этап исследований НДС характеризуется отсутствием единой реологической модели, которая могла бы описать свойства НДС в широком диапазоне температур и скоростей сдвига ввиду значительного различия в составах и свойствах нефти различных месторождений. Только на основе исследований реологических характеристик нефти конкретного месторождения можно получить параметры ее структурно-механических свойств, необходимых для инженерных расчетов [94].

Величина вязкости может зависеть от нескольких параметров [170]:

$$\eta = f(S, T, P, \gamma, t, V),$$

где S – физико-химическая природа вещества,

T – температура,

P – давление,

γ – скорость сдвига,

t – время,

V – электрическое напряжение.

На рисунках 4.1 – 4.4 приведены зависимости динамической вязкости исследуемых образцов нефтей ТПп и их ВКФ. Значительное снижение вязкости обусловлено увеличением частоты перескоков молекул, составляющих НДС, а также увеличением свободного объема в системе при повышении температуры [90,91,169,170,172].

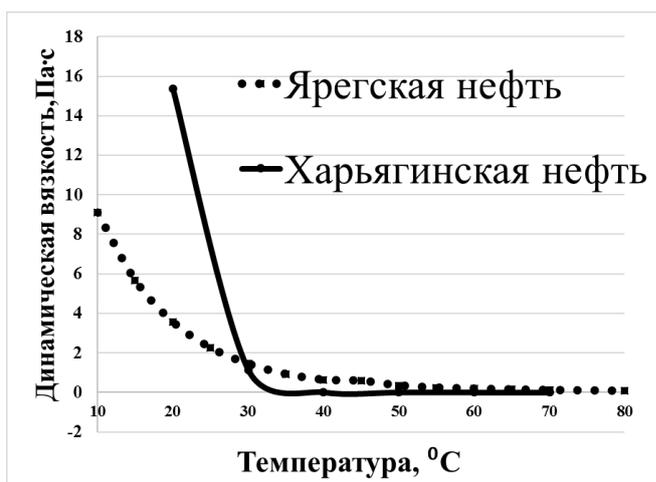


Рисунок 4.1 – Зависимость динамической вязкости ярегской и харьягинской нефтей от температуры.

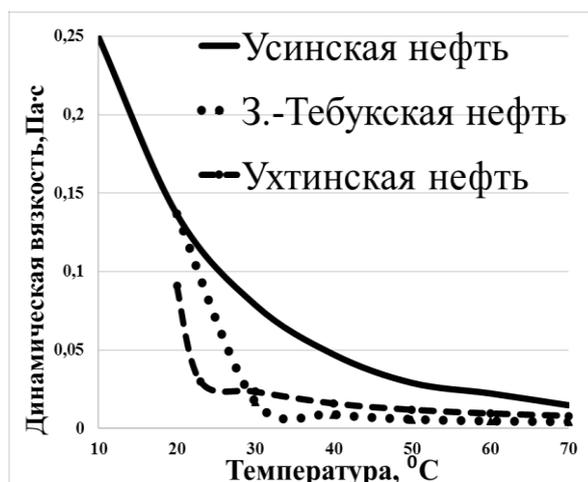


Рисунок 4.2 – Зависимость вязкости усинской, 3.-тебукской и ухтинской нефтей от температуры.

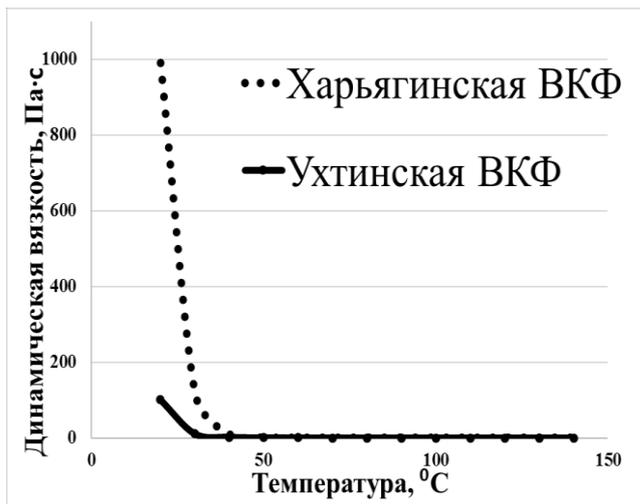


Рисунок 4.3 – Зависимость динамической вязкости ВКФ из ухтинской и харьягинской нефти от температуры.

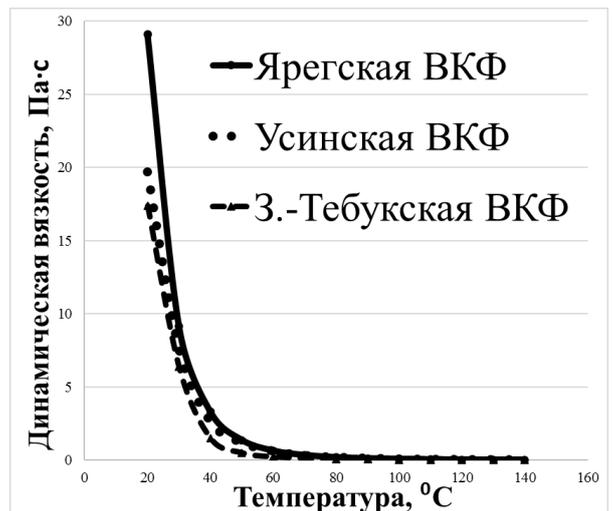


Рисунок 4.4 – Зависимость вязкости ВКФ ярегской, усинской и 3.-тебукской нефти от температуры.

Для подбора оптимальных условий добычи и транспортировки НДС необходимо знать тип перекачиваемой жидкости (ньютоновский или неньютоновский) при тех или иных технологических параметрах, который, как правило, определяется по кривой течения (зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига) или кривой вязкости (зависимость динамической вязкости от скорости сдвига). В случае ньютоновского течения зависимость имеет линейный вид по причине отсутствия влияния изменения скорости сдвига на динамическую вязкость.

На рисунках 4.5 – 4.7 графически отображено соотношение между напряжением сдвига и скоростью сдвига, характеризующее поведение течения исследуемых жидкостей при 20 °С.

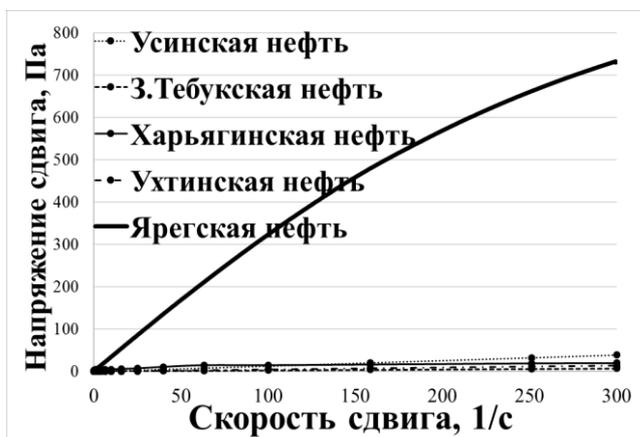


Рисунок 4.5 – Кривая течения нефтей ТПп при 20°C

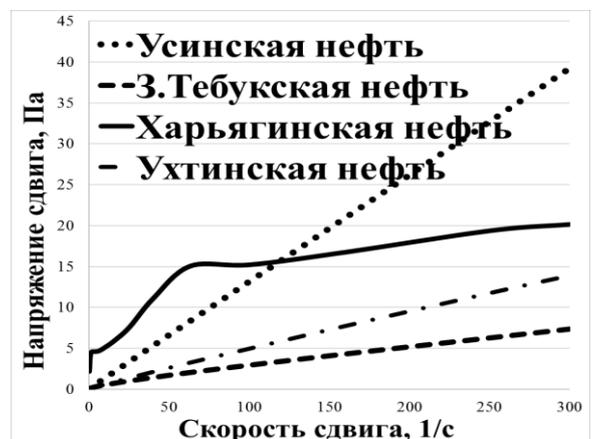


Рисунок 4.6 – Кривая течения нефтей ТПп при 20°C (без ярегской нефти)

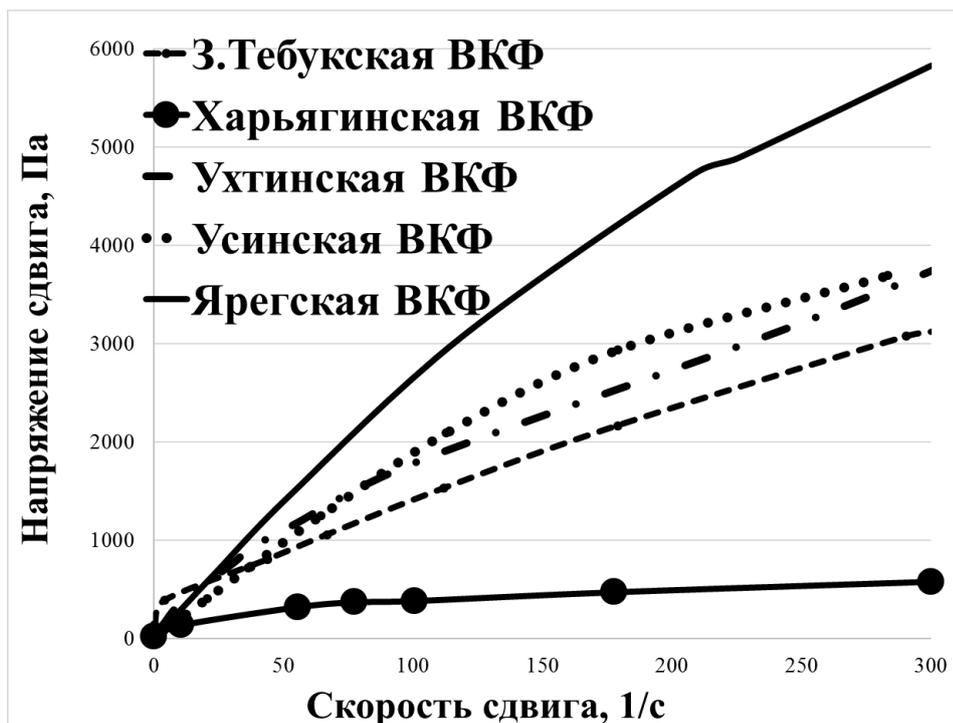


Рисунок 4.7 – Кривая течения ВКФ нефтей ТПп при 20°C

На основании нелинейности полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что при данной температуре исследуемые НДС являются неньютоновскими жидкостями, которые при повышении температуры могут перейти в тип ньютоновских жидкостей. На основании этого актуальным стал вопрос выявления температуры, при которой образцы нефти ТПп и выделенных из нее ВКФ могут проявлять ньютоновские свойства.

Для выбора оптимального температурного диапазона исследования были учтены особенности каждого образца нефти и выявлен единый интервал измерений для возможности последующего анализа и сравнения полученных результатов. Для нефтей ТПп исследуемый температурный диапазон находился от 10 °С до 70 °С, для ВКФ от 20 °С до 140 °С с шагом в 10 °С. Такой интервал обусловлен тем, что при температуре ниже 10 °С парафиновая харьягинская нефть становится прочной и структурированной системой, что приводит к невозможности исследования ее реологических свойств. Температура начала кипения образцов легких нефтей составляет около 70 °С, то есть при более высокой температуре их реологические свойства изменяются не только по причине разрушения структуры, но и ввиду возможного испарения из них легких фракций.

Для ВКФ нижняя граница температурного диапазона обусловлена сильным структурообразованием, а верхняя – отсутствием значительных изменений

структурно-механических свойств исследуемых НДС при использовании более высоких значений температуры, а также отсутствием практического применения данной температуры при транспортировке мазута.

Установлено, что все исследуемые НДС имеют одинаковую тенденцию изменения типа течения при повышении температуры и скорости сдвига, поэтому графические зависимости напряжения сдвига и динамической вязкости от скорости сдвига приводятся лишь для одного образца – парафиновой харьгинской нефти (рисунок 4.8, 4.9).

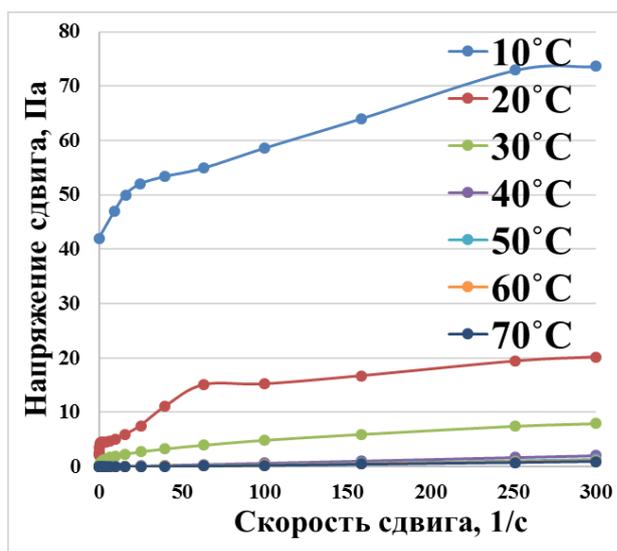


Рисунок 4.8 – Кривая течения парафинистой харьгинской нефти в диапазоне температур от 10 °С до 70 °С

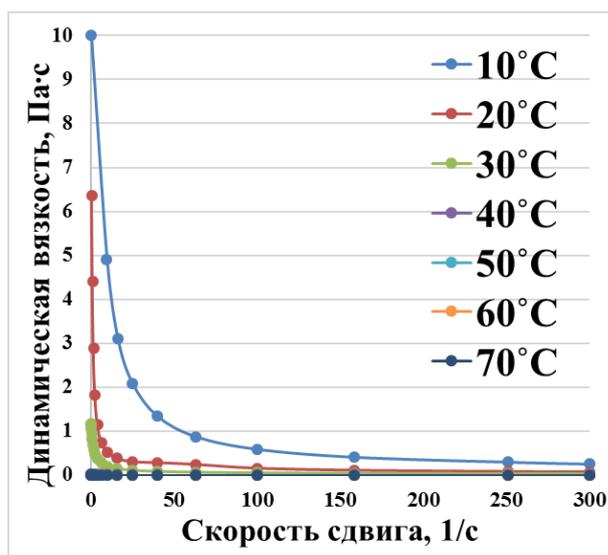


Рисунок 4.9 – Кривая вязкости парафинистой харьгинской нефти в диапазоне температур от 10 °С до 70 °С

В [173] указано, что анализ экспериментальных данных кривых течения и эффективной динамической вязкости можно осуществлять целиком на всем исследуемом диапазоне или разделять на отдельные участки и описывать разными типами течения жидкости. Выбор метода описания всей кривой или отдельных участков остается за исследователем [174]. Таким образом, в данном исследовании реологических свойств НДС кривые течения и вязкости образцов нефти ТПп при температуре ниже температуры ликвидуса (T_L) (подробнее о температуре ликвидуса в главе 5) исследуются в виде единого интервала, а выше температуры фазового перехода были разделены на 2 участка в зависимости от скорости сдвига: при малых значениях скорости сдвига (до 10 с^{-1}) и высоких значениях скорости сдвига (выше 10 с^{-1}).

По кривым текучести и вязкости установлено, что все образцы НДС имеют аномалию вязкости и проявляют свойства псевдопластичной жидкости с пределом текучести при температуре ниже температуры начала кристаллизации. При температуре выше T_L тип жидкости исследуемых НДС зависит от скорости сдвига: при малых скоростях сдвига (до 10 с^{-1}) – НДС являются псевдопластичной жидкостью с пределом текучести, а при высоких скоростях сдвига (выше 10 с^{-1}) проявляют ньютоновские свойства (рисунок 4.10).

Тяжелые нефти (ярегская и усинская), не имеющие T_L , проявляют свойства псевдопластичной жидкости на всем исследуемом диапазоне температур.

В литературе [90] тела, которые начинают течь после достижения некоторого предельного напряжения сдвига, часто называют бингамовым телом или телом Бингама-Воларовича.

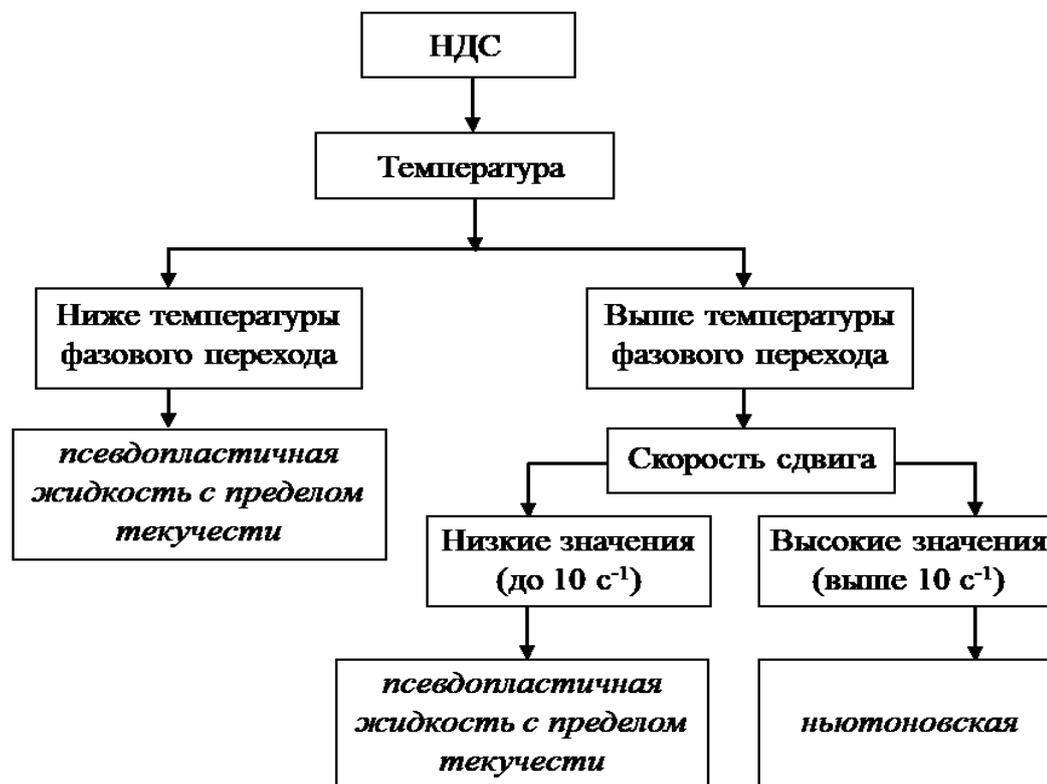


Рисунок 4.10 – Тип течения жидкости для исследуемых НДС при изменении температуры и скорости сдвига.

Такая зависимость поведения от температуры и скорости сдвига объясняется существованием и ориентацией ассоциатов частиц, образующие сетку или каркас [78]. В состав исследуемой тяжелой нефти входит незначительное количество парафинов, которого недостаточно для образования пространственной структуры; таким образом, наличие неньютоновских свойств данных НДС обусловлено

высоким содержанием в них высокомолекулярных компонентов (смолы и асфальтены).

Легкие нефти характеризуются высоким содержанием насыщенных соединений, в том числе твердых парафинов, нефть при температуре ниже температуры ликвидуса представляет собой типичный коллоидный гель, а при более высоких температурах течет как ньютоновская жидкость. При достаточно высоком напряжении сдвига структура разрушается, ее отдельные элементы смещаются необратимо – система начинает течь [64,78,79,149].

4.2 Определение зависимости предельного напряжения сдвига нефтяных дисперсных систем от температуры

Асфальтены, смолы и твердые парафины при различных концентрациях и условиях способны образовывать пространственные структуры коагуляционного и кристаллизационного типов, для разрушения которых необходимо приложить некоторое усилие. Образование сплошной сетки из кристаллов и коллоидных частиц уменьшают сечение русла потока, создают дополнительное торможение смещение одного слоя жидкости по отношению к другому и вызывает более быстрое и прочное застывание дисперсных систем. Стационарное (непрерывное) течение НДС начинается тогда, когда напряжение сдвига τ превышает некоторое предельное напряжение τ_s , соответствующее разрушению структуры и переходу от упругой деформации к вязкому течению [174].

Как видно на рисунке 4.11 для разрушения структуры исследуемых нефтей наибольшее усилие необходимо приложить к тяжелым нефтям (ярегская, усинская), нежели к парафиновым (харьгинская, западно-тебукская, ухтинская). При отделении от нефти светлых дистиллятов предел текучести становится выше для парафиновых мазутов, нежели для нафтено-ароматических (рисунок 4.12). Также установлено, что предельное напряжение сдвига зависит от температуры по степенному закону, что подтверждается коэффициентом детерминации от 0,943 до 0,999 (таблица 4.1). При температуре выше 20-40 °С предел текучести исследуемых НДС близок к нулю и изменяется незначительно, то есть можно сделать вывод о практически полном разрушении структурных формирований в НДС при данной температуре.

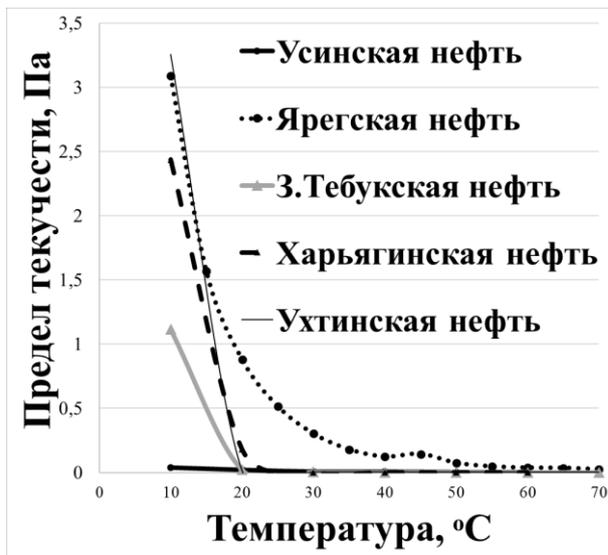


Рисунок 4.11 – Зависимость предельного напряжения сдвига нефтей от температуры

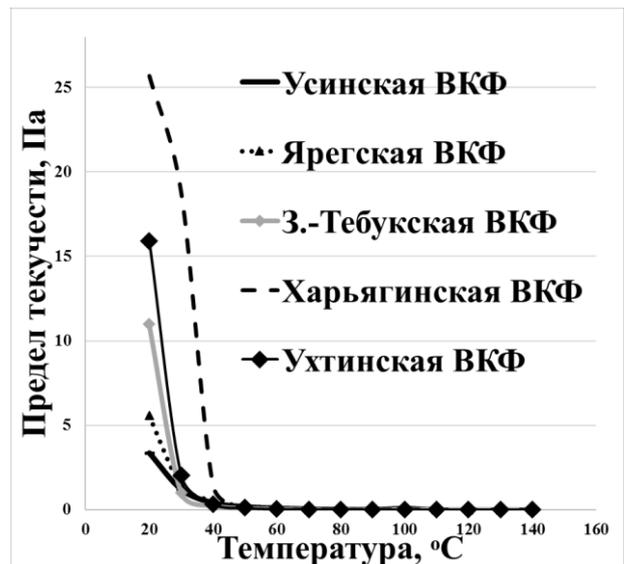


Рисунок 4.12 – Зависимость предельного напряжения сдвига ВКФ от температуры

Таблица 4.1 – Зависимость предельного напряжения сдвига от температуры

Название	Тип НДС	Зависимость предельного напряжения сдвига от температуры	R ²
Ярегская	нефть	$\tau=1,7 \cdot 10^2 \cdot T^{-2,571}$	0,984
	ВКФ	$\tau=7,3 \cdot 10^5 \cdot T^{-3,867}$	0,999
Усинская	нефть	$\tau=1,1 \cdot T^{-1,375}$	0,968
	ВКФ	$\tau=1,3 \cdot 10^5 \cdot T^{-3,453}$	0,947
Харьягинская	нефть	$\tau=4,1 \cdot 10^8 \cdot T^{-6,611}$	0,978
	ВКФ	$\tau=1,1 \cdot 10^9 \cdot T^{-5,851}$	0,943
Западно-Тебукская	нефть	$\tau=3,2 \cdot 10^3 \cdot T^{-3,826}$	0,962
	ВКФ	$\tau=7,4 \cdot 10^3 \cdot T^{-3,071}$	0,981
Ухтинская	нефть	$\tau=4,4 \cdot 10^3 \cdot T^{-3,768}$	0,955
	ВКФ	$\tau=2,1 \cdot 10^6 \cdot T^{-4,12}$	0,969

Также значение предельного напряжения сдвига необходимо знать для оценки пускового (начального) давления, требуемого для возобновления перекачки НДС в случае длительного останова. Если требуемое пусковое давление превышает максимально допустимое давление в трубопроводе и возможности насосного агрегата, то целесообразным будет использование подогрева трубопровода с целью снижения

структурообразования НДС, что приведет к дополнительным тратам, которые должны быть учтены на начальных этапах работы со структурированными НДС.

Пусковое давление зависит от предельного напряжения сдвига НДС и может быть определено по формуле (4.1):

$$P_{min} = 2L\tau_0/R \quad (4.1)$$

где L – длина участка трубопровода, м;

τ_0 – предельное напряжение сдвига НДС, Па;

R – внутренний радиус трубопровода, м.

Условно приняв длину участка трубопровода 100 км (усредненное расстояние между нефтеперекачивающими станциями) с внешним диаметром 720 мм, применяемом на магистральном нефтепроводе «Усинск-Ухта», было определено пусковое давление для исследуемых НДС в диапазоне температур от 10 °С до 70 °С для образцов нефти и от 20 °С до 140 °С для ВКФ (рисунок 4.13). Следует отметить, что наибольшее пусковое давление необходимо использовать при транспортировке парафиновых НДС (харьгинская, ухтинская и западно-тебукская).

Учитывая, что максимальное давление, которое может быть обеспечено на рассматриваемом участке трубопровода, составляет 15 МПа, то для харьгинской нефти целесообразно использовать дополнительный подогрев трубы для достижения температуры нефти выше 20 °С, при которой необходимое пусковое давление снизится практически в 7 раз.

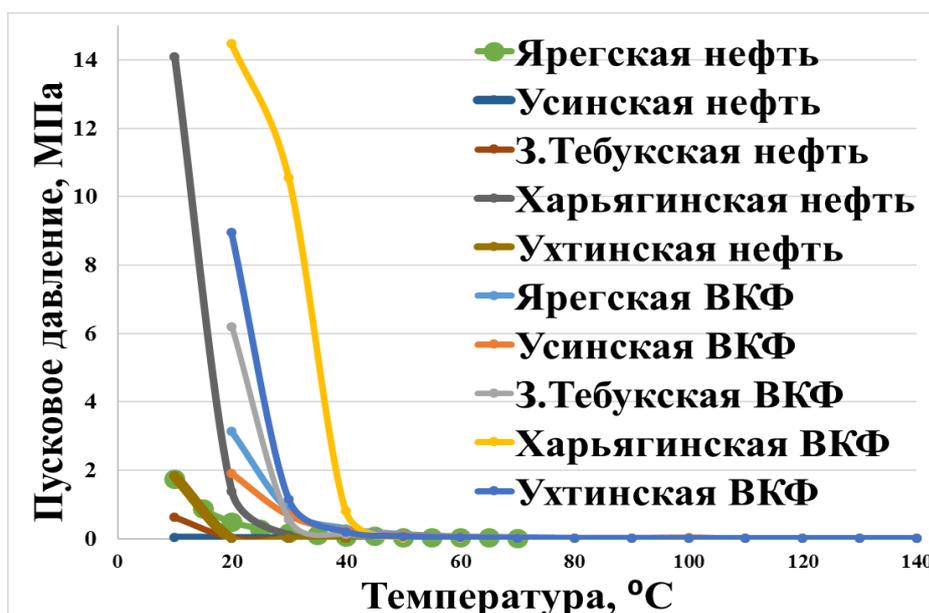


Рисунок 4.13 – Зависимость пускового давления НДС от температуры

В таблице 4.2 приведены значения пускового давления для образцов нефти и мазутов при различных температурах. При достижении температуры выше 40 °С пусковое давление для исследуемых образцов нефти ТПп составляет менее 0,03 МПа, а ВКФ менее 0,15 МПа.

Таблица 4.2 – Пусковое давление НДС при различной температуре, МПа

Температура, °С	Ярегская		Усинская		З.Тебукская		Харьгинская		Ухтинская	
	нефть	ВКФ	нефть	ВКФ	нефть	ВКФ	нефть	ВКФ	нефть	ВКФ
10	0,86	-	0,02	-	0,31	-	6,95	-	0,91	-
20	0,25	1,55	0,01	0,94	0,10	3,06	0,68	7,13	0,01	4,42
30	0,09	0,41	0,01	0,34	0,01	0,29	0,6	5,21	0,01	0,57
40	0,3	0,15	0,01	0,12	0,01	0,07	0,1	0,40	0,01	0,10
50	0,3	0,07	0,01	0,06	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,04
60	0,2	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
70	0,1	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
80	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01
90	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01
100	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01
110	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01
120	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01
130	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01
140	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	0,01

Таким образом, для возврата транспортировки исследуемых НДС в случае длительной остановки оптимальным может быть использование подогрева нефтепровода до 20-40 °С в зависимости от группового углеводородного состава нефти с целью снижения энергозатрат на обеспечение высокого пускового давления, необходимого для прокачки структурированной нефтяной дисперсной системы.

4.3 Исследование тиксотропных свойств нефтей Тимано-Печорской провинции

Тиксотропные структуры, образованные высокомолекулярными компонентами (асфальтены, смолы, твердые парафины) повышают вязкость НДС, увеличивают значения напряжения сдвига, что, таким образом, влияет на выбор технологий добычи, транспортировки и переработки таких систем [64,174-176].

Так при добыче тиксотропной нефти требуется применение более высокого давления для интенсификации течения нефти в порах и трещинах горных пород.

Реологические параметры вязкого течения НДС, в том числе и тиксотропия, зависят от температуры, давления, состава и структуры жидкости. Для возможности сравнения результатов исследования тиксотропных свойств НДС необходимо выбрать единую температуру проведения экспериментов, что является затруднительно и зачастую невозможно даже у близких по составу жидкостей по причине различного температурного интервала структурообразования в НДС. Исследование тиксотропии НДС ТПп проводилось при температуре 20 °С.

В работе [60] предложено описывать тиксотропию по величине площади петли гистерезиса, образованной прямой и обратной кривыми течения в ротационном вискозиметре. Площадь петли гистерезиса, заключенная в пределах единого цикла измерений, характеризует величину механической энергии, необходимой для разрушения тиксотропных связей, отнесенной к единице объема нефти, поэтому энергия тиксотропии определяется как разность площадей под восходящими и нисходящими кривыми поделенные на объем образца и выражается в джоулях, отнесенных к единице объема образца в сдвиговом зазоре [168].

На рисунках 4.14 и 4.15 представлены петли гистерезиса нефтей ТПп при 20 °С. Тот факт, что линия прямого хода не повторяет линию обратного хода, свидетельствует о тиксотропной структуре исследуемой нефти. Чем больше площадь петли гистерезиса, тем более склонна данная нефть к структурообразованию при данных температурных условиях.

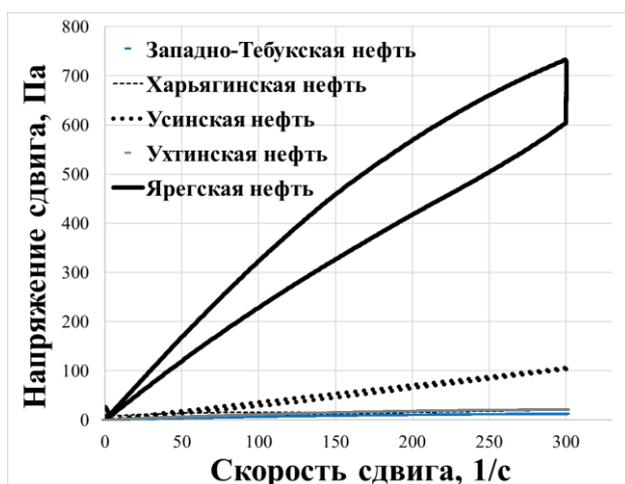


Рисунок 4.14 – Петли гистерезиса нефтей ТПп

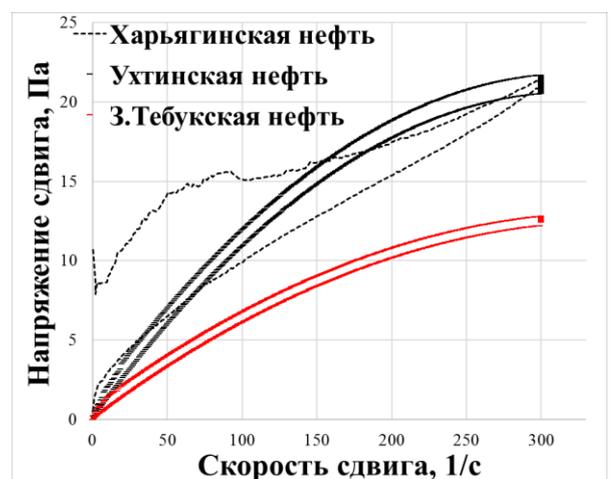


Рисунок – 4.15 Петли гистерезиса легких нефтей ТПп

В таблице 4.3 приведены значения площади петли гистерезиса и энергии тиксотропии. Установлено, что данные параметры прямолинейно зависят от суммарного содержания смол и асфальтенов в системе. Наибольшей энергией обладает тяжелая ярегская нефть по причине наибольшего содержания в ней высокомолекулярных компонентов.

Таблица 4.3 – Энергия тиксотропии нефтей ТПп

Название нефти	Площадь петли гистерезиса при 20 °С, Па/с	Энергия тиксотропии, Дж/м ³ ·10 ⁶	Содержание смол и асфальтенов, мас. %
Ярега	320859,01	7130,2	49
Усинск	1307,76	29,1	47
Ухта	230,25	5,1	38
3. Тебук	24,66	0,5	33
Харьяга	12,09	0,3	25

4.4 Воздействие внешних полей на реологические свойства тяжелой нефти

В нефтяной промышленности для снижения энергозатрат на перекачку нефти используются различные методы, позволяющие улучшить ее реологические свойства, такие как повышение температуры, перекачка нефти с углеводородными разбавителями (маловязкая нефть или конденсат), добавление депрессорных присадок, а также использование внешних источников воздействия, например магнитное поле или виброобработка [94].

Как было показано выше, тяжелая нефть характеризуется высокими значениями предельного напряжения сдвига и энергии тиксотропии за счет наличия значительного количества высокомолекулярных компонентов (смола и асфальтены), которые являются отрицательными компонентами НДС при добыче, транспортировке и переработке. Актуальным становится вопрос подбора методов внешнего воздействия на структурно-механические свойства тяжелой ярегской нефти с целью их улучшения.

В данном исследовании определялось влияние ультразвука, СВЧ, постоянного и переменного магнитного поля, а также разбавителя на энергию тиксотропии тяжелой ярегской нефти. Следует отметить, что в настоящее время

нет универсальной модели и полного теоретического обоснования, позволяющих точно описать процессы, происходящие в НДС при приложении к ней внешнего воздействия. Это обусловлено сложностью происходящих механизмов, отсутствием возможности контроля многих определяющих факторов, а также противоречивостью полученных данных различными авторами [97].

Как видно на рисунке 4.16 кривые течения, полученные после использования внешнего воздействия располагаются выше, чем кривые течения нефти, к которой не применялась какая-либо обработка, а сами петли гистерезиса шире [177-181]. Как будет показано в главе 5 энергия взаимодействия компонентов в НДС высока и зачастую достигает энергии химических связей, но кооперативный характер связей обуславливает их склонность к изменениям при слабоэнергетических воздействиях (магнитное поле, СВЧ, ультразвук), в результате которых вся НДС изменяет структуру и свойства.

В таблице 4.4 показано, что энергия тиксотропии тяжелой нефти без использования внешнего воздействия составляет $7130,2 \cdot 10^6$ Дж/м³, в то время как при использовании переменного магнитного поля она повышается в 1,6 раза, СВЧ – 2,3 раза, постоянного магнитного поля – в 2,7 раз и ультразвука в 3,4 раз.

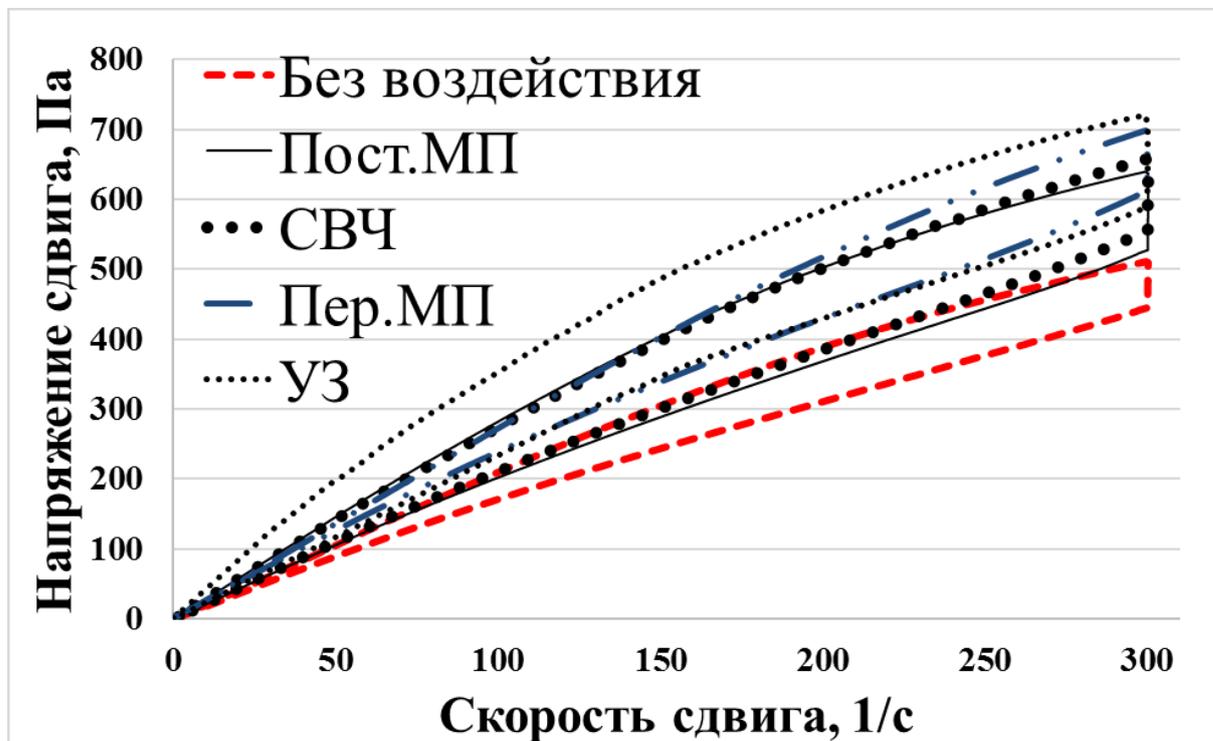


Рисунок 4.16 – Петли гистерезиса тяжелой нефти при использовании внешнего воздействия.

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Приложение внешнего воздействия к НДС заставляет элементарные структурные образования деформироваться либо изменять ориентацию в пространстве, что приводит к образованию «дефектов» системы, которые мгновенно занимаются другими элементами НДС, приводя, таким образом, к общему изменению энергетического равновесия в системе, который происходит за счет поворота каждой молекулы вокруг своей собственной оси, приводящего к перемещению ее центра тяжести, однако не нарушающего взаимный контакт соседних молекул. Дальнейшее развитие межмолекулярного взаимодействия приводит к самопроизвольному уплотнению с уменьшением объема дисперсной фазы, сопровождающимся вытеснением иммобилизованной жидкой дисперсионной среды. Причем образующиеся уплотненные структуры сохраняют в генетической памяти информацию об удаленной фазе, отражающуюся в виде распределенных в структуре напряжений, способствующих быстрому разрушению структуры в определенных направлениях при повторной обработке жидкими средами, повышении температуры, снижении давления, механических, акустических и других воздействиях [97].

Таблица 4.4 – Энергия тиксотропии тяжелой нефти при использовании различных видов внешнего воздействия

Вид воздействия	Площадь петли гистерезиса при 20 °С, Па/с	Энергия тиксотропии, Дж/м ³ ·10 ⁶
Без воздействия	320859,01	7130,2
Переменное магнитное поле	524950,49	11665,6
СВЧ	746071,02	16579,4
Постоянное магнитное поле	871010,83	19355,8
Ультразвук	1112149,06	24714,4

Как показано в таблице 4.4 максимальное влияние на тяжелую нафтенароматическую ярегскую нефть имеет ультразвуковое воздействие. Возможно, что при ультразвуковой обработке происходит уплотнение надмолекулярных структур и перераспределение углеводородных частиц за счет энергии, вносимой в дисперсную систему ультразвуковым полем.

В работе [182] установлено, что при волновом воздействии на НДС происходит конденсация углеводородов и формирование надмолекулярных структур за счет энергии, вносимой в дисперсную систему волновым полем. В исследованиях [127] при обработке НДС с помощью СВЧ наблюдаются деструкция и окислительные процессы в НДС, сопровождающиеся образованием газовой фазы и высокоплавких соединений, нерастворимых в неорганических растворителях. Таким образом, возможно, что повышение энергии тиксотропии в результате обработки может быть обусловлено образованием более прочных структур в исследуемой нефти, причем энергия, вносимая ультразвуковым воздействием значительно выше энергии, полученной в результате обработки НДС магнитным полем или СВЧ.

Одной из ключевых характеристик воздействия на НДС является обратимость многих вызываемых эффектов. Генетическая память НДС или время релаксации зависят от многих факторов, например, от природы НДС, температуры, гидродинамического режима потока, величины нагрузки используемого воздействия и др. В работах [117,118,120,124] было показано, что вязкость тяжелых высоковязких нефтей восстанавливается в течение 2 часов, для парафиновой нефти время релаксации составляет около получаса.

4.5 Воздействие внешних полей и разбавителя на реологические свойства тяжелой нефти

Академик П.А. Ребиндер, основатель физико-химической механики дисперсных систем, отмечал необходимость комплексного использования физико-химических, термических и механических методов при работе с НДС с целью оптимизации технологических процессов [97,168].

Одним из ключевых методов снижения тиксотропных свойств тяжелой нефти, используемых при транспортировке, является использование различных разбавителей, в том числе низкокипящих нефтяных фракций и легких нефтей.

На данном этапе в качестве разбавителя использована легкая западно-тебукская нефть по причине практического применения этой нефти компанией «Лукойл-Ухтанефтегаз» для снижения вязкости ярегской нефти. Содержание

тяжелой нефти в смеси с легкой нефтью выбрано в соответствии с фактическим и планируемым уровнем добычи этих нефтей.

В ходе исследований было установлено, что энергия тиксотропии смеси разнородных нефтей не является аддитивной величиной. В таблице 4.5 показано, что расчетные значения, полученные по правилу аддитивности, значительно превышают экспериментально полученные результаты. Возможно это обусловлено тем, что при разбавлении тяжелой нефти легкой происходит частичное разрушение высокомолекулярных сольватных оболочек и диспергирование надмолекулярных структур дисперсной фазы, состоящих преимущественно из смол и асфальтенов.

Таблица 4.5 – Расчетные и экспериментальные значения энергии тиксотропии смеси тяжелой и легкой нефти

Содержание тяжелой нефти в смеси, мас. %	Энергия тиксотропии, Дж/м ³ ·10 ⁶	
	Расчет	Эксперимент
0	0,5	0,5
8	570,9	3,4
24	1711,6	4,2
50	3565,4	4,9
100	7130,2	7130,2

Следующим этапом являлось исследование влияния внешнего воздействия на структурно-механические свойства смеси легкой и тяжелой нефти. На рисунке 4.17 показано, что при использовании ультразвука, СВЧ, постоянного или переменного поля показатели реологических свойств компаундированной НДС снижаются: петли располагаются ниже, чем для исходного образца, также уменьшается площадь получаемой петли гистерезиса. Следует отметить, что такая тенденция сохраняется для всех компаундированных НДС вне зависимости от содержания тяжелой нефти в системе, поэтому ниже приведены результаты, которые отображают исследования, проведенные на смеси 8 мас. % тяжелой нефти – 92 мас. % легкой нефти. Такая тенденция энергии тиксотропии может быть обусловлена растворением сорбционно-сольватных оболочек асфальтенов, а также их дезагрегированием за счет низкомолекулярных компонентов легкой нефти [183-185].

В таблице 4.6 показано, что энергия тиксотропии компаундированной НДС без использования внешнего воздействия составляет $3,4 \cdot 10^6$ Дж/м³, в то время как

при использовании ультразвука она снижается в 0,3 раза. В случае использования других воздействий значительного изменения энергии тиксотропии не наблюдается. То есть наиболее значимым воздействием является ультразвук.

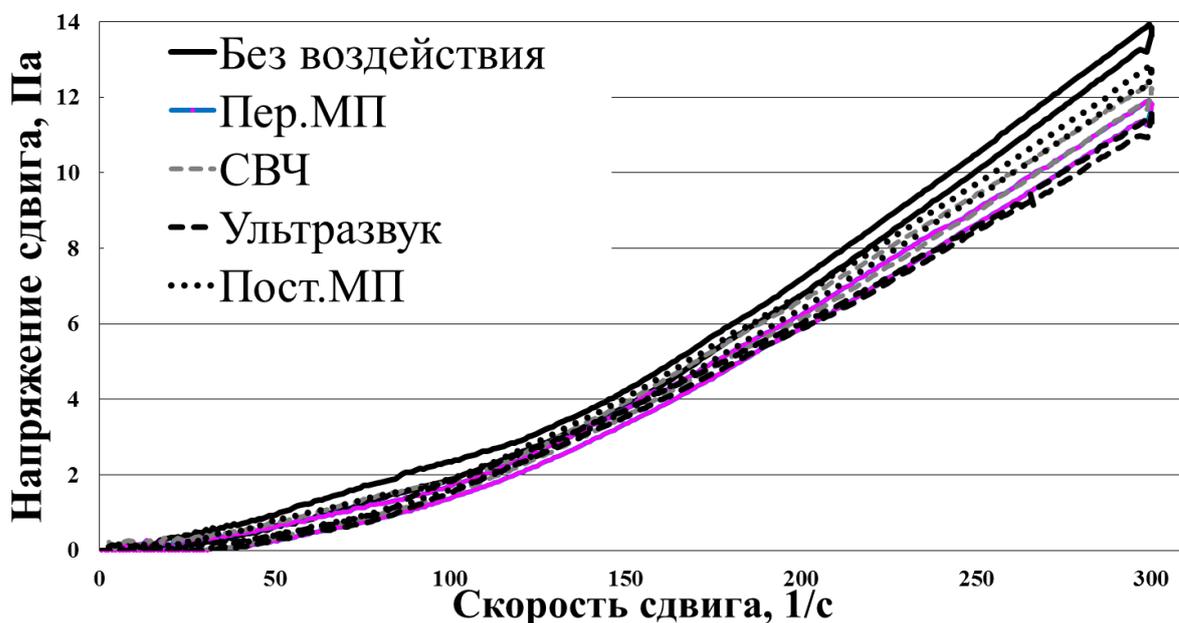


Рисунок 4.17 – Петли гистерезиса смеси тяжелой и легкой нефти при использовании внешнего воздействия

Таблица 4.6 – Изменение энергии тиксотропии смеси тяжелой и легкой нефти при использовании внешнего воздействия

Тип воздействия	Площадь петли гистерезиса при 20 °С, Па/с	Энергия тиксотропии, Дж/м ³ ·10 ⁶
Без воздействия	153,99	3,4
Ультразвук	108,45	3,1
Переменное магнитное поле	141,12	3,3
СВЧ	147,51	3,3
Постоянное магнитное поле	149,82	2,4

Возможно, данный эффект обусловлен тем, что при добавлении легкой нефти к тяжелой происходит растворение и десорбция сольватной оболочки асфальтенов, а также их частичное дезагрегирование, что в свою очередь приводит к появлению нескомпенсированных активных центров асфальтеновых структур, по причине которых они становятся более реакционноспособными к взаимодействию с другими компонентами НДС, например с низкомолекулярными органическими

соединениями, которые могут играть роль частичного растворителя асфальтеновых структур в НДС.

Можно сделать вывод, что ультразвук интенсифицирует процесс полного или частичного диспергирования сольватных оболочек и смолисто-асфальтеновых компонентов дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Таким образом, наиболее оптимальным вариантом улучшения транспортировки тяжелой нефти является ее смешение с легкой нефтью посредством ультразвукового воздействия, что таким образом интенсифицирует процесс растворения высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти и снижения возможности структурообразования при транспортировке таких НДС. Как было указано в подглаве 4.4 время релаксации составляет примерно от получаса до нескольких часов, которое является достаточным для создания благоприятных условий протекания физико-химических процессов при транспортировке и переработке НДС.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

В результате проведенных исследований структурно-механических свойств НДС Тимано-Печорской провинции были сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что все образцы НДС имеют аномалию вязкости и проявляют свойства псевдопластичной жидкости с пределом текучести при температуре ниже температуры ликвидуса. При более высокой температуре тип жидкости исследуемых НДС зависит от скорости сдвига: при малых скоростях сдвига (до 10 c^{-1}) – псевдопластичная жидкость с пределом текучести, а при высоких скоростях сдвига (выше 10 c^{-1}) проявляют ньютоновские свойства. Тяжелые нефти (ярегская и усинская), не имеющие температуры начала кристаллизации парафинов, проявляют свойства псевдопластичной жидкости на всем исследуемом диапазоне температур и скоростей сдвига.
2. Выявлено, что для разрушения структуры исследуемых нефтей наибольшее напряжение сдвига необходимо приложить к тяжелым нефтям (ярегская, усинская), нежели к парафиновым. При отделении светлых дистиллятов от нефти предел текучести становится выше для парафиновых НДС, нежели для нафтено-ароматических. Также установлено, что предельное напряжение сдвига зависит от

температуры и данная зависимость имеет степенной вид для всех исследуемых НДС, что подтверждается коэффициентом корреляции от 0,943 до 0,999. При температуре выше 20-40 °С предел текучести всех образцов НДС изменяется незначительно.

3. Все исследуемые образцы нефтей Тимано-Печорской провинции имеют тиксотропную структуру и чем выше значение содержания смол и асфальтенов в НДС, тем выше показатели площади петли гистерезиса и энергии тиксотропии. Наибольшей энергией тиксотропии обладает тяжелая ярегская нефть по причине наибольшего содержания в ней высокомолекулярных компонентов.

4. Показано, что при воздействии на тяжелую нефть с помощью ультразвука, СВЧ, постоянного и переменного магнитного поля энергия тиксотропии повышается. Без использования внешнего воздействия она составляет $7130,2 \cdot 10^6$ Дж/м³, а при использовании переменного магнитного поля она повышается в 1,6 раза, СВЧ – 2,3 раза, постоянного магнитного поля – в 2,7 раз и ультразвука в 3,4 раз. Это может быть обусловлено усилением межмолекулярного взаимодействия частиц дисперсной фазы в НДС.

5. Установлено, что энергия тиксотропии смеси легкой западно-тебукской и тяжелой ярегской нефтей не является аддитивной величиной, что, возможно, обусловлено разрушением высокомолекулярных сольватных оболочек и диспергированием надмолекулярных структур дисперсной фазы при их смешении. Причем расчетные значения, полученные по правилу аддитивности, значительно превышают экспериментально полученные результаты.

6. Выявлено, что при использовании ультразвука, СВЧ, постоянного или переменного поля на показатели реологических свойств смеси тяжелой и легкой нефтей наблюдается обратная зависимость - уменьшается площадь получаемой петли гистерезиса, а соответственно и энергия тиксотропии. Энергия тиксотропии компаунда без использования внешнего воздействия составляет $3,4 \cdot 10^6$ Дж/м³, а при использовании ультразвука она снижается в 0,3 раза. Такая эффективность ультразвукового воздействия возможно обусловлена тем, что ультразвук интенсифицирует процесс диспергирования сольватных оболочек и смолисто-асфальтеновых компонентов дисперсной фазы в дисперсионной среде.

7. Сделано предположение, что наиболее оптимальным вариантом транспортировки тяжелой нефти является ее смешение с легкой нефтью посредством ультразвукового воздействия.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ НЕФТЕЙ И ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ФРАКЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ (ТЕМПЕРАТУРАХ И СКОРОСТЯХ СДВИГА)

В коллоидных растворах происходит различное по интенсивности межмолекулярное взаимодействие, результатом которого является возникновение различных структур, таких как мицеллы, ассоциаты, кристаллические структуры, которые при различных условиях могут осаждаться из дисперсной системы, вызывая трудности при эксплуатации оборудования, работающего с такими системами. То есть межмолекулярные взаимодействия определяют основные эксплуатационные свойства дисперсных систем [187]. Но ввиду того, что в настоящее время нет единой классификации сил межмолекулярного взаимодействия, было предложено их группировать на физические, определяемые физическими характеристиками взаимодействующих молекул, и химические, приводящие к образованию направленных химических связей. Также различают взаимодействие ближнего и дальнего порядка [97,188].

При исследовании изменения характеристик течения жидкости в широком диапазоне температур и скоростей сдвига представляется возможным прогнозировать структурообразование в НДС при их добыче, транспортировке и переработке.

5.1 Температура ликвидуса и энергия активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем

Структурообразование в НДС является результатом термодинамически выгодных процессов сцепления частиц, приводящих к изменению свободной энергии системы. Связь термодинамических параметров образования НДС и характеристик ее структуры позволяет определить изменение энтальпии, энтропии активации вязкого течения и другие характеристики системы через экспериментально полученные данные реологических свойств НДС.

Понятие об энергии течения имеет фундаментальное значение для активационной теории течения жидкостей, согласно которой элементарная реакция протекает непрерывно от начального до конечного состояния через переходное

состояние, характеризующееся максимальной энергией. Для того чтобы молекула жидкости «перескочила» из одного положения в другое, должны нарушиться связи с окружающими ее молекулами и образоваться связи с новыми соседями [92]. Для разрыва межмолекулярных связей требуется энергия активации E_a , которая является высотой потенциального барьера для перехода молекулы из одного положения равновесия в другое и характеризует меру структурированности исследуемой дисперсной системы [189].

Как было указано в главе 1 энергия активации определяется по уравнению Френкеля-Эйринга (5.1) как тангенс угла наклона прямой на зависимости логарифма динамической вязкости от обратной температуры:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.1)$$

где η – динамическая вязкость НДС, Па·с,

η_0 – постоянная, имеющая размерность вязкости, Па·с,

E_a – энергия активации, Дж/моль,

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,32 Дж/(моль·К),

T – термодинамическая температура, К.

Прологарифмировав уравнение (5.1) получаем:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{RT} \quad (5.2)$$

В соответствии с классическими представлениями о фазовых переходах (ФП), основоположниками которых являются Гиббс, Клапейрон, Клаузиус, Ван-дер-Ваальс, ФП – это переходы вещества из одной фазы в другую. Как правило, в НДС различают ФП двух типов: первого рода (кипение, плавление, кристаллизация и др.) и второго рода (переход в сверхтекучее состояние и др.)

При транспортировке НДС выделяют ФП 1-го рода в виде плавления/кристаллизации структурных элементов системы, в результате осуществления которых изменение термодинамических характеристик происходит скачкообразно.

На рисунке 5.1 показана температурная зависимость динамической вязкости образцов НДС в координатах уравнения Аррениуса [190]. Интересно отметить, что данные зависимости для парафиновых нефтей представлены в виде прямых с

изломом при определенной для каждой НДС температуре, в то время как зависимости для всех исследуемых ВКФ характеризуются выпуклостью без резких перегибов. Нелинейный характер зависимости логарифма вязкости от обратной температуры указывает, что измеряемая величина является сложной и относится к более чем одной стадии реакции.

Точка перегиба на кривой для парафиновых нефтей показывает наличие температуры ликвидуса в НДС, связанного с кристаллизацией парафиновых углеводородов. Данная зависимость для тяжелых нефтей (ярегская, усинская) представляет собой прямую линию, что обусловлено незначительным содержанием парафиновых углеводородов. Для харьягинской, западно-тебукской и ухтинской нефтей зависимость логарифма вязкости от обратной температуры имеет точку перегиба при температурах 40 °С, 30 °С и 23 °С, что соответствует температурам плавления n-алкана $C_{21}H_{44}$, $C_{19}H_{44}$ и $C_{17}H_{36}$.

Выпуклые графики для ВКФ объясняются происходящими параллельными реакциями, обладающими различными энергиями активации. В [191] рекомендуется данную кривую разбивать на два участка, каждый из которых приближен к линейной зависимости, и таким образом получить прилизительные параметры для разных стадий процесса.

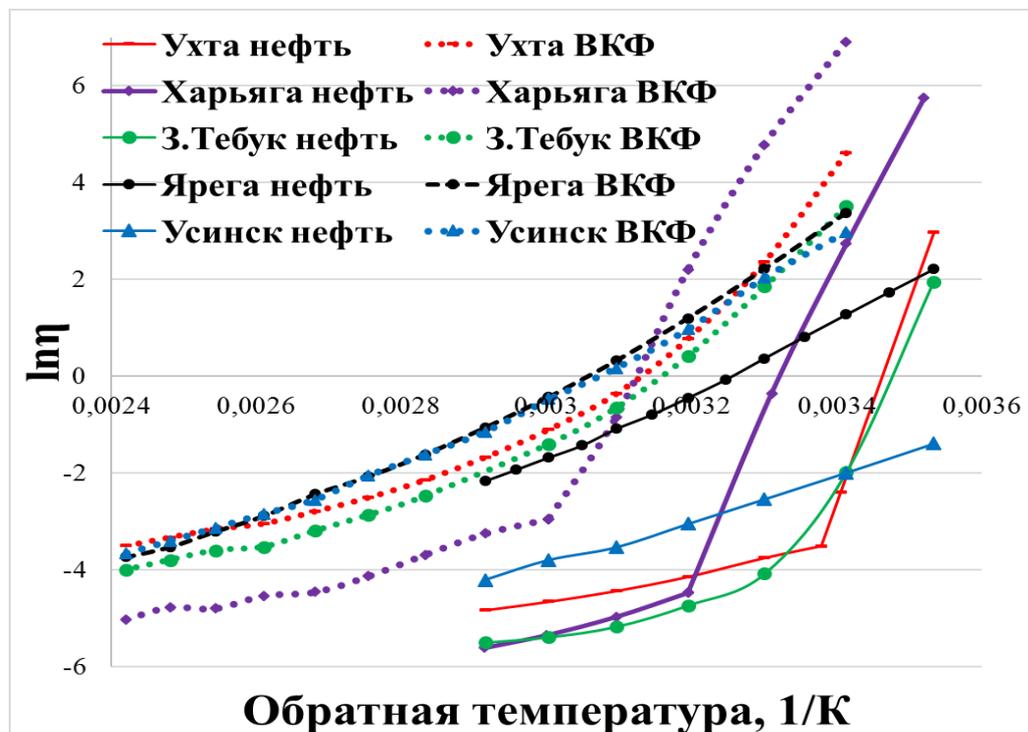


Рисунок 5.1 – Температурная зависимость вязкости в координатах уравнения Аррениуса

Таким образом выявлено, что исследуемые образцы ВКФ нефтей различного состава имеют одинаковую температуру ликвидуса $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует н-алкану $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$.

В таблице 5.1 приведены значения энергии активации вязкого течения исследуемых НДС до и после температуры начала кристаллизации (T_L). Высокие значения энергии активации связаны с необходимостью применения работы не только для образования незаполненных положений равновесия для перехода молекул, а также для разрыва прочных межмолекулярных связей. Причем чем сильнее связи, подлежащие разрыву, тем выше энергия активации. В этом случае структура исследуемой НДС может быть охарактеризована высокой ориентацией компонентов и соответственно низкой степенью свободы.

По причине того, что у тяжелых нефтей нет T_L , то энергия активации определялась на всем исследуемом диапазоне температур (от $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Также следует отметить, что энергия активации тяжелых нефтей тем выше, чем больше –асфальто-смолистых веществ содержится в НДС (энергия активации ярегской нефти $57,9\text{ кДж/моль}$, а содержание АСВ – 49 мас. \% , E_a усинкой нефти $37,8\text{ кДж/моль}$, а АСВ – 47 мас. \%). То есть можно сделать вывод об упрочнении связей в структуре НДС при повышении содержания в ней АСВ. Также на основании значений энергии активации тяжелой нефти можно сделать вывод о существовании средних по силе взаимодействий в ярегской нефти на расстояниях между ними $0,3\text{--}0,7\text{ нм}$ и слабых взаимодействиях в усинской нефти, проявляющихся на расстоянии свыше $0,7\text{ нм}$ на всем исследуемом диапазоне температур.

При сравнении энергии активации парафинистых нефтей Харьягинского ($E_a = 247,2\text{ кДж/моль}$) и Западно-Тебукского ($E_a = 215,6\text{ кДж/моль}$) месторождений до температуры ликвидуса следует, что образование структуры обусловлено высоким содержанием в них насыщенных углеводородов, в том числе н-алканов. Как указано в главе 2, харьягинская нефть содержит 50 мас. \% насыщенных соединений, а западно-тебукская 38 мас. \% . Причем само взаимодействие является сильным, проявляющееся на близких расстояниях (менее $0,3\text{ нм}$).

Энергия активации парафиновых нефтей выше энергии активации нафтено-ароматических нефтей при температурах ниже температуры ликвидуса, то есть

кристаллизационная структура характеризуется более сильными связями и ориентированной структурой, чем коагуляционная.

Наибольшей энергией активации обладает ухтинская нефть (смесевая) ($E_a = 352,9$ кДж/моль) до T_L , что возможно обусловлено практически одинаковым содержанием в ней насыщенных соединений и смол (26 мас. % и 29 мас. % соответственно), упрочняющие структуру НДС при охлаждении.

Таким образом следует, что ухтинская нефть при низких температурах обладает наибольшей силой и ориентацией связей в НДС, а соответственно меньшей степенью свободы по сравнению с другими исследуемыми НДС.

Таблица 5.1 – Энергия активации и температура ликвидуса исследуемых НДС

Название	Температура ликвидуса (T_L), °C	E_a , кДж/моль		$\ln \eta_0$	
		До T_L	После T_L	До T_L	После T_L
Нефть					
Ярега	-	57,9		-22,57	
З. Тебук	30	215,6	30,5	-89,9	-16,3
Харьяга	40	247,2	33,7	-99,1	-17,5
Усинск	-	37,8		-17,5	
Ухта	23	352,9	24,3	-147,1	-13,4
ВКФ					
Ярега	60	77,3	30,5	-89,9	-16,3
З. Тебук	60	91,1	44,9	-34,5	-17,7
Харьяга	60	204,9	29,9	-76,9	-13,9
Усинск	60	70,4	34,7	-25,9	-16,8
Ухта	60	115,4	33,1	-43,2	-13,3

При повышении температуры выше температуры T_L , то есть при расплавлении высокомолекулярных компонентов, энергия активации парафиновых нефтей снижается более чем в 7 раз, что подтверждает тот факт, что структурная прочность парафиновых НДС обусловлена насыщенными соединениями, преимущественно n-алканами. Также резкое снижение энергии активации парафиновых нефтей при повышении температуры обусловлено повышением степени свободы, то есть переходом системы из связнодисперсного состояния в

свободнодисперсное, а само взаимодействие в парафиновых НДС становится слабым, проявляющимся на расстояниях свыше 0,7 нм.

Важно отметить, что энергия активации ухтинской нефти после температуры ликвидуса становится равной 24,3 кДж/моль, то есть самой низкой. На основании этого можно предположить, что при смешении разнородных нефтей легкие н-алканы играют роль частичного растворителя высокомолекулярных соединений тяжелой нефти и при взаимодействии с ними формируют новые надмолекулярные агрегаты, которые при повышении температуры становятся обособленными структурными единицами в НДС. Таким образом, для разрушения структуры НДС, состоящей из большого числа несвязанных компонентов нет необходимости использования высоких значений энергии.

При анализе полученных данных для ВКФ было выявлено, что наибольшей энергией активации при температурах ниже T_L обладают ВКФ парафинистых нефтей (E_a харьгинской ВКФ 204,9 кДж/моль, E_a ухтинской ВКФ 115,4 кДж/моль, E_a западно-тебукской ВКФ 91,1 кДж/моль) по сравнению с энергией активации ВКФ тяжелых нефтей (E_a ярегской ВКФ 77,3 кДж/моль, E_a усинской ВКФ 70,4 кДж/моль). Однако сильным межмолекулярным взаимодействием могут быть охарактеризованы только харьгинская и ухтинская ВКФ (E_a выше 100 кДж/моль) с расстоянием менее 0,3 нм, а все остальные ВКФ (ярегская, усинская, западно-тебукская) имеют среднее по силе взаимодействия на расстояниях 0,3 – 0,7 нм.

При температуре выше 60 °С энергия активации падает в ряду западно-тебукская ВКФ, усинская ВКФ, ухтинская ВКФ, ярегская ВКФ и харьгинская ВКФ, что соответствует энергии активации 44,9 кДж/моль, 34,7 кДж/моль, 33,1 кДж/моль, 30,5 кДж/моль и 29,9 кДж/моль. При данной температуре взаимодействия в НДС слабые, проявляющиеся на расстоянии свыше 0,7 нм. Причиной спада E_a в ВКФ является плавление твердых н-алканов, концентрирующихся в остаточных продуктах нефти.

5.2 Квазитермодинамические характеристики активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем

При взаимодействии молекул углеводородов большую роль играют ван-дер-ваальсовы силы [78]. В НДС на ассоциацию могут влиять водородные связи и

взаимодействие поляризованных молекул. Возможно, что одним из факторов ассоциации высокомолекулярных углеводов является энтропия, связанная с большей вероятностью взаимно параллельной ориентацией длинных цепей таких молекул [79].

Реологические исследования вязкости НДС ТПп позволили рассчитать квазитермодинамические характеристики активации вязкого течения (свободная энергия, энтальпия и энтропия), которые несут значительную информацию о межмолекулярных взаимодействиях в НДС, необходимую не только для понимания процессов структурообразования при добыче, транспортировке и переработке таких НДС, но и для научного описания методов, позволяющих предсказать возможность образования структур НДС, а также оценить их прочностные характеристики, причем энтальпия отвечает за прочностную характеристику структуры НДС, а энтропия – за ее упорядоченность [78]. Методика выполнения расчетов параметров описана в подглаве 1.6. Значения изменения свободной энергии активации, энтропии и энтальпии определялись по уравнениям (1.16), (1.17) и (1.20) соответственно.

На общей величине изменения термодинамических характеристик сказывается различие в степени взаимодействия компонентов в НДС при переходе от начального состояния к активированному комплексу, поэтому значения изменения термодинамических характеристик активации вязкого течения следует рассматривать как сумму внешнего (за счет взаимодействия компонентов НДС) и внутренней вкладов [191].

На рисунках 5.2 – 5.5 представлены зависимости изменения энтальпии и энтропии активации вязкого течения образцов нефтей ТПп и ВКФ от температуры. Как видно, при достижении температуры выше температуры начала кристаллизации значения ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger резко скачкообразно снижаются, на основании чего можно сделать вывод о происходящих структурных изменениях – о разрыве связей в НДС, которые повышают величины термодинамических характеристик исходного состояния неподвижной НДС и приближают их к величинам термодинамических характеристик активированного комплекса (рисунок 5.6).

Для образцов НДС, не имеющих T_L (тяжелая нефть), изменение термодинамических показателей незначительно, что, возможно, обусловлено

низким температурным диапазоном исследования свойств НДС, который не имеет сильного влияния на смолисто-асфальтеновые компоненты, преимущественно составляющие структуру таких НДС.

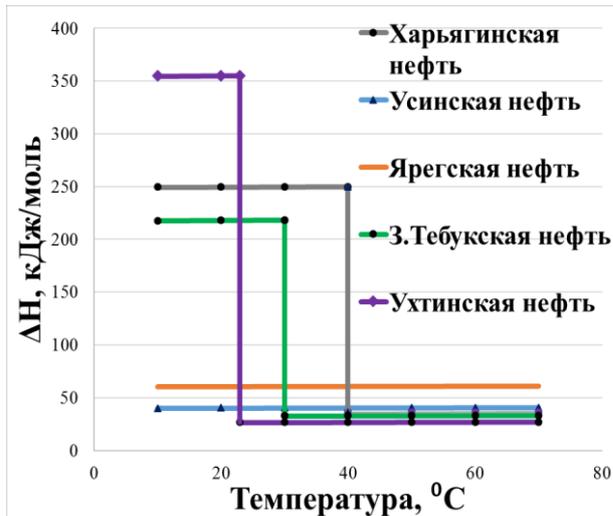


Рисунок 5.2 – Температурная зависимость энтальпии активации вязкого течения нефти

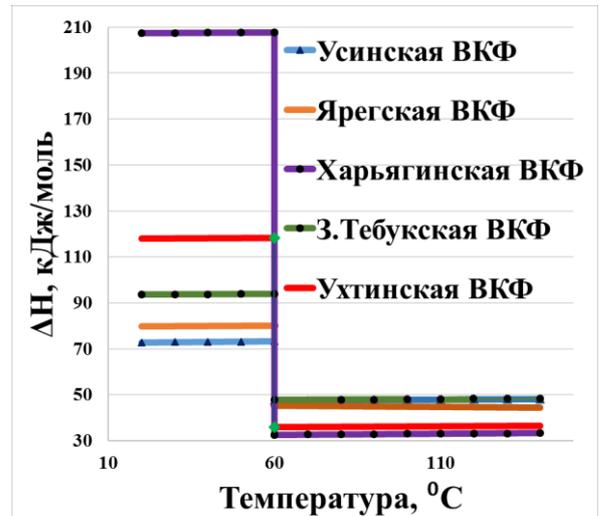


Рисунок 5.3 – Температурная зависимость энтальпии активации вязкого течения ВКФ

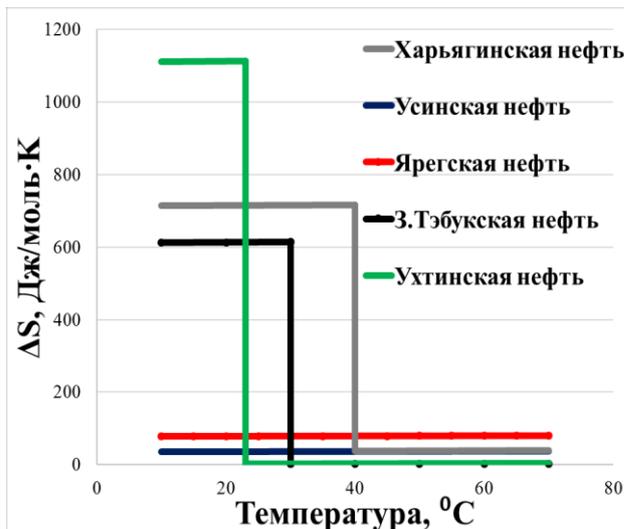


Рисунок 5.4 – Температурная зависимость энтропии активации вязкого течения нефти

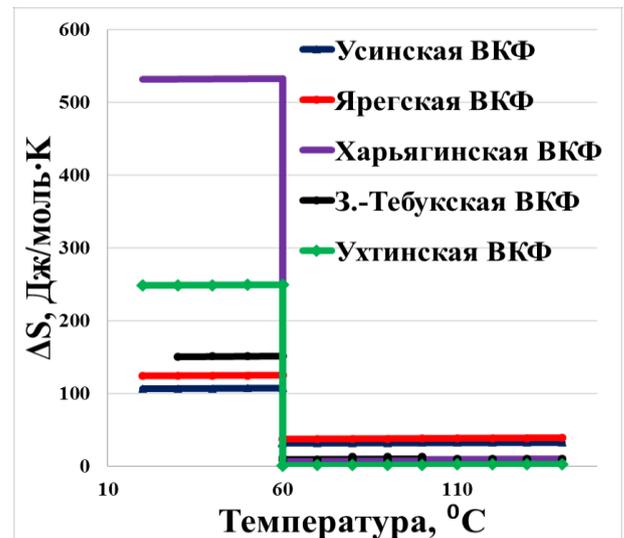


Рисунок 5.5 – Температурная зависимость энтропии активации вязкого течения ВКФ

В таблице 5.2 представлены усредненные значения изменения энтальпии и энтропии активации вязкого течения исследуемых НДС при температурах выше и ниже температуры ликвидуса.

При сравнении термодинамических показателей образцов нефтей можно сделать вывод, что при повышении температуры значения изменения энтальпии

для парафиновых НДС снизилось более чем на 80 %, а энтропии на 90 %. Для нафтно-ароматических НДС ΔH^\ddagger снизилось практически в 2 раза, а ΔS^\ddagger в 3,5 раз.

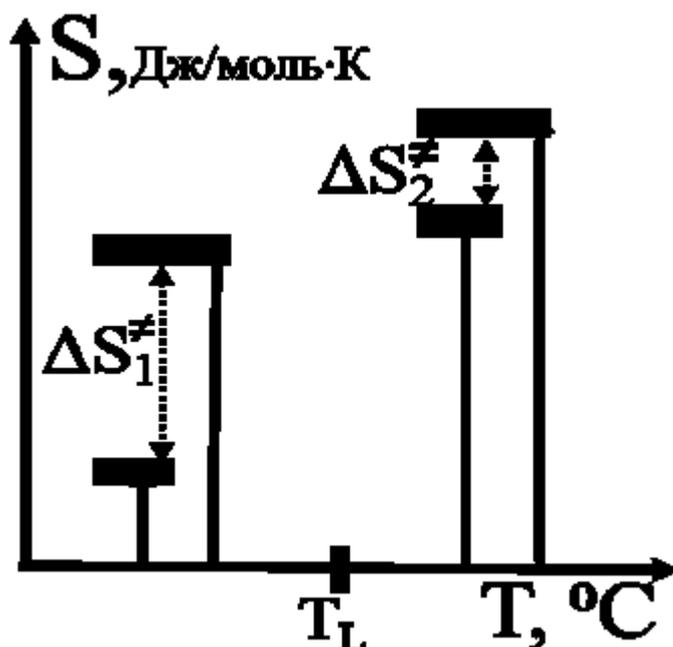


Рисунок 5.6 – Схема изменения термодинамических характеристик при повышении температуры

Таблица 5.2 – Изменение энтальпии и энтропии активации вязкого течения

Название	Температура ликвидуса (T_L), °C	ΔH^\ddagger , кДж/моль		ΔS^\ddagger , Дж/моль·К	
		До T_L	После T_L	До T_L	После T_L
Нефть					
Ярега	-	60,5		79,1	
З. Тебук	30	218,0	33,1	613,2	2,0
Харьяга	40	249,7	36,3	715,7	39,1
Усинск	-	40,4		37,1	
Ухта	23	355,3	26,9	1113,3	3,1
ВКФ					
Ярега	60	79,9	44,9	124,4	37,9
З. Тебук	60	93,7	48,1	150,9	13,1
Харьяга	60	207,6	33,0	532,3	9,6
Усинск	60	73,1	37,8	106,8	32,1
Ухта	60	118,0	36,2	249,0	4,9

На основании сравнения ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger нефти и мазутов при температурах ниже T_L следует, что для разрушения структуры нефти необходимо приложить больше работы ввиду высокого содержания разнородных компонентов, в то время как структура мазутов представлена схожими высокомолекулярными компонентами, не образующими сильные ММВ при охлаждении.

На основании положительных значений свободной энергии активации вязкого течения НДС при повышении температуры (рисунок 5.7, 5.8) следует, что структурные особенности всех исследуемых НДС обусловлены энтальпийным фактором, то есть прочностной характеристикой.

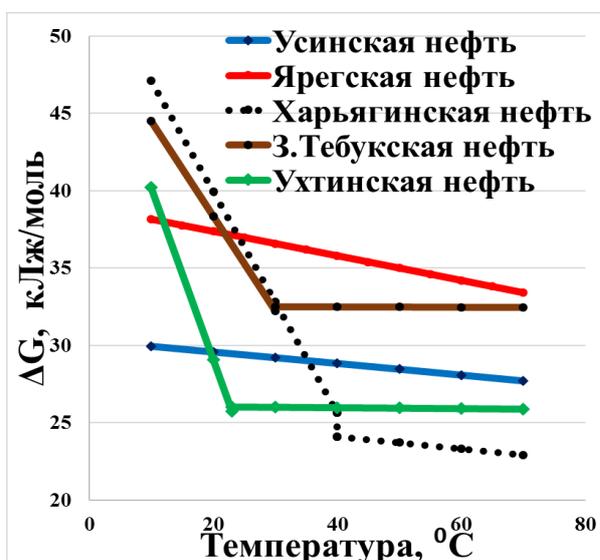


Рисунок 5.7 – Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения образцов нефтей ТПп

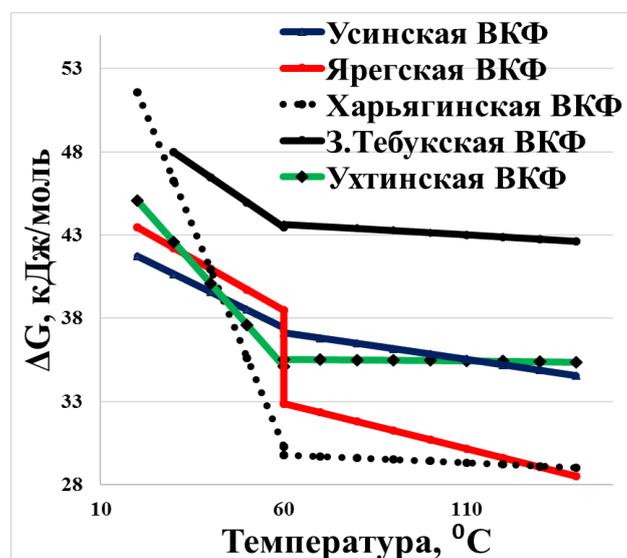


Рисунок 5.8 – Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения образцов ВКФ

5.3 Исследования силы межмолекулярного взаимодействия в нефтяных дисперсных системах как функции частоты перескока молекул

На основании известных значений энергии активации вязкого течения исследуемых образцов НДС по формуле (1.12) определена частоты перескока молекул, которую можно рассматривать как параметр оценки силы межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в НДС. Чем выше значение частоты, тем меньше сила ММВ.

В таблице 5.3 показаны усредненные значения частоты перескока молекул НДС в исследуемом диапазоне температур в интервале до и после T_L .

На основании полученных результатов подтверждается, что ММВ уменьшается при повышении температуры выше T_L , что связано с увеличением степени свободы. При температурах ниже T_L ММВ парафиновых нефтей выше, нежели ММВ нафтено-ароматических, однако при повышении температуры наблюдается обратная ситуация. Такой результат обусловлен типом структуры НДС. При низких температурах парафиновая нефть обладает кристаллизационной структурой, в которой цепи n-алканов удерживают высокомолекулярные компоненты НДС, образуя прочную связь. При плавлении структура разрушается, переходя в жидкое состояние. Коагуляционная структура, которой обладает тяжелая нефть, не сильно подвержена используемому в данном исследовании температурному воздействию и практически полностью сохраняет свои свойства.

Таблица 5.3 – Частота перескока молекул исследуемых НДС, Гц

Название	Температура ликвидуса (T_L), °С	Нефть		ВКФ	
		До T_L	После T_L	До T_L	После T_L
Ярега	-	4,1·10 ³		2,5	2,9·10 ⁶
З.Тебук	30	2,3·10 ⁻²⁵	7,9·10 ⁷	1,5·10 ⁻²	7,3
Харьяга	40	1,7·10 ⁻³⁰	3,6·10 ⁷	2,9·10 ⁻²¹	6,2·10 ⁸
Усинск	-	4,9·10 ⁶		17,6	5,8·10 ⁶
Ухта	23	2,0·10 ⁻⁵⁰	2,9·10 ⁻²¹	1,3·10 ⁷	2,8·10 ⁸

При сравнении ММВ нефтей и ВКФ до температуры начала кристаллизации было выявлено, что ММВ парафиновых нефтей при температурах ниже T_L выше, чем ММВ ВКФ, в то время как ММВ компонентов нафтено-ароматических НДС ниже для нефтей нежели ВКФ.

При температурах выше T_L наблюдаются противоположные результаты: ММВ парафиновых нефтей ниже ММВ их ВКФ, а ММВ нафтено-ароматических нефтей выше, чем ММВ ВКФ.

В таблице 5.4 представлены зависимости частоты перескока молекул от вязкости НДС в диапазоне температур от начала исследования до температуры

ликвидуса и от T_L до температуры конца исследования. Как видно, все полученные зависимости имеют степенной вид, что подтверждается высоким коэффициентом детерминации от 0,955 до 0,998.

Таблица 5.4 – Зависимость частоты перескока молекул от вязкости

Образец	Температурный диапазон измерений, °С	T_L , °С	Зависимость частоты перескока молекул от вязкости	
			Формула	r^2
Нефть				
Ярегская	10 - 80	-	$J=1,6 \cdot 10^3 \eta^{-0,995}$	0,995
З.-Тебукская	10 - T_L	30	$J=9 \cdot 10^{-27} \eta^{-0,976}$	0,976
	T_L - 80		$J=10^6 \eta^{-0,886}$	0,955
Харьягинская	10 - T_L	40	$J=10^{-31} \eta^{-1,009}$	0,989
	T_L - 80		$J=2,4 \cdot 10^5 \eta^{-0,954}$	0,967
Усинская	10 - 80	-	$J=1,7 \cdot 10^5 \eta^{-1,018}$	0,996
Ухтинская	10 - T_L	23	$J=10^{-51} \eta^{-0,997}$	0,997
	T_L - 80		$J=2 \cdot 10^7 \eta^{-0,989}$	0,989
Высококипящая фракция				
Ярегская	20 - T_L	60	$J=4,4 \eta^{-0,998}$	0,998
	T_L - 140		$J=1,7 \cdot 10^5 \eta^{-1,011}$	0,994
З.-Тебукская	20 - T_L	60	$J=1,1 \cdot 10^2 \eta^{-0,895}$	0,988
	T_L - 140		$J=0,8 \cdot 10^3 \eta^{-2,588}$	0,959
Харьягинская	20 - T_L	60	$J=7 \cdot 10^{-22} \eta^{-0,95}$	0,997
	T_L - 140		$J=8 \cdot 10^6 \eta^{-0,981}$	0,959
Усинская	20 - T_L	60	$J=28,4 \eta^{-1,005}$	0,996
	T_L - 140		$J=3,5 \cdot 10^5 \eta^{-1,012}$	0,991
Ухтинская	20 - T_L	60	$J=0,01 \eta^{-4,333}$	0,969
	T_L - 140		$J=2 \cdot 10^7 \eta^{-0,963}$	0,987

5.4 Изменение энергии активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем при повышении скорости сдвига

Следующим этапом исследования было выявление структурных изменений в НДС при повышении деформации, то есть при увеличении скорости сдвига. Следует отметить, что нафтено-ароматические нефти (ярегская и усинская) имеют одинаковое поведение структурных изменений, точно также как и парафиновые (харьягинская, западно-тебукская, ухтинская) нефти, поэтому в дальнейшем будут приведены рисунки только для двух образцов – харьягинской и ярегской нефтей, которые являются характерными представителями НДС своего класса. То есть усинская нефть будет иметь схожее изменение структурного поведения с ярегской нефтью, а западно-тебукская и ухтинская с харьягинской.

На рисунках 5.9 и 5.10 приведены зависимости логарифма вязкости от обратной температуры НДС в диапазоне скоростей сдвига от $0,15 \text{ с}^{-1}$ до 300 с^{-1} для нафтено-ароматической ярегской и парафиновой харьягинской нефти соответственно.

Как видно на рисунке 5.9 и в таблице 5.5 при повышении скорости сдвига ярегская нефть и ВКФ меняет свои структурные свойства незначительно, а энергия активации для нефти снижается с $57,9 \text{ кДж/моль}$ до $52,1 \text{ кДж/моль}$, а для ВКФ с $77,3 \text{ кДж/моль}$ до $69,7 \text{ кДж/моль}$ при температурах ниже T_L и с $30,5 \text{ кДж/моль}$ до $30,2 \text{ кДж/моль}$ при более высоких температурах.

Энергия активации нафтено-ароматической усинской НДС снижается также незначительно с $37,8 \text{ кДж/моль}$ до $36,5 \text{ кДж/моль}$ для нефти, а для ВКФ с $70,4 \text{ кДж/моль}$ до $65,9 \text{ кДж/моль}$ при температурах ниже температуры фазового перехода, а при более высоких температурах практически не меняется (с $34,7 \text{ кДж/моль}$ до $34,5 \text{ кДж/моль}$).

На всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига ММВ ярегской НДС характеризуется как среднее, проявляющееся на расстоянии $0,3 - 0,7 \text{ нм}$, а ММВ усинской нефти как слабое (расстояние свыше $0,7 \text{ нм}$). Расстояние ММВ ВКФ нафтено-ароматических нефтей увеличивается с $0,3 \text{ нм}$ до выше $0,7 \text{ нм}$ при повышении скорости сдвига и температуры.

Для парафиновых нефтей (рисунок 5.10, таблица 5.5) на основании значительного отклонения полученных кривых на зависимости логарифма вязкости

от обратной температуры при высоких скоростях сдвига и температурах ниже T_L , можно сделать вывод о значительном разрушении структуры нефти и ВКФ. Так, энергия активации вязкого течения харьгинской нефти при температурах ниже T_L снижается с 247,2 кДж/моль до 85,4 кДж/моль, а для ВКФ – с 204,9 кДж/моль до 85,9 кДж/моль. При более высоких температурах изменения не столь значительны: энергия активации вязкого течения нефти снижается с 33,7 кДж/моль до 22,3 кДж/моль, а ВКФ – с 29,9 кДж/моль до 28,0 кДж/моль. Также следует отметить, что для ВКФ наблюдается снижение температуры начала кристаллизации при высоких скоростях сдвига с 60 °С до 50 °С, но для возможности более полного сравнения изменения термодинамических характеристик T_L была принята 60 °С при всех скоростях деформации.

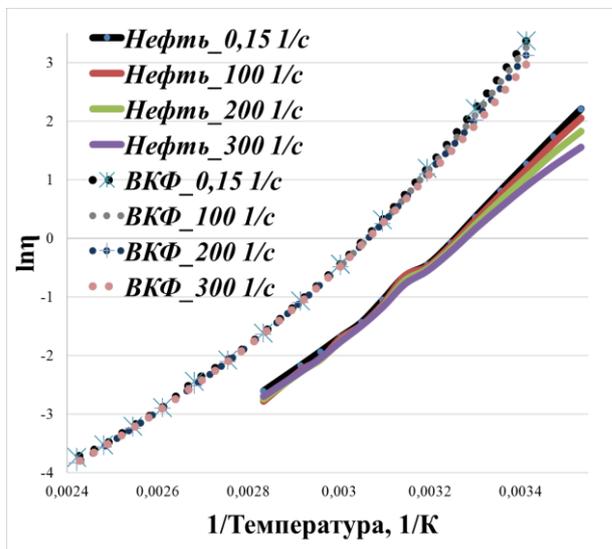


Рисунок 5.9 – Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры ярегской НДС при различных скоростях сдвига

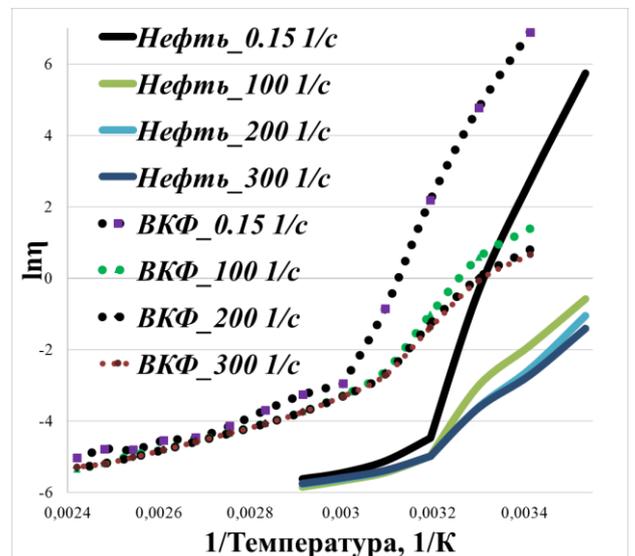


Рисунок 5.10 – Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры харьгинской НДС при различных скоростях сдвига

Энергия активации вязкого течения западно-тебукской нефти снижается с 215,6 кДж/моль до 76,4 кДж/моль при температурах ниже T_L и с 30,5 кДж/моль до 19,0 кДж/моль при более высоких температурах. Энергия активации вязкого течения ВКФ снижается с 91,1 кДж/моль до 79,1 кДж/моль и с 44,9 кДж/моль до 40,8 кДж/моль.

Энергия активации вязкого течения ухтинской нефти снижается с 352,9 кДж/моль до 96,3 кДж/моль при температурах ниже T_L и с 24,3 кДж/моль до 23,1 кДж/моль при более высоких температурах. Энергия активации вязкого

течения ВКФ ухтинской нефти снижается с 115,4 кДж/моль до 77,9 кДж/моль и с 33,1 кДж/моль до 32,3 кДж/моль.

Таким образом, для парафиновых НДС при температуре ниже T_L при повышении скорости сдвига происходит ослабление ММВ в результате увеличения расстояния между взаимодействующими компонентами с менее 0,3 нм до 0,7 нм. При более высокой температуре ММВ парафиновых НДС является слабым, а само взаимодействие происходит на расстояниях выше 0,7 нм.

Таблица 5.5 – Энергия активации вязкого течения, кДж/моль

НДС	$T_L, ^\circ\text{C}$	0,15 с ⁻¹		100 с ⁻¹		200 с ⁻¹		300 с ⁻¹	
		До T_L	После T_L	До T_L	После T_L	До T_L	После T_L	До T_L	После T_L
Нефть									
Ярега	-	57,9		57,9		55,4		52,1	
З. Тебук	30	215,6	30,5	96,2	20,2	83,8	19,4	76,4	19,0
Харьяга	40	247,2	33,7	104,9	25,3	94,6	22,9	85,4	22,3
Усинск	-	37,8		36,9		36,6		36,5	
Ухта	23	352,9	24,3	129,7	23,4	106,4	23,4	96,3	23,1
ВКФ									
Ярега	60	77,3	30,5	75,7	30,5	72,9	30,3	69,8	30,2
З. Тебук	60	91,1	44,9	83,2	40,6	80,7	40,9	79,1	40,8
Харьяга	60	204,9	29,9	101,8	28,4	88,4	28,1	85,9	28,0
Усинск	60	70,4	34,7	66,6	34,6	66,1	34,6	65,9	34,5
Ухта	60	115,4	33,1	81,3	32,4	78,8	32,4	77,9	32,3

В практическом смысле это означает, что для оптимизации процесса транспортировки парафиновых нефтей можно использовать не только максимально допустимую температуру перекачки, но и увеличить скорость деформации, то есть скорость потока перекачиваемой жидкости до допустимых пределов.

5.5 Изменение квазитермодинамических характеристик активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем при повышении скорости сдвига

В таблицах 5.6 и 5.7 приведены усредненные значения изменения энтальпии и энтропии активации вязкого течения исследуемых НДС соответственно, которые определялись при температурах ниже начала кристаллизации и выше.

Как видно, числовые значения термодинамических характеристик снижаются для всех НДС, что говорит о происходящих структурных изменениях в системе независимо от группового углеводородного состава и преобладающих компонентов: структура активированного состояния исследуемых НДС менее упорядочена, чем исходного состояния, а сам процесс активации вязкого течения при повышении скорости сдвига связан с деструкцией надмолекулярных структур. При температурах выше T_L изменения термодинамических параметров не столь значительны.

Энтальпия активации вязкого течения ярегской и усинской нефтей снижается с 60,5 кДж/моль до 54,7 кДж/моль и с 40,4 кДж/моль до 39,1 кДж/моль, а энтропия с 79,1 Дж/моль·К до 62,2 Дж/моль·К и с 37,1 Дж/моль·К до 32,6 Дж/моль·К соответственно. ΔH^\ddagger ярегской ВКФ снижается с 79,9 кДж/моль до 72,3 кДж/моль, а ΔS^\ddagger с 124,4 Дж/моль·К до 101,5 Дж/моль·К при температурах ниже T_L , при более высоких температурах энтальпия снижается незначительно – с 44,9 кДж/моль до 44,0 кДж/моль, а энтропия – с 37,9 Дж/моль·К до 37,1 Дж/моль·К.

Термодинамические параметры активации вязкого течения усинской ВКФ снижаются с 73,1 кДж/моль до 68,5 кДж/моль для энтальпии и с 106,8 Дж/моль·К до 93,8 Дж/моль·К для энтропии при температурах ниже T_L . При более высоких температурах энтальпия снижается с 37,8 кДж/моль до 37,5 кДж/моль, а энтропия с 32,1 Дж/моль·К до 31,5 Дж/моль·К.

Наиболее значительное снижение энтальпии при низких температурах наблюдается для ухтинской, харьгагинской и западно-тебукской нефтей, которое составило с 355,3 кДж/моль до 98,8 кДж/моль, с 249,7 кДж/моль до 87,9 кДж/моль и с 218,0 кДж/моль до 78,8 кДж/моль соответственно. Такое же резкое снижение характерно и для энтропии активации вязкого течения этих нефтей – с 1113,0 Дж/моль·К до 245,2 Дж/моль·К для ухтинской нефти, с 715,7 Дж/моль·К до

205,9 Дж/моль·К для харьгинской нефти и с 613,2 Дж/моль·К до 154,8 Дж/моль·К для западно-тебукской нефти. При более высоких температурах (выше T_L) изменения термодинамических параметров не столь значительны: для ухтинской нефти ΔH^\ddagger снижается с 26,9 кДж/моль до 24,8 кДж/моль, а ΔS^\ddagger с 3,1 Дж/моль·К до 2,0 Дж/моль·К; для харьгинской нефти ΔH^\ddagger снижается с 36,3 кДж/моль до 25,1 кДж/моль, а ΔS^\ddagger с 39,1 Дж/моль·К до 6,6 Дж/моль·К; для западно-тебукской нефти ΔH^\ddagger снижается с 33,1 кДж/моль до 21,7 кДж/моль, а ΔS^\ddagger с 2,0 Дж/моль·К до минус 33,8 Дж/моль·К.

Таблица 5.6 – Энтальпия активации вязкого течения, кДж/моль

НДС	$T_L, ^\circ\text{C}$	0,15 с ⁻¹		100 с ⁻¹		200 с ⁻¹		300 с ⁻¹	
		До T_L	После T_L	До T_L	После T_L	До T_L	После T_L	До T_L	После T_L
Нефть									
Ярега	-	60,5		60,5		58,0		54,7	
З. Тебук	30	218,0	33,1	98,6	22,6	86,2	22,1	78,8	21,7
Харьяга	40	249,7	36,3	107,3	27,9	97,0	25,6	87,9	25,1
Усинск	-	40,4		39,5		39,2		39,1	
Ухта	23	355,3	26,9	132,1	26,0	108,9	25,1	98,8	24,8
ВКФ									
Ярега	60	79,9	44,9	78,3	44,7	75,5	44,4	72,3	44,0
З. Тебук	60	93,7	48,1	85,8	43,9	83,3	43,7	81,7	43,4
Харьяга	60	207,6	33,0	104,4	31,5	90,9	31,2	88,5	31,1
Усинск	60	73,1	37,8	69,2	37,7	68,7	37,6	68,5	37,5
Ухта	60	118,0	36,2	83,9	35,5	81,4	34,6	80,5	33,8

Изменение термодинамических характеристик для ВКФ легких нефтей не столь резкие и составляют при температурах ниже T_L :

- Ухтинская ВКФ: ΔH^\ddagger – с 118,0 кДж/моль до 80,5 кДж/моль; ΔS^\ddagger – с 249,0 Дж/моль·К до 134,1 Дж/моль·К.
- Харьгинская ВКФ: ΔH^\ddagger – с 207,6 кДж/моль до 88,5 кДж/моль; ΔS^\ddagger – с 532,3 Дж/моль·К до 179,2 Дж/моль·К.

– Западно-Тебукская ВКФ: ΔH^\ddagger – с 93,7 кДж/моль до 81,7 кДж/моль; ΔS^\ddagger – с 150,9 Дж/моль·К до 115,9 Дж/моль·К.

При температурах выше T_c :

– Ухтинская ВКФ: ΔH^\ddagger – с 36,2 кДж/моль до 33,8 кДж/моль; ΔS^\ddagger – с 4,9 Дж/моль·К до 3,5 Дж/моль·К.

– Харьягинская ВКФ: ΔH^\ddagger – с 33,0 кДж/моль до 31,1 кДж/моль; ΔS^\ddagger – с 9,6 Дж/моль·К до 7,1 Дж/моль·К.

– Западно-Тебукская ВКФ: ΔH^\ddagger – с 48,1 кДж/моль до 43,4 кДж/моль; ΔS^\ddagger – с 13,1 Дж/моль·К до 2,1 Дж/моль·К.

Таблица 5.7 – Энтропия активации вязкого течения, Дж/моль·К

НДС	$T_L, ^\circ\text{C}$	$0,15 \text{ c}^{-1}$		100 c^{-1}		200 c^{-1}		300 c^{-1}	
		До T_L	После T_L	До T_L	После T_L	До T_L	После T_L	До T_L	После T_L
Нефть									
Ярега	-	79,1		78,5		72,1		62,2	
З. Тебук	30	613,2	2,0	220,2	-30,2	179,3	-32,6	154,8	-33,8
Харьяга	40	715,7	39,1	266,8	16,1	235,6	8,4	205,9	6,6
Усинск	-	37,1		34,2		33,1		32,6	
Ухта	23	1113,0	3,1	358,1	2,9	279,4	2,7	245,2	2,0
ВКФ									
Ярега	60	124,4	37,9	119,8	37,3	111,5	37,2	101,5	37,1
З. Тебук	60	150,9	13,1	128,7	2,8	120,8	2,7	115,9	2,1
Харьяга	60	532,3	9,6	226,9	8,1	186,5	7,3	179,2	7,1
Усинск	60	106,8	32,1	96,1	31,9	94,4	31,6	93,8	31,5
Ухта	60	249,0	4,9	144,4	4,5	136,8	4,0	134,1	3,5

Следует отметить, что западно-тебукская нефть при высоких скоростях сдвига (выше 100 c^{-1}) имеет отрицательные значения энтропии активации вязкого течения (от -30,2 Дж/моль·К до -33,8 Дж/моль·К), на основании чего можно сделать вывод, что активированное состояние данной НДС становится более упорядочено, чем исходное, то есть НДС теряет степень свободы, причем при повышении

скорости сдвига с 100 с^{-1} до 300 с^{-1} структурная конфигурация западно-тебукской нефти становится выше.

Возможно, что при использовании более высоких температур и скоростей сдвига можно определить значения для каждого исследуемого образца НДС, при которых система приобретает степень свободы и переходит из слабоупорядоченного состояния в состояние с упорядоченной структурой, а также установить это переходное значение температуры и скорости сдвига.

На основании значений ΔS^\ddagger определено отношение числа активированных комплексов в НДС к числу состояний до активации (табл. 5.8).

Таблица 5.8 – Отношение числа активированных комплексов к числу состояний до активации

НДС	T_L , °C	$0,15 \text{ с}^{-1}$		100 с^{-1}		200 с^{-1}		300 с^{-1}	
		До T_L	После T_L	До T_L	После T_L	До T_L	До T_L	После T_L	До T_L
Нефть									
Ярега	-	$1,4 \cdot 10^4$		$1,3 \cdot 10^4$		$5,9 \cdot 10^3$		$1,8 \cdot 10^3$	
З. Тебук	30	$1,1 \cdot 10^{32}$	1,3	$3,2 \cdot 10^{11}$	0,1	$2,4 \cdot 10^9$	0,1	$1,2 \cdot 10^8$	0,1
Харьяга	40	$2,5 \cdot 10^{37}$	110,5	$8,8 \cdot 10^{13}$	6,9	$2,1 \cdot 10^{12}$	2,7	$5,8 \cdot 10^{10}$	2,2
Усинск	-	86,9		61,3				50,6	
Ухта	23	$1,5 \cdot 10^{58}$	1,5	$5,2 \cdot 10^{18}$	1,4	$4,1 \cdot 10^{14}$	1,4	$6,5 \cdot 10^{12}$	1,3
ВКФ									
Ярега	60	$3,2 \cdot 10^6$	95,7	$1,8 \cdot 10^6$	89,0	$6,7 \cdot 10^5$	87,9	$2,1 \cdot 10^5$	86,9
З. Тебук	60	$7,7 \cdot 10^7$	4,8	$5,3 \cdot 10^6$	1,4	$2,1 \cdot 10^6$	1,4	$1,1 \cdot 10^6$	1,3
Харьяга	60	$6,6 \cdot 10^{27}$	3,2	$7,2 \cdot 10^{11}$	2,7	$5,6 \cdot 10^9$	2,4	$2,3 \cdot 10^9$	2,3
Усинск	60	$3,8 \cdot 10^5$	47,6	$1,1 \cdot 10^5$	46,5	$8,6 \cdot 10^4$	44,8	$7,9 \cdot 10^4$	44,3
Ухта	60	$1,1 \cdot 10^{13}$	1,8	$3,5 \cdot 10^7$	1,7	$1,4 \cdot 10^7$	1,6	$1,0 \cdot 10^9$	1,5

Установлено, что наибольшим числом активированных комплексов обладают парафиновые нефти при температурах ниже T_L , что обусловлено высоким содержанием короткоцепочечных *n*-алканов. Уменьшение числа

активированных комплексов в парафиновых ВКФ объясняется уменьшением содержания парафиновых углеводородов с увеличением их длины цепи. Для всех исследуемых НДС число активированных комплексов резко снижается при повышении температуры и скорости сдвига.

На рисунках 5.11 и 5.12 показаны зависимости свободной энергии активации от температуры для нафтено-ароматической ярегской и парафиновой харьягинской нефти соответственно, из положительных значений которых следует, что при изменении скорости сдвига структурные особенности всех исследуемых НДС практически не меняются и обусловлены энтальпийным фактором, то есть прочностной характеристикой.

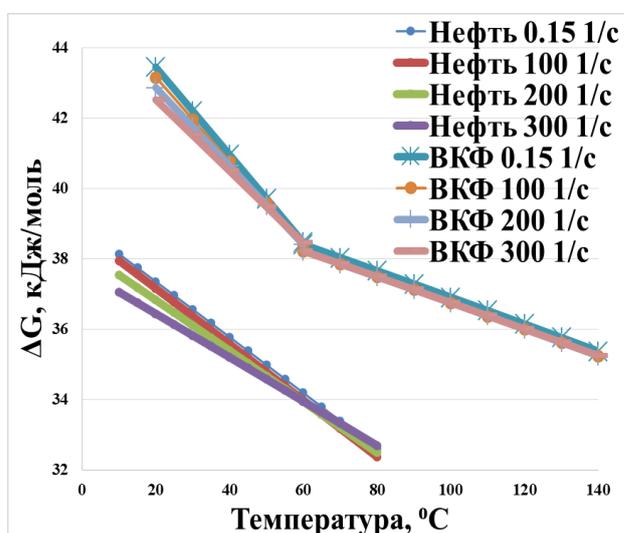


Рисунок 5.11 – Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения нафтено-ароматической ярегской НДС при различных скоростях сдвига

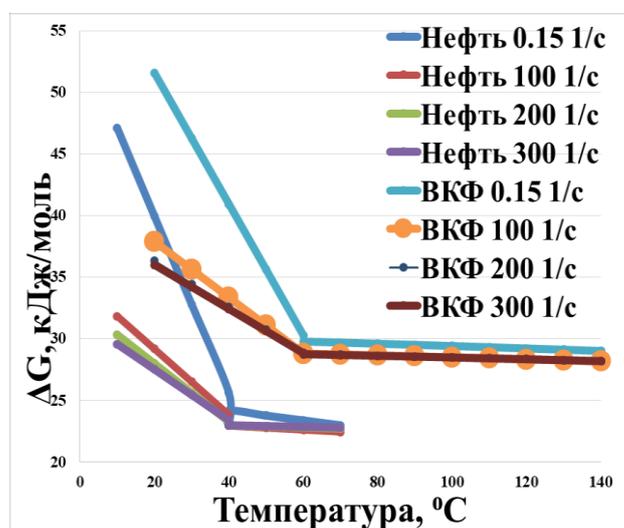


Рисунок 5.12 – Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения парафиновой харьягинской НДС при различных скоростях сдвига

5.6 Изменение силы межмолекулярного взаимодействия в нефтяных дисперсных системах при повышении скорости сдвига

При исследовании изменения частоты перескока молекул при повышении скорости сдвига было установлено, что для всех исследуемых НДС частота повышается. Такая тенденция наблюдается при отдельном рассмотрении диапазона

температур выше T_L и ниже T_L , поэтому графическое изображение показано лишь для одного образца в одном интервале (рисунок 5.13).

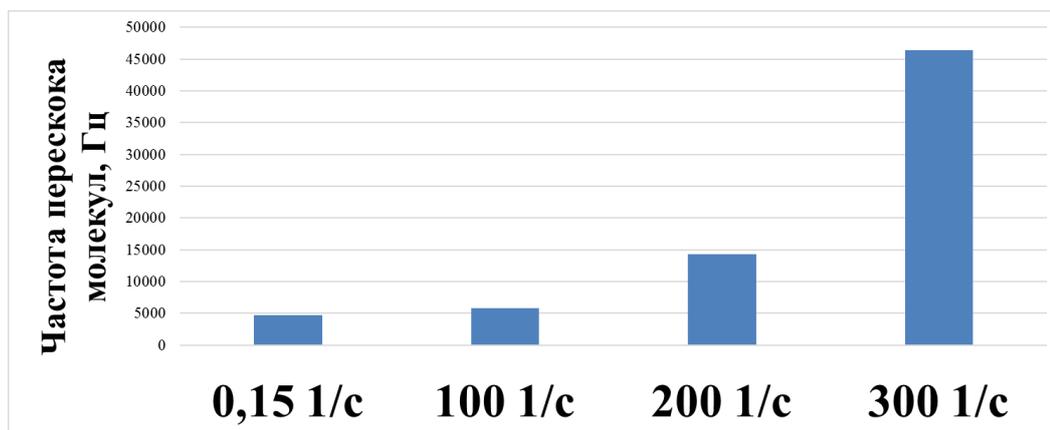


Рисунок 5.13 – Зависимость частоты перескока молекул от скорости сдвига

На основании повышения частоты при увеличении скорости сдвига, можно сделать вывод о снижении межмолекулярных взаимодействий в НДС, что, возможно, обусловлено разрушением пространственной структуры системы и переориентировкой ее компонентов.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

1. При определении термодинамических характеристик активации вязкого течения установлено отсутствие температуры ликвидуса в тяжелых нафтено-ароматических нефтях (ярегская, усинская), за счет низкого содержания твердых n-алканов в НДС, в то время как парафиновые НДС обладают температурой начала кристаллизации, температура которого зависит непосредственно от группового и химического состава самой НДС.

2. При низких температурах парафиновые НДС обладают высокой энергией активации вязкого течения, что обусловлено образованием прочной кристаллизационной структуры. Однако энергия активации резко снижается при температуре выше температуры ликвидуса за счет перехода из связнодисперсного состояния в свободнодисперсное.

3. Термодинамические характеристики активации вязкого течения характеризуются резким снижением значений при повышении температуры, что обусловлено усилением теплового движения и, как следствие, разрывом связей в НДС. Незначительное изменение термодинамических параметров тяжелой нефти

возможно обусловлено малым температурным диапазоном исследования, который не оказывает сильного влияния на структурные свойства таких НДС.

4. При повышении скорости сдвига значения термодинамических характеристик снижаются для всех исследуемых НДС, что говорит о происходящих структурных изменениях в системе независимо от их группового углеводородного состава: структура активированного состояния исследуемых НДС менее упорядочена, чем исходного состояния, а сам процесс активации вязкого течения при повышении скорости сдвига связан с деструкцией надмолекулярных структур. При температурах выше T_L изменения термодинамических параметров не столь значительны.

5. Для одного образца НДС (западно-тебукская нефть) удалось получить отрицательные значения энтропии активации вязкого течения, на основании чего можно сделать вывод, что активированное состояние данной НДС становится более упорядочено, чем исходное, то есть НДС теряет степень свободы, причем при повышении скорости сдвига с 100 с^{-1} до 300 с^{-1} структурная конфигурация западно-тебукской нефти становится выше.

6. Установлено, что при повышении температуры и скорости сдвига НДС, относящиеся к одному и тому же типу, имеют схожие зависимости изменения структурно-механических свойств. Причем легкие парафиновые НДС меняют свойства более значительно, нежели тяжелые нафтено-ароматические НДС, что обусловлено плавлением твердых n-алканов.

7. При повышении температуры и скорости сдвига межмолекулярное взаимодействие в НДС снижается, что обусловлено разрушением пространственной структуры системы и переориентацией ее компонентов. Наибольшим числом активированных комплексов обладают парафиновые нефти при температурах ниже T_L , что обусловлено высоким содержанием короткоцепочечных n-алканов. Уменьшение числа активированных комплексов в парафиновых ВКФ объясняется уменьшением содержания парафиновых углеводородов с увеличением их длины цепи. Для всех исследуемых НДС число активированных комплексов резко снижается при повышении температуры и скорости сдвига. При повышении температуры и скорости сдвига обусловлены энтальпийным фактором, то есть прочностной характеристикой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены фазовые диаграммы модельных бинарных систем ключевых компонентов, входящих в состав НДС парафиновой и нафтено-ароматической природы и выявлены точки эвтектики, однако реальные НДС характеризуются отсутствием точки эвтектики на зависимости температуры застывания от содержания светлой фракции в смеси с парафиновой нефтью, которая имеет нелинейное и неаддитивное поведение.
2. Все исследуемые НДС имеют аномалию вязкости: при температурах ниже температуры начала кристаллизации – псевдопластичная жидкость с пределом текучести, а при более высоких температурах характер течения зависит от скорости сдвига: от 0 до 10 с^{-1} – псевдопластик, а от 10 до 300 с^{-1} – ньютоновская жидкость. Тяжелые нафтено-ароматические нефти, не имеющие температуры ликвидуса, на всем исследуемом диапазоне температур и скоростей сдвига проявляют псевдопластичные свойства.
3. Энергия тиксотропии линейно зависит от содержания смол и асфальтенов в НДС. Наибольшей энергией обладает тяжелая ярегская нефть, которая повышается при использовании внешнего воздействия; однако в случае использования комплексного воздействия на тяжелую нефть (разбавление легкой нефтью и силовое поле) энергия тиксотропии снижается при использовании ультразвука (в 0,3 раза). Установлено, что энергия тиксотропии является неаддитивной величиной и значительно уменьшается при разбавлении тяжелой нефти легкой, что обусловлено частичным разрушением высокомолекулярных сольватных оболочек и надмолекулярных структур в дисперсной фазе.
4. Отсутствие температуры ликвидуса в тяжелых нафтено-ароматических нефтях обусловлено низким содержанием твердых *n*-алканов в НДС. Энергия активации вязкого течения тяжелой нефти выше энергии активации вязкого течения парафиновой нефти при температурах выше температуры ликвидуса парафиновой НДС. При более низких температурах значения энергии

активации парафиновой НДС выше по причине образования прочной кристаллизационной структуры.

5. При повышении температуры и скорости сдвига структура активированного состояния исследуемых НДС менее упорядочена, чем исходного состояния, а сам процесс активации вязкого течения связан с деструкцией надмолекулярных структур и резким снижением числа активированных комплексов. Наибольшим числом активированных комплексов обладают парафиновые НДС при температурах ниже температуры начала кристаллизации. В целом структурные изменения обусловлены энтальпийным фактором, то есть прочностной характеристикой.

6. Для западно-тебукской нефти получены отрицательные значения изменения энтропии активации вязкого течения, то есть активированное состояние данной НДС становится более упорядочено, чем исходное, НДС теряет степень свободы; при повышении скорости сдвига с 100 с^{-1} до 300 с^{-1} структурная конфигурация западно-тебукской нефти становится выше.

7. Для снижения структурообразования в парафиновых НДС с целью оптимизации их добычи и транспортировки можно применять высокие температуру или скорость перекачки, в то время как для тяжелой нафтено-ароматической НДС оптимально использование комплексного воздействия посредством ее смешения с легкой нефтью и обработкой ультразвуковым полем.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- АВКФ – атмосферные высококипящие фракции
- АСВ – асфальто-смолистые вещества
- АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения
- ВВКФ – вакуумные высококипящие фракции
- ВВН – высоковязкая нефть
- ВКФ – высококипящая фракция
- ВСН – высокосмолистая нефть
- ИТК – истинная температура кипения
- ММВ – межмолекулярное взаимодействие
- МНК – Мировой нефтяной конгресс
- МП – магнитное поле
- НДС – нефтяная дисперсная система
- НКТ – насосно-компрессорная труба
- ПМЦ – пара-магнитные центры
- ТН и ПБ – тяжелые нефти и природные битумы
- ТПп – Тимано-Печорская (нефтегазоносная) провинция
- ФП – фазовый переход
- EFLCP – модель «Избыточные функции как линейные комбинации химических потенциалов»
- RSM – модель строго регулярных растворов
- T_L – температура начала кристаллизации (ликвидуса)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акишев, И.М. Битуминозность пермских отложений Татарстана / И.М. Акишев, Ф.С. Гилязова // Нетрадиционные источники углеводородного сырья и проблемы его освоения: Тез. докл. Международного симпозиума 12-16 октября 1992 г. – СПб. – 1992. – Т. 1. – С. 5-6.
2. Высоцкий, И.В. Нефтегазоносные бассейны зарубежных стран: учебник для вузов / И.В. Высоцкий, В.И. Высоцкий, В.Б. Оленин. – М.: Недра, 1990. – 405 с.
3. Гарушев, А.Р. Тяжелые нефти и битуминозные пески - гарантированный источник обеспечения энергоресурсами в будущем / А.Р. Гарушев // Нефтепромысловое дело. – 1993. – № 10. – С. 3-6.
4. Халимов, Э.М. Геология месторождений высоковязких нефтей СССР: справочное пособие / Э.М. Халимов, И.М. Климушин, Л.И. Фердман – М.: Недра, 1987. – 174 с.
5. Щелкачев, В.Н. Анализ новейших поучительных переоценок запасов нефти во всем мире и по некоторым странам / В.Н. Щелкачев // Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 7. – С. 18-22.
6. Farouq, A. Heavy Oil Recovery - Principles, Practicality, Potential, and Problems /A. Farouq // SPE paper 4935-MS presented at SPE Rocky Mountain Regional Meeting, 15-16 May, 1974. – Billings, Montana. – 1974. – С. 25.
7. Sadler, K.W. An EUB Review of In Situ Oil Sands Bitumen Production / K.W. Sadler // SPE paper 30240-MS presented at SPE International Heavy Oil Symposium, 19-21 June, 1995. – Calgary, Alberta, Canada. – 1995. – С. 40.
8. Дорохин, В.П. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире / В.П. Дорохин, А.О. Палий / Нефтепромысловое дело. – 2004. – № 5. – С. 47-50.
9. Гаврилов, В.П. Концепция продления «нефтяной эры» России / В.П. Гаврилов // Геология нефти и газа. – 2005. – № 1. – С. 53-59.
10. Запивалов, Н.П. Геолого-технологические особенности освоения трудноизвлекаемых запасов /Н.П. Запивалов // Нефтяное хозяйство. – 2005. – № 6. – С. 57-59.
11. Максutow, Р. Освоение запасов высоковязких нефтей в России / Р. Максutow, Г. Орлов, А. Осипов // Технологии ТЭК. – 2005. – № 6. – С. 36-40.

12. Яценко, И.Г. География высокосмолистых нефтей и особенности их физико-химических свойств / И.Г. Яценко, Ю.М. Полищук // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 1. – С. 99-102.

13. Байбаков, Н.К. Термические методы добычи нефти в России и за рубежом / Н.К. Байбаков, А.Р. Гарушев, Д.Г. Антониади, В.Г. Ишханов – М.: ВНИИОЭНГ, 1995. – 181 с.

14. Яценко, И.Г. Тяжелые ванадиевоносные нефти России / И.Г. Яценко // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 1. – С. 105-111.

15. Анищенко, Л.А. Тяжелые нефти Тимано-Печорской провинции / Л.А. Анищенко, О.В. Валяева, О.С. Процько, О.Ф. Разманова // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН – 2014. – № 9. – С. 11-14.

16. Бойцова, А.А. Изучение коллоидной стабильности при смешении разнородных нефтей Ярегского и Усинского месторождений / А.А. Бойцова, В.О. Некучаев // Тезисы XX Губкинских чтений: Фундаментальный базис инновационных технологий поисков, разведки и разработки месторождений нефти и газа и приоритетные направления развития ресурсной базы ТЭК России. – М.: РГУ им. И.М. Губкина, 2013. – С. 206-207.

17. Бойцова, А.А. Определение коллоидной стабильности разнородных нефтей Тимано-Печорской провинции / А.А. Бойцова, В.О. Некучаев // Трубопроводный транспорт. – УГНТУ, Уфа, 2013. – С. 19-21.

18. Складорова, З.П. Геохимия трудноизвлекаемых углеводородных флюидов Тимано-Печорской провинции / З.П. Складорова. – Ухта : УГТУ, 2007. – 68 с.

19. ГОСТ Р 51858 – 2002 «Нефть. Общие технические условия». – М.: Госстандарт России, 2002. – 11 с.

20. Полищук, Ю.М. Сравнительный анализ качества российской нефти / Ю.М. Полищук, И.Г. Яценко / Технологии ТЭК. – 2003. – № 3. – С. 51-56.

21. Дегтярев, В.Н. О Банке качества нефти / В.Н. Дегтярев / Нефтяное хозяйство. – 1997. – № 3. – С. 62-63.

22. Nehring, R. The heavy oil resources of United States/ R. Nehring, R. Hess, M. Kamionski. – R-2946-DOE, 1983. – 239 с.

23. Алексеева, Н.А. Химия и физика нефти и нефтехимический синтез / Н.А. Алексеева, А.Я. Байкова, В.Г. Беньковский. – Уфа : УГНТУ, 1976. – 95 с.
24. Ancheyta, J. Modelling and simultion of catalytic reactors for petroleum refining / J. Ancheyta – John Wiley and Sons Inc. Publication, 2009. – 525 с.
25. ASTM D4175. Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants. Annual Book of Standards. Volume 05.03. – Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2003. – 16 с.
26. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1964. – 542 с.
27. Ancheyta, J., Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum / J. Ancheyta – Boca Raton Fla.: CRC, 2013. – 673 с.
28. Богомолов, А.И. Химия нефти и газа: учебное пособие для вузов / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова. – СПб: Химия, 1995. – 448 с.
29. Жердева, А.Г. Состав и свойства высокомолекулярной части нефти / А.Г. Жердева, Ф.Г. Сидляренко. – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 54 с.
30. Велизарьева, Н.И. Состав и свойства высокомолекулярной части нефти / Н.И. Велизарьева, Л.Г. Жердева. – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 266 с.
31. Розенталь, А. Модификация свойств битумов полимерными добавками / Д.А. Розенталь, Л.С. Таболина, В.А. Федосова // Тематический обзор : Сер. Переработка. – 1968. – № 6. – С. 48.
32. Филимонова, Т.А. Состав и строение высокомолекулярных компонентов нефти (обзор) / Т.А. Филимонова, Ю.Г. Кряжев, В.Ф. Камьянов // Нефтехимия. – Т. 19. – № 5. – С. 66-72.
33. Аксенов, В.С. Азотистые соединения нефтей. Химия гетероциклических соединений / В.С. Аксенов, В.И. Титов, В.Ф. Камьянов // Нефтехимия. – Т. 18. – № 2. – С. 147-165.
34. Большаков, Г.Ф. Азоторганические соединения нефти / Г.Ф. Большаков // Новосибирск: Наука. – Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1987. – 214 с.
35. Юсупова, Н.А. Сера- и азоторганические соединения таджикских нефтей : автореф. дис. д-ра хим. наук : 02.00.13 / Юсупова Норинисо Авазовна. – М., 1990. – 50 с.

36. Розенталь, Д.А. Изучение процесса образования битумов при окислении гудронов: дис. д-ра техн. наук : 02.00.13 / Розенталь Дмитрий Александрович. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1972. – 298 с.
37. Камьянов, В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд. АН СССР, 1983. – 239 с.
38. Камьянов, В.Ф. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей (состав, строение и новые направления использования) : дис. д-ра хим. наук : 02.00.13 / Камьянов Вячеслав Федорович. – М., 1992. – 444 с.
39. Сергиенко, С.Р. Неуглеводородные высокомолекулярные компоненты нефти / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1977. – 806 с.
40. Jen, T.F. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray Diffraction / T.F. Jen, J.G. Erdman, S.S. Pollack // *Analytic Chemistry*. – 1961. – № 11. – С. 56-72.
41. Trejo, F. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes / F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta // *Catalysis Today*. – 2014. – № 150. – P. 272-278.
42. Хойберг, А.Дж. Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) / А.Дж. Хойберг. – М.: Химия, 1974. – 246 с.
43. Крейцер, Г.Д. Асфальты, битумы, пеки / Г.Д. Крейцер. – М.: Госстройиздат, 1952. – 454 с.
44. Гун, Р.Б. Производство нефтяных битумов / Р.Б. Гун, И.Л. Гуревич. – М.: ГОСИНТИ, 1960. – 620 с.
45. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы: пер. с англ. / Х. Анчита, Дж. Спейт. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с.
46. Ancheyta, J. Asphaltenes: Chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils / J. Ancheyta, F. Trejo, M.S. Rana. – London: CRC Press, 2008. – 441 p.
47. Камьянов, В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
48. Demirbas, A. Physical and chemical characterization of asphaltenes from different sources / A. Demirbas // *Petroleum Scientific Technology*. – 2002. – № 20. – P. 485–495.

49. Sharma, B.K. Maltenes and asphaltenes of petroleum vacuum residues: Physico-chemical characterization / B.K. Sharma, C.D. Sharma, S.D. Bhagat, S.Z. Erhan // Petroleum Scientific Technology. – 2007. – № 25. – P. 93-104.

50. Pfeiffer, I. The properties of asphaltic bitumen / I. Pfeiffer. – Philadelphia, 1950. – 285 p.

51. Ancheyta, J. Chemical transformation during hydroprocessing of heavy oil / J. Ancheyta. London: CRC Press, 2002. – 543 p.

52. Глущенко, В.Н. Нефтепромысловая химия: Предупреждение и устранение асфальтосмолопарафиновых отложений / В.Н. Глущенко, М.А. Силин, Ю.Г. Герин – М.: Интерконтакт Наука, 2009. – 475 с.

53. Фокеев, В.М. О влиянии смол на температуру начала кристаллизации парафина / В.М. Фокеев // НТС по добыче нефти: Труды ВНИИ. – 1959. – С. 27-31.

54. Рагулин, В.А. Изменение температуры насыщения угленосных нефтей Башкирии парафином / В.А. Рагулин, С.Ф. Люшин // Нефтепромысловое дело: Труды БашНИПИнефть. – 1975. – № 45. – С. 127-131.

55. Чесноков, А.А. Влияние смол на процесс депарафинизации остаточных рафинатов / А.А. Чесноков, Л.Г. Жердева // Химия и технология топлив и масел. – 1963. – № 7. – С. 23-30.

56. Мазепа, Б.А. Роль асфальто-смолистых составляющих нефти в агрегативной активности парафинов / Б.А. Мазепа // Нефтепромысловое дело: Труды ПермНИПИнефть. – 1973. – № 9. – С. 190-192.

57. Глущенко, В.Н. Нефтепромысловая химия: Призабойная зона пласта и техногенные факторы ее состояния / В.Н. Глущенко, М.А. Силин. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 650 с.

58. Федоров, Е.Е. Количественная оценка влияния электрического поля на кристаллизацию парафина / Е.Е. Федоров // Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 1987. – № 24. – С. 76-77.

59. Казакова, Л.П. Твердые углеводороды нефти / Л.П. Казакова. – М.: Химия, 1986. – 176 с.

60. Тетельмин, В.В. Реология нефти: учебное издание / В.В. Тетельмин, В.А. Язев – М.: Граница, 2009. – 256 с.

61. Попов, В.В. Разработка метода предотвращения отложений в процессе хранения и транспортировки нефтей различной природы / А.И. Иванов, В.В. Попов, В.О. Некучаев, А.А. Бойцова // Башкирский химический журнал. – 2014. – № 3. – С. 37-41.

62. Бойцова, А.А. Влияние состава и свойств нефтей Тимано-Печорской провинции на стабильность их смесей при перекачке и переработке / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № 2. – С. 752-758.

63. Бойцова, А.А. Повышение экономической эффективности переработки нефти / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, В.В. Васильев // Сборник научных трудов международной научной конференции «Экономические проблемы и механизмы развития минерально-сырьевого комплекса (российский и мировой опыт)» / Санкт-Петербургский горный университет. – СПб., 2016. – С. 275-278.

64. Девликамов, В.В. Аномальные нефти / В.В. Девликамов, З.А. Хабибуллин, М.М. Кабиров – М.: Недра, 1975. – 168 с.

65. Ибрагимов, Н.Г. Осложнения в нефтедобыче / Н.Г. Ибрагимов, А.Р. Хафизов, В.В. Шайдаков. – Уфа: Монография, 2003. – 302 с.

66. Иванова, Л.В. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения/ Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 1. – С. 268-284.

67. Марьин, В.И. Химические методы удаления и предотвращения образования АСПО при добыче нефти: аналитический обзор / В.И. Марьин, В.А. Акчурин, А.Г. Демахин – Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж», 2001. – 156 с.

68. Misra, S. Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: A Review / S. Misra, S. Baruah, K. Singh // SPE Prod & Oper – 1995. – Vol. 10 (1) – P. 50–54.

69. Турукалов, М.Б. Образование АСПО в нефтедобыче: альтернативный взгляд на механизм / М.Б. Турукалов, В.М.Строганов, Ю.П.Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 7. – С. 31-34.

70. Персиянцев, М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях / М.Н. Персиянцев. – М.: ООО «Недра-Бизнес-центр», 2000. – 653 с.

71. Valinejad, R. An experimental design approach for investigating the effects of operating factors on the wax deposition in pipelines / R. Valinejad, N.A. Solaimany // Fuel. – 2013. – Vol. 106. – P. 843-850.

72. Турбаков, М.С. Определение температуры насыщения нефти парафином для месторождений Верхнего Прикамья / М.С. Турбаков, А.В. Лекомцев, А.А. Ерофеев // Нефтяное хозяйство. – 2011. – № 8. – С. 123-125.

73. Каюмов, М.Ш. Учет особенностей образования асфальтосмолопарафиновых отложений на поздней стадии разработки / М.Ш. Каюмов, В.П. Тронов, И.А. Гуськова, А.А. Липаев // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 3. – С.48-49.

74. СТО РМНТК 153-39.2-001-2003 Нефть. Методы исследования парафинистых нефтей. – М.: ОАО «ВНИИнефть», 2003. – 51 с.

75. Ашмян, К.Д. Методика оценки фазового состояния парафинов в пластовых нефтях / К.Д. Ашмян, О.В. Ковалева, И.Н. Никитина // Вестник ЦКР Роснедра. – 2011. – № 6. – С.11-14.

76. Каменщиков, Ф.А. Тепловая депарафинизация скважин / Ф.А. Каменщиков. – М. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 254 с.

77. Ивановский, В.Н. Вопросы эксплуатации малодобитных скважин механизированным способом / В.Н. Ивановский // Инженерная практика. – 2010. – № 7. – С. 4-15.

78. Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев – М.: Химия, 1990. – 226 с.

79. Сюняев, З.И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки / З.И. Сюняев. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 1979. – 102 с.

80. Сюняев, З.И. Физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем / З.И. Сюняев. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 1981. – 91 с.

81. Агаев, С.Г. Ингибирование химическими реагентами асфальто-смолопарафиновых отложений Вынгапуровского и Аганского месторождений нефти Тюменской области / С.Г. Агаев, А.Н. Гребнев, А.А. Гурова // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2009. – № 1. – С. 55-61.

82. Юдина, Н.В. Состав и реологические свойства асфальтосмолопарафиновых отложений / Н.В. Юдина, Ю.В. Лоскутова, Е.В. Бешагина // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 2. – С. 69-71.
83. Злобин, А.А. К вопросу о механизме действия ингибиторов для защиты от асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) / А.А. Злобин, И.Р. Юшков // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2011. – № 3. – С. 78-83.
84. Малкин, А.Я. Дилатансия и динамическое стеклование концентрированных суспензий: состояние проблемы / А.Я. Малкин, В.Г. Куличихин // Коллоидный журнал. – 2016. – Т. 78. – № 1. – С. 3-10.
85. Малютов, М.Р. Определение реологических свойств глинистых суспензий / М.Р. Малютов // Известия Вузов, Нефть и газ. – 1958. – № 3. – С. 265–271.
86. Рауз, Х. Механика жидкости / Х. Рауз. – М.: Стройиздат, 1967. – 300 с.
87. Сафонов, Ю.К. Реологическая модель концентрированных суспензий / Ю.К. Сафонов – М.-Л.: ВНИИБ, 1977. – 119 с.
88. Никитин, М.Н. Изучение реологических свойств тяжелой высоковязкой нефти Ярегского месторождения / М.Н. Никитин, П.Д. Гладков, А.В. Колонских, А.В. Петухов, А.И. Михеев // Записки Горного института. – 2012. – Т. 195. – С. 73-77.
89. Кирсанов, Е.А. Неньютоновское поведение структурированных систем / Е.А. Кирсанов, В.Н. Матвеев. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 384 с.
90. Фукс, Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов / Г.И. Фукс. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 328 с.
91. Бойцова, А.А. Исследование изменения структурно-механических свойств тяжелой нефти Ярегского месторождения в результате ректификации / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // Neftegaz.ru. – № 7-8. – 2016. – С. 76-83.
92. Бойцова, А.А. Исследование динамической вязкости и компенсационного эффекта в углеводородных средах с высоким содержанием смол и парафинов / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, М.Ю. Доломатов // Инженерно-физический журнал. – 2017. – Т. 90. – № 1. – С. 1056-1064.
93. Дезорцев, С.В. Термодинамика вязкотекучего состояния в нефтеполимерной системе «нефтяной гудрон – изотактический полипропилен» / С.В. Дезорцев, А.Ф. Ахметов, Э.Г. Теляшев // Башкирский химический журнал. – 2015. – Т. 22. – № 1. – С. 19-25.

94. Долломатов, М.Ю. Термодинамика вязкотекучего состояния в нефтеполимерных системах / М.Ю. Долломатов, С.В. Дезорцев // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 3. – С. 28-33.
95. Долломатов, М.Ю. Закономерности вязкотекучего состояния пеков различной природы / М.Ю. Долломатов, А.А. Ишкинин // Башкирский химический журнал – 2010. – Т. 17. – № 3. – С. 12-18.
96. Стромберг, А.Г. Физическая химия: учебник для химических специальностей вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.
97. Пивоварова, Н.А. Магнитные технологии добычи и переработки углеводородного сырья / Н.А. Пивоварова. – М.: ООО «Газпром экспо», 2009. – 120 с.
98. Туманян, Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б.П. Туманян. – М.: Техника, 2000. – 336 с.
99. Golovko, A.K. High-molecular heteroatomic components of crude oil of the Timan-Pechora petroliferous basin / A.K. Golovko, V.F. Kamyanov, V.D. Ogorodnikov // Russian Geology and Geophysics. – 2012. – № 53. – P. 1374-1381.
100. Filimonova, T.A. Asphaltenes of West Siberian crude oils / T.A. Filimonova, L.V. Gorbunova, V.F. Kam'yanov // Neftekhimiya. – 1987. – № 5. – P. 608-615.
101. Filimonova, T.A. Structural characteristics of asphaltenes of typical West Siberian crude oils / T.A. Filimonova, L.V. Gorbunova, V.F. Kam'yanov // Neftekhimiya. – 1987. – № 5. – P. 723-729.
102. Golovko, A.K. High-molecular components of Devonian oils of the Timan-Pechora province, in: Natural Bitumens and Heavy Crude Oils [in Russian] / A.K. Golovko, Yu.A. Golovko, L.V. Gorbunova, G.S. Pevneva, V.F. Kam'yanov. – СПб.: Недра, 2006. – 89 p.
103. Golovko, A.K. The regularities in the structural group composition of high-molecular heteroatomic petroleum components / A.K. Golovko, L.V. Gorbunova, V.F. Kam'yanov // Russian Geology and Geophysics (Geologiya i Geofizika). – 2010. – № 51 (3) – P. 286-295.
104. Golovko, A.K. The physicochemical characteristics and hydrocarbon composition of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin / A.K. Golovko, V.F. Kam'yanov, V.D. Ogorodnikov // Russian Geology and Geophysics (Geologiya i Geofizika). – 2012 – № 53 (11). – P. 1216-1227.

105. Guseva, A.N. Geochemical types of crude oils of the Timan–Pechora Basin / A.N. Guseva, S.S. Geiro // Известия академии наук. Серия геология. – 1974. – № 8. – С. 105-114.
106. Mel'nikova, L.A. Nitrogen-organic compounds of crude oil of the Yarega oilfield / L.A. Mel'nikova, S.I. Khorosheva, A.Ya. Baikova, V.G. Ben'kovskii // Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel. – 1980. – № 10. – С. 35-37.
107. Головкин, А.К. Состав и распределение алкилнафталинов в нефтях Западной Сибири / А.К. Головкин, А.Э. Конторович, Г.С. Певнева, Е.А. Фурсенко // Геология и геофизика. – 2014. – № 5–6. – С. 931-940.
108. Петров, А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
109. Калинина, А.А. Геолого-экономическая оценка комплексного использования ярегской тяжелой нефти / А.А. Калинина, Е.П. Калинин // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2013. – № 3 (15). – С. 110-117.
110. Чернов, А.А. О плане разведочного бурения на нефть и газ в 1959–1965 гг. / А.А. Чернов // Народное хозяйство Коми АССР. Бюл. техн.-эконом. информации. – 1958. – № 12. – С. 16-18.
111. Козачок, М.В. О возможности изменения реологических свойств транспортируемой высоковязкой нефти с помощью физических полей / М.В. Козачок, Е.И. Крапивский, В.О. Некучаев // Межрегиональная научно-техническая конференция «Проблемы разработки и эксплуатации месторождений высоковязких нефтей и битумов». – 2009. – Т. 4. – С. 194-196.
112. Васенева, А.А. Неньютоновские и тиксотропные свойства смесей нефтей Тимано-Печорской провинции / А.А. Васенева, В.О. Некучаев, И.С. Филиппов // Нефтегазовое дело. – 2013. – № 3. – С. 75-86.
113. Федоров, П.В. О методике определения реологических свойств высокостабилизированных нефтей / П.В. Федоров, В.О. Некучаев, С.Н. Челинцев // Трубопроводный транспорт [теория и практика]. – 2010. – № 6. – С. 2-4.
114. Батуева, И.Ю. Химия нефти / И.Ю. Батуева, А.А. Гайле, Ю.В. Поконова. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.
115. Сафиева, Р.З. Физикохимия нефти / Р.З. Сафиева. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
116. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

117. Унгер, Ф.Г. Роль парамагнитных молекул в межмолекулярных взаимодействиях нефтяных дисперсных систем / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева, Н.Н. Красногорская. – Томск: Сибирское отделение АН СССР: Ин-т химии нефти, 1987. – 46 с.

118. Унгер, Ф.Г. Парамагнетизм нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. – Томск: Сибирское отделение АН СССР: Ин-т химии нефти, 1986. – 29 с.

119. Унгер, Ф.Г. О роли свободных радикалов и других парамагнитных молекул в образовании нефтяных дисперсных систем / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева, Ю.В. Челнокови // Тезисы доклада совещания ИХН СО АН СССР по высокомолекулярным соединениям нефти. – 1985. – С. 99-100.

120. Лоскутова, Ю.В. Влияние магнитного поля на реологические свойства нефтей : автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.13 / Лоскутова Юлия Владимировна. – Томск, 2003. – 21 с.

121. Колбановская, А.С. Влияние твердых парафинов на структурно-реологические свойства битумов / А.С. Колбановская, А.В. Руденский // Коллоидный журнал. – 1968. – Т. 30. – № 4. – С. 522-526.

122. Доломатов, М.Ю. Химия твердого топлива / М.Ю. Доломатов, А.Б. Марушкин, Р.Н. Гимаев, Н.М. Селиверстов. – М.: УГНТУ, 1985. – 86 с.

123. Годун, Б.А. Битумно-полимерные материалы для дорожного и гражданского строительства : автореф. дис. канд. техн. наук: 02.00.13 / Ляпин Александр Юрьевич. – Львов, 1982. – 20 с.

124. Унгер, Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, А.Н. Андреева – Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.

125. Унгер, Ф.Г. Изменение структуры нефтяных дисперсных систем в различных условиях / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева // Томск: АН СО СССР, 1987. – 39 с.

126. Туманян, Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б.П.Туманян. – М.: Техника, 2000. – 336 с.

127. Купрашвили, Б.Г. Смолисто-асфальтеновые вещества нефтей Грузии и их превращения под действием света : автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.04 / Купрашвили Борис Георгиевич. – Тбилиси, 1987. – 22 с.

128. Фатыхов, М.А. Воздействие электромагнитного поля на процесс кристаллизации парафина / М.А. Фатыхов, Н.Я. Багаутдинов // Нефтегазовое дело. – 2007. – № 4. – С.1-10.
129. Камьянов, В.Ф. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей (состав, строение и новые направления использования) : дис. д-ра хим. наук : 02.00.13 / Камьянов Вячеслав Федорович. – М., 1992. – 444 с.
130. Унгер, Ф.Г. Использование магнитронных устройств для намагничивания жидких сред / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева, Э.Р. Гейнци // Сборник научных трудов : Электронные и электромеханические системы и устройства. – 1997. – С. 179-183.
131. Wasaka, M. Magnetic field effect on the Hydrogen Abstraction Reactions Triplet Benzophenone with Thiophenon in Nonviscous Homogeneous Solutions / W. Masanobu , N. Hayshi // Journal of Physical Chemistry. – 1996. – № 100. – P. 15640-15643.
132. Луцко, В.Е. Влияние магнитного поля на антиоксидантные и парамагнитные свойства нефтяных дисперсных систем / В.Е. Луцко, С.И. Писарева, Л.Н. Андреева // Сборник трудов НПФ Геофит. – 2002. – С. 288-293.
133. Кузеев, И.Р. Акустическая интенсификация процесса каталитического крекинга / И.Р. Кузеев, Ф.Ш. Хафизов, Г.Х. Саммигуллин // Труды АО «Ново-Уфимский НПЗ». – 1996. – С. 63-70.
134. Лоос, Д.А. Обработка нефтей слабодиссоциированным водородом / Д.А. Лоос, Л.В. Цыро, М.В. Березовская, Л.Н. Андреева, Ф.Г. Унгер // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – № 6. – С. 24-26.
135. Горячих, Д.В. Влияние микроволнового нагрева на выход и состав природного битума из песчаников Шугуровского месторождения. Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов / Д.В. Горячих, Г.П. Каюкова, Л.З. Нигмедзянова, А.М. Киямова, Ю.М. Ганеева // Материалы Международной научно-практической конференции. – Казань, 2007. – С. 178-183.
136. Евдокимов, И.Н. Влияние термообработки ромашкинской нефти на реологические свойства / И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев // Тезисы докладов X Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – М., 2004. – С. 84-85.

137. Туманян, Б.П. Влияние растворителей на парамагнитные свойства асфальтенов / Б.П. Туманян, В.Ю. Артемьева // Нефтехимия. – 1985. – Т. 25. – № 5. – С. 715-718.

138. Пигарев, Е.С. Улучшение характеристик водомазутной эмульсии для судовых дизелей / Е.С. Пигарев, Ю.Н. Промтов, Ю.Н. Киташов, С.Е. Пигарев // Технологии нефти и газа. – 2014. – № 4. – С. 25-28.

139. Бойцова, А.А. Изучение физико-химических свойств смеси парафинистой и нафтено-ароматической нефтей Тимано-Печорской провинции / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // материалы VII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» / УГНТУ. – Уфа, 2014. – С. 115-116.

140. Луконин, Р.Е. Физико-химические свойства тяжелой нефти Усинского месторождения / Р.Е. Луконин, А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // сборник трудов конференции «Нефть и газ» / РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – М., 2016. – С. 277-285.

141. Романовский, С.Ю. Определение физико-химических свойств нефти Харьягинского месторождения / С.Ю. Романовский, А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // сборник трудов конференции «Нефть и газ» / РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – М., 2016. – С. 241.

142. Бойцова, А.А. Особенности химического состава ярегской нефти / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, Е.В. Саламатова // Сборник тезисов XI Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» / РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – М., 2016. – С. 17.

143. Бойцова, А.А. Химический состав тяжелой нефти / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, В.В. Васильев // Тезисы XXI Губкинских чтений: Фундаментальный базис инновационных технологий поисков, разведки и разработки месторождений нефти и газа и приоритетные направления развития ресурсной базы ТЭК России. – РГУ им. И.М. Губкина. – М., 2016. – С. 14-18.

144. Бойцова, А.А. Импортозамещающие технологии для получения малосернистого кокса / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, В.В. Васильев // Math Designer. – 2016. – №1. – С. 13-17.

145. Бойцова, А.А. Фазовые диаграммы бинарных систем н-алкана с нафтеновыми и ароматическими углеводородами / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – С. 28-30.

146. ГОСТ 4255-75 Нефтепродукты. Метод определения температуры плавления по Жукову. – М.: Министерство химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР, 1975. – 2 с.

147. Бойцова, А.А. Сравнительная оценка структурно-механических свойств тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, Ф.Д. Байталов // Записки Горного института. – 2017. – Т. 225 – С. 320-329.

148. Boytsova, A.A. Dynamic viscosity and compensation effect in hydrocarbon media with a high content of resins and paraffins / A.A. Boytsova, N.K. Kondrasheva, M.Yu. Dolomatov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2017. – Vol. 90. – Issue 6. – P. 1506-1512.

149. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей. / Я.И. Френкель. – Л. : Наука, 1975. – 592 с.

150. РД 153-39.4-113-01 Нормы технологического проектирования магистральных нефтепроводов. – М.: ОАО «АК «Транснефть», 2002. – 44 с.

151. Бойцова, А.А. Анализ влияния ультразвукового воздействия на нефтесмесь, транспортируемую по магистральному трубопроводу «Усинск-Ухта-Ярославль» / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // Сборник докладов научно-практической конференции «Экологические проблемы нефтедобычи» / УГНТУ. – Уфа, 2014. – С. 75-76.

152. Баталин, О.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов / О.Ю. Баталин, А.И. Брусиловский, М.Ю. Захаров. – М.: Недра, 1992. – 272 с.

153. Бойцова А.А. Сравнение структурно-механических свойств парафиновых и нафтено-ароматических нефтяных дисперсных систем / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, М. Амро // Neftegaz.ru. – 2018. – № 3. – С. 78-83.

154. Бойцова, А.А. Исследование возможности получения высококачественного нефтяного кокса из тяжелой ярегской нефти / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, В.В. Васильев // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – № 6 (598). – С. 25-29.

155. Бойцова, А.А. Фазовые диаграммы систем нонадекан-декалин и нонадекан-нафталин / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, Н.А. Чарыков // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91 – № 5. – С. 856-861.

156. Boytsova, A.A. Phase Diagrams of Nonadecane-Decaline and Nonadecane-Naphthalene Systems / A.A. Boytsova, N.K. Kondrasheva, N.A. Charykov // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2017. – Vol. 91. – Issue 5. – P. 856-861.

157. Pitzer, K.S. Theoretical Pre-Exponential Factors for Twelve Bimolecular Reactions / K.S. Pitzer // Journal of Physical Chemistry. – 1973. – Vol. 77, № 2. – P. 268-277.

158. Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes / K.S. Pitzer, J.J. Kim // Journal of American Chemical Society. – 1974. – Vol. 96. – № 18 – С. 5701-5707.

159. Филиппов, В.К. Расчет фазовых равновесий раствор – твердое тело в трехкомпонентных водно-солевых системах / В.К. Филиппов, Н.А. Чарыков, А.В. Румянцев // Доклады Академии наук. – 1983. – Т. 273. – № 2. – С. 393-396.

160. Чарыкова, М.В. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации / М.В. Чарыкова, Н.А. Чарыков. – СПб.: Наука, 2003. – 165 с.

161. Чарыков, Н.А. Твердый раствор $In_xGa_{1-x}As_ySb_zP_{1-y-z}$: новый материал инфракрасной оптоэлектроники I. Термодинамический анализ условий получения твердых растворов, изопериодных подложкам InAs и GaSb, методом жидкофазной эпитаксии / Н.А. Чарыков, А.М. Литвак, М.П. Михайлова, К.Д. Моисеев, Ю.П. Яковлев // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31. – № 4. – С. 410-415.

162. Литвак, А. М. Термодинамический анализ условий получения твердых растворов, изопериодных подложкам InAs и GaSb, методом жидкофазной эпитаксии / А. М. Литвак, Н. А. Чарыков // Журнал физической химии. – 1990. – Т. 64. – № 9. – С. 2331-2335.

163. Баранов, А.Н. Получение твердых растворов $In_x-Ga_{1-x}-As_y-Sb_{1-y}$, изопериодных к CaSb, вблизи границы области несмешиваемости / А.Н. Баранов, А.А. Гусейнов, А.М. Литвак, А.А. Попов, Н.А. Чарыков, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев // Письма в Журнал технической физики. – 1990. – Т. 16. – № 5. – С. 33–36.

164. Stringfellow, G.B. Calculation of energy band gaps in quaternary III-IV alloys / G.B. Stringfellow // *Journal of Electronic Mathematic.* – 1981. – Vol. 10. – № 5. – С. 919-936.

165. Гаркушин, И.К. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов двухкомпонентных систем с участием н-декана и н-ундекана / И.К. Гаркушин, Д.В. Люстрицкая, И.А. Агафонов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 118 с.

166. Бойцова, А.А. Фазовые диаграммы систем нонадекан-декалин и нонадекан-нафталин / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, Н.А. Чарыков // *Журнал физической химии.* – 2017. – Т. 91. – № 5. – С. 856-861.

167. Бойцова, А.А. Фазовые равновесия бинарных систем нонадекан-декалин и генэйкозан-декалин / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, Н.А. Чарыков // *Вестник СПбГУ. Сер. 4.* – 2016. – Т. 3 (61). – № 4. – С. 427-435.

168. Андриасов, Р.С. Кристаллизация парафина из искусственных растворов / Р.С. Андриасов, И.А. Оськин // *Разработка нефтяных месторождений и добыча нефти: Труды МИНХ и ГП.* – 1972. – № 99. – С.77-81.

169. Kondrasheva, N.K. Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega Oil / N.K. Kondrasheva, A.A. Boytsova, V.V. Vasilev // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* – 2017. – Vol. 52. – Issue 6. – P. 663-669.

170. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрамм. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.

171. Boytsova, A.A. Comparative assessment of structural-mechanical properties of heavy oils of timano-pechorskaya province / A.A. Boytsova, N.K. Kondrasheva, F.D. Baitalov // *Journal of Mining Institute.* – 2017. – Vol. 225. – P. 320-329.

172. Бойцова, А.А. Оптимизация температуры осаждения воды из тяжелой нефти на основе реологических исследований / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // *Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация.* – 2016. – №3. – С. 7-10.

173. Barnes, H.A. Handbook of Elementary Rheology / H.A. Barnes. – Aberystwyth: University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000. – 356 с.

174. Матвеевко, В.Н. Вязкость и структура дисперсных систем / В.Н. Матвеевко, Е.А. Кирсанов // *Вестник московского университета.* 2011. – Т. 52. – № 4. – С. 243-276.

175. Щелкачев, В.Н. Основы и приложения теории неустановившейся фильтрации / В.Н. Щелкачев. – М.: Нефть и газ, 1995. – 493 с.
176. Никитин, М.Н. Обоснование технологии повышения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей в трещинно-поровых коллекторах с применением гелеобразующего состава на основе силиката натрия : дис. канд. техн. наук: 25.00.17 / Никитин Марат Николаевич. – СПб., 2012. – 181 с.
177. Бойцова, А.А. Влияние ультразвукового воздействия на физико-химические свойства смеси разнородных нефтей нафтен-ароматической и парафинистой оснований с целью улучшения качества их переработки / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, Е.И. Крапивский // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – С. 276-281.
178. Бойцова, А.А. Изменение свойств тяжелой ярегской нефти под действием магнитных полей и СВЧ / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // Химическая технология. – 2016. – Т. 17. – № 1. – С. 14-18.
179. Бойцова, А.А. Переработка тяжелой нефти Ярегского месторождения с использованием внешних полей / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // Neftegaz.ru. – 2016. – № 4. – С. 62-66.
180. Бойцова, А.А. Разработка методов повышения глубины переработки тяжелой ярегской нефти с увеличением выхода светлых фракций / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 8. – С. 14-19.
181. Boytsova, A.A. Changes in the Properties of Heavy Oil from Yarega Oilfield under the Action of Magnetic Fields and Microwave Radiation / A.A. Boytsova, N.K. Kondrasheva // Theoretical Foundation of Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 50. – Issue 5. – P. 847-851.
182. Мухаметзянов, И.З. Фрактальная модель конденсированных нефтяных систем. Проблемы синергетики / И.З. Мухаметзянов, Ф.Ш. Хафизов, И.Р. Кузеев // Тезисы докладов научно-технической конференции / УНИ. – Уфа, 1989. – С. 60.
183. Кондрашева, Н.К. Состояние смесей высоковязких и тяжелых нефтей при транспорте / Н.К. Кондрашева, А.А. Бойцова, О.Ю. Полетаева, С.Н. Гусейнова, А.Ю. Леонтьев, Э.М. Мовсумзаде // Нефтегазохимия. – 2017. – № 4. – С. 25 – 27.
184. Бойцова, А.А. Влияние ультразвукового воздействия на смесь разнородных нефтей / А.А. Бойцова, М.И. Емельянов, Н.К. Кондрашева //

Материалы V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Экологические проблемы нефтедобычи» / УГНТУ. – Уфа, 2015. – С. 139-146.

185. Бойцова, А.А. Влияние ультразвукового воздействия на смесь нефтей с целью улучшения физико-химических свойств / А.А. Бойцова, М.И. Емельянов, Н.К. Кондрашева // Материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» / УГНТУ. – Уфа, 2015. – С. 206-209.

186. Пат. 2601747 Российская Федерация МПК С 10 G 15/08 Способ подготовки тяжелой нефти к переработке / Бойцова А.А., Кондрашева Н.К., Крапивский Е.И., Кондрашев Д.О.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – № 2015123156/04; заявл. 16.06.2015; опубл. 14.10.2016, Бюл. № 31. – 7 с.

187. Соломин, Б.А. Способ исследования межмолекулярных взаимодействий в многокомпонентных жидких средах методами неравновесной термодинамики / Б.А. Соломин, В.Б. Галкин, А.А. Подгорнов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2008 – Т. 10. – № 3. – С. 732-738.

188. Унгер, Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природ смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. – Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.

189. Лисин, П.А. Структурно-механическая и термодинамическая характеристика биоогурта / П.А. Лисин, О.Н. Мусина, И.В. Кистер // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – № 1. – С. 54-59.

190. Бойцова, А.А. Исследование квазитермодинамических параметров активации вязкого течения многокомпонентных углеводородных систем / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – С. 16-18.

191. Виноградов, Г.В. Успехи реологии / Г.В. Виноградов. – М.: Химия, 1970. – 296 с.



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка"

Акт о внедрении способа подготовки тяжелой ярегской нефти к переработке

Настоящий акт составлен о том, что по результатам конкурса на лучшую научно-техническую разработку молодых работников и молодых специалистов ООО «ЛУКОЙЛ – Ухтанефтепереработка» и приказа №179 от 10.04.2015 работа «Исследование внешнего воздействия и разбавителей на физико-химические и структурно-механические свойства ярегской нефти с целью увеличения выхода светлых фракций», выполненная аспирантом Национального минерально-сырьевого университета «Горный» (г. Санкт-Петербург) Бойцовой Александрой Александровной под научным руководством доктора технических наук, профессора Кондрашевой Натальи Константиновны, рекомендуется к внедрению в ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка».

Использование результатов данной разработки позволит:

1. Снизить вязкость тяжелой нефти Ярегского месторождения за счет воздействия постоянных магнитов;
2. Увеличить выход светлых фракций при атмосферной перегонке нефти на установке АТ-1 за счет предварительной ультразвуковой обработки сырья.

Заместитель Генерального директора
 ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка»



С.Н. Донин

Республика Коми,
 169300, г.Ухта,
 ул. Заводская, 11

Тел: (8216) 76-20-60
 Факс: (8216) 73-25-74
 Email: unp@lukoil.com

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2601747

СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ К
ПЕРЕРАБОТКЕ

Патентообладатель(и): *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015123156

Приоритет изобретения **16 июня 2015 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **14 октября 2016 г.**

Срок действия патента истекает **16 июня 2035 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.И. Исаев

