

УДК 665.61:532.135:548:544:543.554.4

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ МАЛОСМОЛИСТОЙ НЕФТИ, ОСАДКОВ И РАФИНАТОВ

© 2023 г. Г. И. Волкова^{1,*}, Д. А. Зубарев^{1,**}

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

*e-mail: galivvol@yandex.ru

**e-mail: zubarevdaniilandreevich@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Исследовалось влияние ультразвуковой обработки на свойства высокопарафинистой нефти, ее осадков и рафинатов. Нефть обрабатывалась в ультразвуковом поле (интенсивность поля 18 Вт/см², частота 22 кГц, время 10 мин), процесс осадкообразования проводился при температуре среды 30°C и температуре “холодного стержня” 5°C. Вязкостно-температурные параметры нефти определялись с использованием ротационного вискозиметра *HAAKE Viscotester iQ*. Микроструктура осадков исследовалась на микроскопе *AXIOLAB.AI*. Содержание слабых и сильных кислот в нефти, рафинатах и осадках, выделенных из высокопарафинистой нефти, определялось с использованием метода потенциометрического титрования.

Ключевые слова: *высокопарафинистая нефть, ультразвуковая обработка, вязкость, температура золь-гель перехода, потенциометрическое титрование*

DOI: 10.31857/S0023117723020160, EDN: CBSLNH

ВВЕДЕНИЕ

Активная добыча углеводородного сырья при практически полном отсутствии геологоразведочных работ привела к истощению запасов легких нефтей. Неспособность удовлетворять потребностям рынка в поставке энергетических ресурсов из-за образовавшегося дефицита легких нефтей вызвала необходимость использования нетрадиционного нефтяного сырья, включая высокопарафинистую нефть, горючие сланцы, нефтеносные пески, битуминозные пески и битум. В ближайшем будущем проблемные нефти станут альтернативой легкой, но их состав и физико-химические свойства не позволяют осуществлять добычу и транспорт традиционными методами в необходимых объемах. Высокая вязкость и плотность, температура застывания, приводящие к проблемам текучести, обусловлены, в основном, высоким содержанием высокомолекулярных компонентов, таких как парафины, асфальтены и смолы. Тяжелая нефть при температуре ниже точки застывания превращается в гель, что создает серьезные проблемы при транспортировке, так как отложения компонентов нефти на поверхности трубопровода уменьшают эффективный диаметр потока, создавая огромный перепад давления в трубопроводе [1].

Для транспортировки тяжелой нефти с высокой вязкостью при стандартной температуре и давлении (0°C и 101 325 Па) в нефтяной промышленности предложены и используются различные методы, в том числе разбавление (компаундирование сырьевых потоков) более легкой нефтью или органическими растворителями, формирование эмульсий тяжелой нефти в воде (прямых эмульсий), нагрев тяжелой сырой нефти и трубопроводов, транспорт нефти по подводным трубопроводам с электрическим обогревом, использование депрессорных присадок, применение присадок, снижающих сопротивление течению и пр. [2–8]. В последнее время интенсифицированы исследовательские работы в области разработки технологий экологически чистых физических методов воздействия, в частности, ультразвуковой обработки (УЗО), с целью увеличения продуктивности скважин и транспорта нефтяного сырья [9, 10]. Опыт предыдущих работ показывает [11], что УЗО не однозначно влияет на структурно-механические свойства нефтей различного компонентного состава.

Полярные азот-, сера- и кислородсодержащие соединения, входящие в состав нефтяных смол, обеспечивают их высокую поверхностную активность и, следовательно, депрессорную и ингиби-

рующую способность. Кислород составляет наибольшую долю гетероатомных соединений, а кислородсодержащие соединения (КСС) или кислородорганические соединения, являются наиболее полярными, поэтому КСС могут играть решающую роль в улучшении структурно-механических свойств высокопарафинистых систем. Элементный анализ не позволяет напрямую количественно определить содержание кислорода в нефтяных объектах, а ИК-спектроскопия дает только относительную оценку содержания кислородсодержащих функциональных групп. Поэтому в данной работе определение содержания КСС в нефтяных системах проводилось методом потенциометрического титрования, позволяющим определить кислотные числа как сильных, так и слабых кислот.

Цель данной работы: исследовать влияние ультразвуковой обработки на свойства высокопарафинистой малосмолистой нефти и определить содержание кислотных компонентов в осадках и рафинатах.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбрана высокопарафинистая малосмолистая нефть (ВПН), застывающая при плюс 3.8°C, следующего компонентного состава (мас. %): масла (в том числе парафиновые углеводороды) – 98.6 (6.9), смолы – 1.4, асфальтены отсутствуют. Групповой состав нефти определен по стандартным методикам.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ультразвуковая обработка. Воздействие ультразвуком на исследуемую ВПН осуществляли при помощи ультразвукового дезинтегратора *УЗДН-2Т* (рабочая частота 22.00 ± 1.65 кГц). Масса образца составляла 40 г. УЗО проводили в течение 10 мин при интенсивности ультразвуковых колебаний 18 Вт/см² и двух температурах: 20°C и 0°C (смесь воды со льдом).

Осадкообразование. Процесс осадкообразования проводили на установке, работающей по принципу “холодного стержня”. Масса образца составляла 40 г, температура образца и стержня – плюс 30°C и плюс 5°C соответственно, длительность эксперимента 1 ч. Массу осадка, образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически, и полученные значения пересчитывали на 100 г раствора.

Температура застывания. Температуру застывания (T_3) нефти определяли на приборе ИНПН “Кристалл” марки SX-800 (Россия).

Реометрия. Реологические параметры исходной и обработанной ультразвуком нефти измеряли с использованием ротационного вискозиметра

HAAKE Viscotester iQ. Температурную зависимость эффективной вязкости (вязкостно-температурная кривая) снимали в интервале температур от плюс 20°C до –10°C при фиксированном значении скорости сдвига (1 с^{-1}) и скорости снижения температуры 0.7°C/мин. Реограммы зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига (кривая течения) при увеличении скорости сдвига (прямой ход) и последующем снижении скорости сдвига (обратный ход) образуют петлю гистерезиса. Расчет вязкости проводили при помощи программного обеспечения *RheoWinData Manager*. По площади, образованной кривыми течения прямого и обратного хода, рассчитывали энергию разрушения надмолекулярных структур (ΔW) с использованием программы *RheoEnergy Calculator*.

Микроскопия. Установление микроструктуры исследуемых нефтяных систем проводили с использованием оптического микроскопа *AXIOLAB.A1* в проходящем свете.

Потенциометрическое титрование. Определение содержания кислотных групп в исследуемых нефтяных системах проводили в соответствии с ГОСТ 32327-2013. В качестве титранта использовали раствор гидроксида калия в обезвоженном изопропиловом спирте. Изопропилвый спирт обезвоживали с использованием магниевой стружки и йода. Титрование осуществляли в среде смешанного растворителя – толуол: изопропиловый спирт: вода в соотношении 50.0 : 49.5 : 0.5 об. %. Предварительно проводили стандартизацию титранта с использованием высушенного гидрофталата калия. Электрохимическая система детектирования содержания кислотных групп состояла из хлорсеребряного электрода сравнения (ЭСр-10103), индикаторного стеклянного электрода (ЭС-10603) и иономера (И-160МИ).

Область скачков потенциала сильных и слабых кислот определяли с использованием бензойной кислоты и гуминовых кислот соответственно. Бензойную кислоту очищали перекристаллизацией из воды, гуминовые кислоты экстрагировали из нерастворимой массы смешанным растворителем, используемым для потенциометрического титрования.

Обработку кривых титрования осуществляли при помощи машинного метода линеаризации с использованием программного обеспечения *Tittr*, позволяющим надежно установить точки перегиба (конечные точки титрования) [12]. Для расчета содержания слабых ($C_{\text{сл}}$), сильных ($C_{\text{сил}}$) кислотных групп и их суммы ($C_{\Sigma\text{COOH}}$) использовались следующие формулы:

$$C_{\text{сл}} = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 56.1}{W},$$

$$C_{\text{сил}} = \frac{(CM - Dm) \cdot M \cdot 56.1}{W},$$

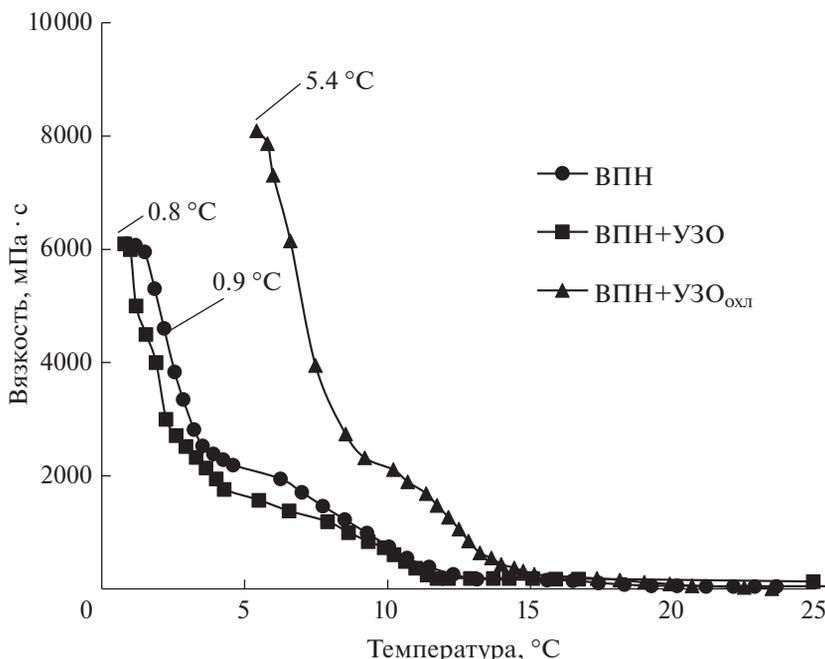


Рис. 1. Вязкостно-температурные кривые течения исходной и обработанной ВПН.

$$C_{\Sigma\text{COOH}} = C_{\text{сл}} + C_{\text{сил}},$$

$$KЧ_{\text{сл}} = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 56.1}{W},$$

$$KЧ_{\text{сил}} = \frac{(CM - Dm) \cdot M \cdot 56.1}{W},$$

где A – объем спиртового раствора КОН, израсходованный на титрование образца до конечной точки титрования, мл; B – объем спиртового раствора КОН, израсходованный на холостое титрование, мл; M – концентрация спиртового раствора КОН, моль/л; W – масса образца, г; C – объем спиртового раствора КОН, израсходованный на титрование образца до конечной точки, соответствующей водному буферному раствору pH 4, мл; D – объем спиртового раствора HCl, израсходованный при холостом титровании до конечной точки, соответствующей C , мл; m – концентрация спиртового раствора HCl, моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вязкостно-температурные параметры. Вязкостно-температурные кривые позволяют оценить динамику структурообразования в парафинистых нефтяных системах (рис. 1). При охлаждении ВПН вязкость начинает повышаться при температуре 13.1 °С, что вызвано образованием первичных субмикронных кристаллических зародышей. При дальнейшем понижении температуры вязкость растет более интенсивно до достижения температуры 4.6 °С, после чего наблюдается скачок вязкости, обусловленный формированием зародышей критических размеров (нефтяная дисперсная система переходит в неустойчивое равновесие с исходной дисперсионной средой). При температуре 0.9 °С наблюдается золь-гель переход ($T_{3-г}$) и ВПН теряет текучесть (табл. 1). При $T_{3-г}$ осуществляется переход нефтяной системы из свободнодисперсного коллоидного состояния в связнодисперсное.

Таблица 1. Структурно-механические характеристики ВПН, осадков и рафинатов

Образец	$T_{3-г}$, °С	ΔW , кДж/м ³	Масса осадка, г/100 г	T_3 , °С		
				ВПН	осадка	рафината
ВПН	0.9	0.4	6.4	3.8	11.0	2.5
ВПН+УЗО	0.8	0.38	5.7	3.7	12.8	-1.7
ВПН+УЗО _{охл}	5.4	0.55	10.1	7.6	12.5	3.6

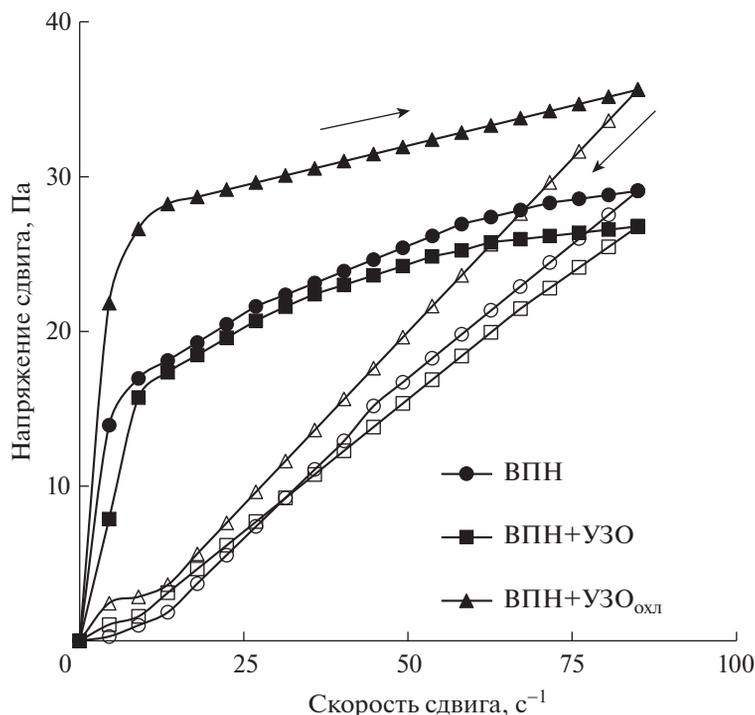


Рис. 2. Кривые течения прямого (маркеры с заливкой) и обратного (маркеры без заливки) хода ВПН.

Вязкость ВПН после УЗО (образец ВПН+УЗО) практически равна вязкости исходной ВПН до достижения температуры 9.9°C. При дальнейшем понижении температуры вязкость обработанной ВПН существенно ниже исходной до момента осуществления золь-гель перехода (0.8°C). ВПН, охлаждаемая в процессе УЗО (образец ВПН+УЗО_{охл}), демонстрирует значительный рост как вязкости, так и $T_{3-г}$ (5.4°C).

Тиксотропные свойства ВПН проявляются в наличии петли гистерезиса, которую образуют кривые течения прямого (ступенчатое увеличение скорости сдвига) и обратного хода (ступенчатое снижение скорости сдвига) (рис. 2). Площадь петли позволяет рассчитать энергию разрушения надмолекулярных структур (ΔW). ΔW после УЗО нефти несколько снижается с 0.40 до 0.38 кДж/м³ (табл. 1), а после УЗО охлаждаемой ВПН существенно увеличивается (0.55 кДж/м³).

Осадкообразование. Влияние внешнего воздействия на структурно-механические свойства нефтяной системы удобно оценить, исследуя седиментационную устойчивость нефти по количеству осадков, выделившихся на “холодном стержне”. Масса осадка образца ВПН+УЗО несколько меньше по сравнению с исходным образцом ВПН (табл. 1). Охлаждение ВПН в процессе УЗО (ВПН+УЗО_{охл}) приводит к увеличению массы осадка в 1.6 раза по сравнению с образцом ВПН+УЗО.

Кристаллическая структура осадка образца ВПН+УЗО, согласно полученным микрофотографиям, слабо отличается от исходного образца ВПН, но заметно увеличение степени дисперсности частиц (рис. 3). Охлаждение ВПН в процессе УЗО способствует формированию более крупных кристаллических агрегатов, склонных к образованию сплошной сетчатой структуры.

Температура застывания. Температура застывания исходного и обработанных образцов ВПН изменяется аналогично $T_{3-г}$: T_3 образца ВПН+УЗО не отличается от ВПН, а образца ВПН+УЗО_{охл} увеличивается на 4°C.

После проведения процесса осадкообразования исследованы полученные осадки и рафинаты. Как видно из табл. 1, T_3 осадка, выделенного из обработанной ультразвуком ВПН, выше, чем осадка из исходной ВПН, что может быть обусловлено увеличением доли высокомолекулярных углеводородов в нем. В данном случае кристаллизация углеводородов будет проходить из разогретой до 55°C нефти, что приведет к формированию тонкодисперсного осадка с более высокой седиментационной устойчивостью. Это предположение подтверждается данными микрокопии и процесса осадкообразования. T_3 рафинатов образца ВПН+УЗО ожидаемо снижается (минус 1.7°C против +2.5°C для рафината ВПН). T_3 образцов ВПН+УЗО_{охл} и ВПН близки, но после УЗО формируются более крупные (“тяже-

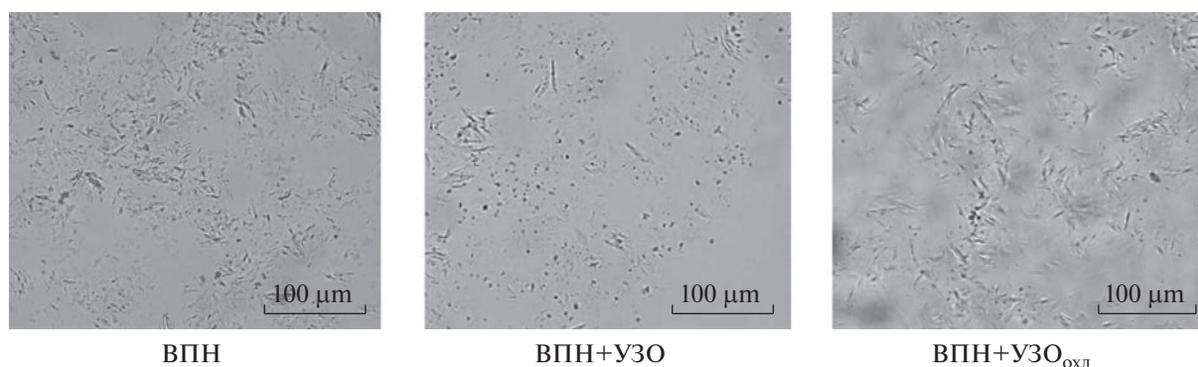


Рис. 3. Микрофотографии осадков исходной и обработанной ВПН.

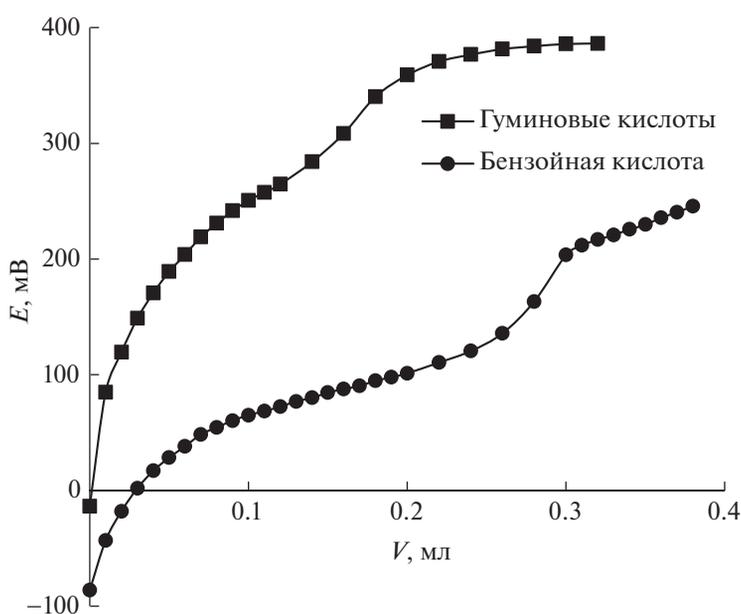


Рис. 4. Интегральные кривые потенциметрического титрования бензойной кислоты и гуминовых кислот.

лые”) кристаллы, образующих большее количество осадка.

Потенциметрическое титрование. Метод потенциметрического титрования, несмотря на его трудоемкость, позволяет количественно определить содержание слабых и сильных кислот в нефтяных объектах.

Для того чтобы надежно установить области скачков потенциала кислот различной силы в нефтяных образцах, проведено титрование индивидуальных кислородсодержащих соединений, проявляющих свойства сильных и слабых кислот. В качестве сильной кислоты использовали бензойную кислоту, в качестве слабой — гуминовые кислоты. Область скачка потенциала для бензойной кислоты находится в интервале 100–200 мВ, для гуминовых кислот — 250–400 мВ (рис. 4).

Согласно данным потенциметрического титрования, в исходной ВПН суммарное содержание кислот составляет 0.14 мг КОН/г и равно сумме СООН-групп в осадке и рафинате, выделенных из нефти (табл. 2). После УЗО нефти сумма кислот возрастает до 0.17 мг КОН/г, а в охлаждаемом образце эта величина остается прежней.

Общее содержание сильных и слабых кислот во всех осадках больше, чем в рафинатах. Содержание слабых кислот в осадках и рафинатах образцов ВПН и ВПН+УЗО больше, чем сильных. В осадке образца ВПН+УЗО_{охл}, напротив, выше содержание сильных кислот, а сумма слабых и сильных кислот ниже, чем в осадках образцов ВПН и ВПН+УЗО.

Таблица 2. Содержание кислотных компонентов в осадках и рафинатах ВПН

Образец	Содержание COOH-групп, мг КОН/г								
	осадки			рафинаты			осадки+рафинаты		
	$C_{\text{сил}}$	$C_{\text{сл}}$	$C_{\Sigma\text{COOH}}$	$C_{\text{сил}}$	$C_{\text{сл}}$	$C_{\Sigma\text{COOH}}$	$C_{\text{сил}}$	$C_{\text{сл}}$	$C_{\Sigma\text{COOH}}$
ВПН	0.04	0.07	0.11	0.01	0.02	0.03	0.05	0.09	0.14
ВПН + УЗО	0.04	0.10	0.14	0.01	0.02	0.03	0.05	0.12	0.17
ВПН + УЗО _{охл}	0.06	0.04	0.10	0.01	0.03	0.04	0.07	0.08	0.14

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После ультразвуковой обработки высокопарафинистой малосмолистой нефти наблюдается улучшение вязкостно-температурных параметров. Ультразвуковая обработка при охлаждении ВПН приводит к увеличению вязкости, энергии разрушения дисперсной системы, температур застывания и золь-гель перехода, массы осадка. Нивелирование тепловой составляющей в процессе ультразвуковой обработки снижает агрегативную и седиментационную устойчивость исследуемой нефти.

После УЗО в ВПН и в осадке образца ВПН+УЗО оттитровано большее количество слабых и суммарных кислот, так как в исходной нефти часть кислот может находиться в связанном состоянии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии нефти СО РАН при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ramirez-Corredores M.* The Science and Technology of Unconventional Oils. Acad. Press, 2017. 412 p.
- Hart A.* // J. Petrol. Exploration and Production Technol. 2013. V. 4. № 3. P. 327.
- Santos R.G., Loh W., Bannwart A.C., Trevisan O.V.* // Brazil. J. Chem. Engng. 2014. V. 31. № 3. P. 571. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00001853>
- Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В.* // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 5. С. 21. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2011, vol. 47, no. 5, p. 358].
- Мусина Н.С., Марютина Т.А.* // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 1. С. 29. [Journal of Analytical Chemistry, 2016, vol. 71, no. 1, p. 27].
- Ганиева Т.Ф., Фахрутдинов Р.З.* // Вестн. Каз. техн. ун-та. 2015. Т. 18. № 1. С. 211.
- Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V.* // J. Petrol. Sci. Engng. 2017. V. 159. С. 1. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.019>
- Litvinets I.V., Prozorova I.V., Yudina N.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.* // J. Petrol. Sci. Engng. 2016. V. 146. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.04.026>
- Волкова Г.И., Шелест Н.Н., Прозорова И.В., Юдина Н.В.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 1. С. 17.
- Avvaru B., Venkateswaran N., Uppara P., Iyengar S., Katti S.* // Ultrason. Sonochem. 2018. V. 42. P. 493. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.010>
- Huang X., Zhou C., Suo Q., Wang S.* // Ultrason. Sonochem. 2018. V. 41. P. 661. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.021>
- Volkova G.I., Morozova A.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1611. P. 012018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1611/1/012018>
- Марьянов Б. М.* Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2001. 158 с.