

УДК 665.61+543.42

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕЙ И ПРОЦЕСС ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

Ануфриев Роман Викторович<sup>1</sup>,  
slaymer89@mail.ru

Волкова Галина Ивановна<sup>1</sup>,  
galivvol@yandex.ru

<sup>1</sup> Институт химии нефти СО РАН,  
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью получения детальной информации о влиянии ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства высокозастывающих нефтей Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции для решения проблем, возникающих при их добыче и транспортировке.

**Цель работы:** определение вязкостно-температурных характеристик и энергетических параметров обработанных в ультразвуковом поле парафинистой и высокопарафинистой нефтей; установление влияния ультразвуковой обработки на процесс образования и групповой состав асфальтосмолопарафиновых отложений в высокопарафинистой нефти.

**Методы исследования:** ротационная вискозиметрия, криоскопия в бензоле, жидкостно-адсорбционная хроматография, метод «холодного пальца», ИК-Фурье-спектроскопия.

**Результаты.** Проведена обработка высокопарафинистой и парафинистой нефтей в акустическом поле с частотой 24 кГц и интенсивностью излучения 10 Вт/см<sup>2</sup>. Ультразвуковая обработка высокопарафинистой нефти приводит к увеличению реологических параметров (вязкость и напряжение сдвига), теплоты активации вязкого течения, удельной энергии разрушения нефтяной дисперсной системы, температуры застывания и количества асфальтосмолопарафиновых отложений. В осадках обработанной нефти с высоким содержанием парафинов увеличивается массовая доля высокомолекулярных n-алканов и снижается доля и средняя молекулярная масса асфальтенов. Акустическая обработка парафинистой нефти способствует улучшению вязкостно-температурных и энергетических характеристик при оптимальном времени воздействия. Проведенные исследования показывают, что ультразвуковая обработка, как и любой другой метод, может быть как весьма эффективен, так и дать отрицательный результат. Кратковременная обработка (30 с) парафинистых нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов приводит к существенному снижению вязкости, что позволит снизить цену углеводородного сырья при добыче и транспорте. Вязкость и температура застывания высокопарафинистой нефти, обработанной ультразвуком, после снятия ультразвуковой нагрузки и охлаждения образца повышаются. Но и для таких нефтей возможно применение ультразвука, если транспортировать нефть, разогретую под действием ультразвука, до момента начала кристаллизации парафиновых углеводородов.

**Ключевые слова:**

Нефть, ультразвуковая обработка, компонентный состав, вязкость, температура застывания, осадкообразование, ИК-спектроскопия.

### Введение

Сырая нефть в обычных условиях представляет собой коллоидно-дисперсную систему. Интенсификация процессов добычи, подготовки и транспорта нефти может быть достигнута путем существенного изменения сил межмолекулярного взаимодействия и степени дисперсности нефтяной системы. Для достижения этой цели применяют: смешение сырьевых потоков, тепловые, химические, физические (электрическое и магнитное поля, ультразвук) и комплексные методы воздействия. Применение физических методов воздействия, включая акустические с излучателями ультразвукового диапазона частот, интенсифицировалось в настоящее время в связи с конструированием ультразвуковых аппаратов и разработкой новых технологий для решения практических задач в нефтяной отрасли [1–5]. Использование ультразвуковых колебаний при добыче нефти позволяет увеличить проницаемость призабойной зоны пластов, вовлечь в разработку низкопроницаемые и закольматированные пропластики, сни-

зить вязкость, провести очистку резервуаров, деталей нефтяного оборудования от отложений.

Основные ресурсы нефти России сосредоточены в Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Нефти месторождений Западной Сибири малосернистые, но часто парафинистые и высокопарафинистые, поэтому их вязкость в зимний период достигает таких значений, что энергозатраты на перекачку значительно повышают стоимость добываемой нефти, а в некоторых случаях делают ее практически невозможной. В настоящее время для транспортировки нефтей с высокой температурой застывания предлагается использовать ультразвуковую обработку (УЗО), а также комплексное воздействие, включающее УЗО и последующее разбавление химическими реагентами или введение полимерных присадок [6–14]. Результаты этих работ часто противоречивы в связи с разными условиями эксперимента: акустические установки отличаются конструкцией и мощностью, различны время и температура обработки, а самое главное – используются объекты различного компонентного

состава. Поэтому необходимо проведение систематических исследований, направленных на выявление основных закономерностей, объясняющих поведение и коллоидно-химические свойства нефтяной дисперсной системы (НДС) после акустического воздействия.

Данная работа посвящена определению вязкостно-температурных характеристик двух образцов нефти различного компонентного состава, обработанных ультразвуком, а также исследованию процесса осадкообразования и состава осадков в высокопарафинистой нефти после ультразвукового воздействия.

### Экспериментальная часть

Влияние УЗО на структурно-механические свойства рассматривается на примере высокопарафинистой высокосмолистой нефти (*Нефть I*) и парафинистой высокосмолистой нефти (*Нефть II*) месторождений Западной Сибири. Нефтяные образцы перед обработкой были осушены безводным кальцием хлористым. Массовую долю асфальтенов в нефти и нефтяных осадках определяли «холодным» способом Гольде [15]. Используя метод жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, проводили разделение мальтенов на масла и смолы. Масла элюировали смешанным растворителем гексан-толуол (70:30 по объему), смолы – смесью этанол-толуол (50:50 по объему) [15]. Реологические свойства объектов исследовали с использованием вискозиметра Brookfield DV-III ULTRA. Обработку измерений осуществляли с помощью программного обеспечения Rheocalc и MS Office. Для определения температуры застывания ( $T_3$ ) нефтей использовали прибор ИНПН «Кристалл». Физико-химические свойства исследуемых нефтей представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства исследуемых нефтей  
**Table 1.** Physico-chemical properties of the crude oils

Нефть Oil	Температура застывания, °C Pour point, °C	Содержание, мас. %/Content, wt. %		
		Масла (в том числе парафиновые углеводороды) Saturates (including paraffinic hydrocarbons)	Силикагелевые смолы Silica gel resins	Асфальтены Asphaltenes
Нефть I Oil I	5	80,0 (12,1)	17,5	2,5
Нефть II Oil II	-7	77,7 (2,9)	15,5	6,8

Ультразвуковую обработку нефтей проводили в реакторе с использованием преобразователя МСП 1/24, который соединен с генератором МУГ 4/18–27 мощностью 4 кВт. Упругие колебания создавались стержневым волноводом (диаметр рабочего торца 20 мм) с амплитудой колебаний 5–10 мкм при резонансной частоте 24 кГц [16]. В реактор периодического действия вносили 300 г образца и обрабатывали в течение заданного вре-

мени. Температуру в реакторе поддерживали на уровне 25–35 °С. Непосредственно после обработки образца измеряли вязкость, температуру застывания и определяли количество асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). По зависимостям напряжения сдвига от скорости сдвига прямого и обратного хода рассчитывали удельную энергию разрушения НДС. Процесс образования осадков исследовали на установке, работающей по методу «холодного пальца». Температура «пальца» составляла 12 °С, температура нефти – 30, 50 и 70 °С. Полученные осадки фракционировали согласно стандартным методикам [15]. ИК-спектры нефтей и осадков из растворов в  $\text{CHCl}_3$  регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Обработку ИК-спектров и определение оптической плотности осуществляли с помощью программного обеспечения OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation. Среднюю молекулярную массу асфальтенов определяли методом криоскопии в бензоле [17].

### Результаты и их обсуждение

Зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига (кривые течения) нефтей, представленные на рис. 1, характеризуют исследуемые нефти как неньютоновские жидкости. Степень структурирования нефтей существенно возрастает при приближении к температуре застывания. Температурное влияние на реологические параметры ярко выражено для *Нефти I*, характеризующейся более высоким содержанием парафиновых углеводородов и смол: при скорости сдвига 5,6  $\text{c}^{-1}$  напряжение сдвига ( $\tau$ ) растет с 3 до 38 Па, эффективная вязкость ( $\mu$ ) – с 63 до 680 мПа·с при температурах 50 и 20 °С соответственно.

Зависимости эффективной вязкости от температуры имеют точки перегиба при температурах, приближенных к точке начала кристаллизации парафинов в нефтях. При температуре ниже 30 °С для *Нефти I* и 20 °С для *Нефти II* наблюдается скачкообразное увеличение вязкости, связанное с фазовым переходом в НДС. Вязкостно-температурная зависимость выражается двумя линейными функциями с точкой перегиба (рис. 2). Температурные зависимости вязкости используют для определения энергетических параметров течения НДС, в частности энергии активации вязкого течения ( $\Delta E_a$ ), которая рассчитывается по тангенсу угла наклона линейных участков зависимости  $\ln \mu = f(1/TK)$  [18]. Как видно из рис. 2, реологические свойства нефтей характеризуются двумя значениями  $\Delta E_a$ . Величина  $\Delta E_a$  высокопарафинистой *Нефти I* уже в температурном интервале 20–30 °С составляет 176 кДж/моль, для парафинистой *Нефти II* значительный рост энергии активации наблюдается при температурах ниже 20 °С. Полученные значения  $\Delta E_a$ , отражающие усредненные эффекты межмолекулярных взаимо-

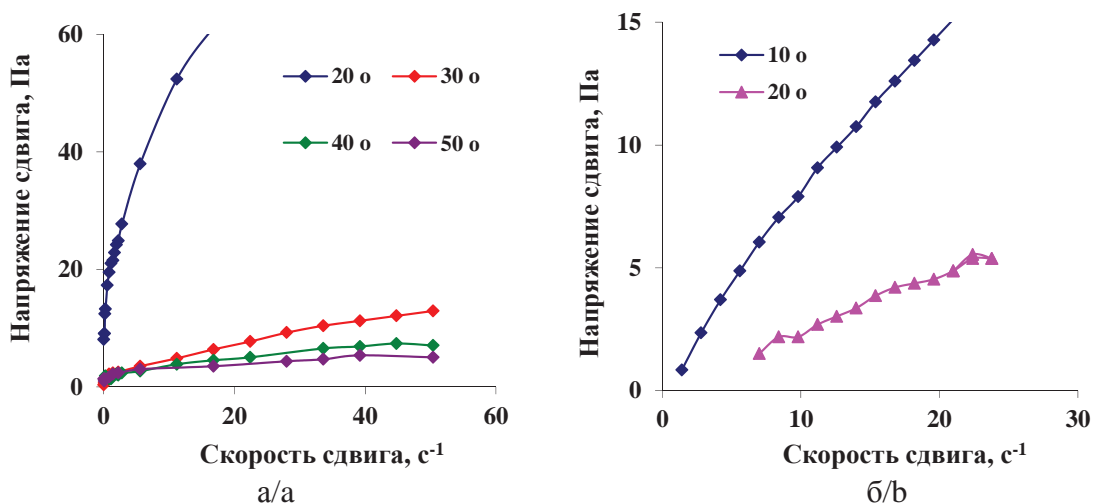


Рис. 1. Реологические зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для Нефти I (а) и Нефти II (б) при различных температурах

Fig. 1. Rheological dependence of shear stress on shear rate for Oil I (a) and Oil II (b) at different temperatures

действий различного типа, значительно превышают силы вандерваальсова взаимодействия (10 кДж/моль) при температурах, приближенных к температуре застывания, и выше для высокопарафинистой нефти.

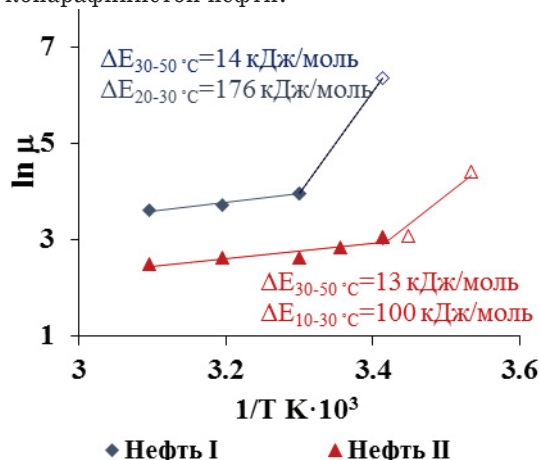


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма эффективной вязкости нефтей при скорости сдвига  $9 \text{ c}^{-1}$

Fig. 2. Temperature dependence of the effective oil viscosity logarithm at shear rate of  $9 \text{ s}^{-1}$

Резкое увеличение реологических параметров (рис. 1, 2) при понижении температуры нефтей с высоким содержанием парафинов делает проблематичным их транспорт при отрицательных температурах. В работе исследована возможность применения УЗО для снижения вязкости, температуры застывания и образования АСПО в выбранных нефтях.

Обработка высокопарафинистой Нефти I приводит к повышению напряжения сдвига и вязкости в 2,0–3,6 раза (табл. 2). Температура застывания нефти после УЗО возрастает и составляет 5, 9,

9 и 10 °C для исходной нефти и 5, 10 и 15 мин УЗО соответственно (табл. 2). Дальнейшее увеличение продолжительности УЗО, вплоть до 60 мин, не приводит к изменению температуры застывания.

Таблица 2. Влияние времени ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства Нефти I

Table 2. Effect of sonication time on structural-mechanical properties of the Oil I

Время ультразвуковой обработки, мин Sonication time, min	Температура застывания, °C Pour point, °C	Вязкость, мПа·с* Viscosity, mPa·s*	Напряжение сдвига, Па* Shear stress, Pa*	Энергия разрушения, кДж/м³ Fracture energy, kJ/m³	Скорость осадкообразования, г/мин Sedimentation rate, g/min
Исходная Initial	5	145	12,3	8	0,180
5	9	522	44,3	36	0,358
10	9	320	27,5	9	0,383
15	10	330	28,0	2	0,547

Примечание. \*Вязкость, напряжение сдвига при 20 °C и скорости сдвига  $9 \text{ c}^{-1}$ .

Note. \*Viscosity, shear stress at 20 °C and shear rate of  $9 \text{ s}^{-1}$ .

Известно, что нефти с высоким содержанием парафиновых углеводородов являются тиксотропными дисперсными системами. Тиксотропия проявляется в существовании петли гистерезиса, которую образуют кривые зависимости «напряжение сдвига – скорость сдвига» прямого (ступенчатое увеличение скорости сдвига) и обратного (ступенчатое снижение скорости сдвига) хода. Гистерезисные явления в нефтях обычно связывают с запаздыванием процессов восстановления структуры после снятия нагрузки или с недостаточным разрушением исходной структуры. Площадь пет-

ли гистерезиса между восходящей и нисходящей кривыми течения равна работе (энергии), потраченной на разрушение надмолекулярной структуры НДС в цилиндре ротационного вискозиметра. По методике, представленной в работе [19], рассчитаны величины удельной энергии разрушения ( $\Delta W$ ) надмолекулярной структуры исходной и обработанной ультразвуком нефти.

Для *Нефти I*, обработанной в течение 5 мин, величина  $\Delta W$  возрастает в 4 раза (рис. 3, табл. 2). При увеличении времени УЗО площади петель гистерезиса, следовательно, и значения  $\Delta W$ , уменьшаются, а после 15 мин обработки кривые течения прямого и обратного хода практически сливаются. Однако значения динамической вязкости и напряжения сдвига обработанной нефти существенно превышают эти величины для исходной нефти. Снижение площади петли гистерезиса при увеличении времени обработки (и значений  $\Delta W$ ) может быть обусловлено образованием прочной структуры, которая не разрушается под действием сдвигового напряжения.

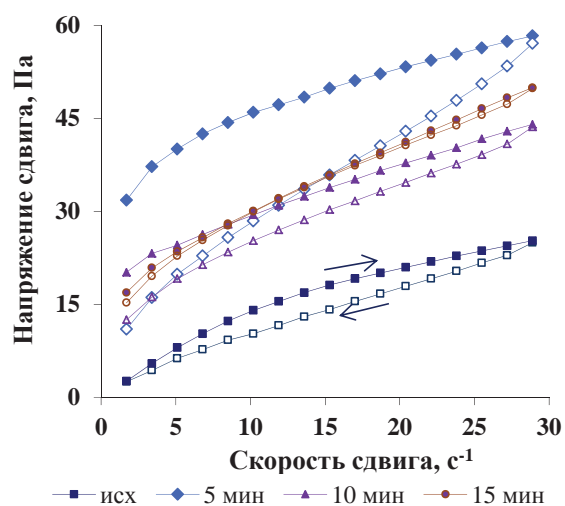


Рис. 3. Петли гистерезиса *Нефти I* после ультразвуковой обработки; температура 20 °С

Fig. 3. Hysteresis loops of the *Oil I* after sonication; 20 °C

Изменение структурно-механических свойств *Нефти I* после УЗО отражается на процессе образования АСПО в нефти. Определено количество осадка и рассчитана скорость его образования. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при температуре нефти 30 °С скорость осадкообразования возрастает при увеличении времени УЗО (табл. 3). При повышении температуры обработанной нефти до 50 °С приращение скорости снижается, а при 70 °С скорость осадкообразования не зависит от времени УЗО.

УЗО высокопарафинистой нефти приводит не только к росту массы АСПО, но и к изменению их группового состава: увеличивается доля масляной фракции и снижается содержание силикагелевых смол и асфальтенов (табл. 4). Снижение содержа-

ния асфальтенов в осадках связано, вероятно, с тем, что после обработки нефти увеличивается степень дисперсности агрегатов асфальтенов и, следовательно, повышается их седиментационная устойчивость в дисперсионной среде. О повышении степени дисперсности свидетельствует существенное снижение молекулярной массы асфальтенов, выделенных из осадков обработанной нефтей: средняя молекулярная масса асфальтенов составляет 825 и 357 а. е. м. для осадков исходной и обработанной нефти соответственно.

Таблица 3. Влияние продолжительности ультразвуковой обработки *Нефти I* на скорость образования асфальтосмолопарафиновых отложений

Table 3. Effect of sonication time of the *Oil I* on the rate of wax deposit formation

Время ультразвуковой обработки, мин Sonication time, min	Скорость осадкообразования, г/мин Sedimentation rate, g/min		
	Температура нефти, °С/Oil temperature, °C		
	30	50	70
Исходная/Initial	0,180	0,067	0,053
5	0,358	0,120	0,062
10	0,383	0,131	0,067
15	0,547	0,162	0,070

Примечание. Температура «холодного пальца» 12 °С.

Note. Temperature of the «cold finger» is 12 °C.

Таблица 4. Влияние ультразвуковой обработки на групповой состав осадков *Нефти I*

Table 4. Effect of ultrasonic treatment on the group composition of the wax deposit derived from the *Oil I*

Время ультразвуковой обработки, мин Sonication time, min	Содержание, мас. % Content, wt. %		
	Масла Saturates	Силикагелевые смолы Silica gel resins	Асфальтены Asphaltenes
Исходная/Initial	73,8	22,6	3,6
5	76,1	22,2	1,7
10	77,0	21,5	1,5
15	79,7	20,0	1,3

Примечание. Температура нефти 30 °С, температура «холодного пальца» 12 °С.

Note. Oil temperature is 30 °C, temperature of the «cold finger» 12 °C.

Структурно-групповой состав осадков определяли с использованием данных ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах сырых нефтей и их фракций обнаруживаются практически все характеристические полосы поглощения (п. п.) основных функциональных групп [20]. Многокомпонентность состава, внутри- и межмолекулярные связи в НДС обуславливают сложную картину перекрывания и наложения п. п. с искажением их формы и интенсивности, поэтому часто прямая качественная интерпретация, а тем более количественные расчеты, связывающие интенсивность поглощения с содержанием той или иной функциональной группы,

невозможны. Задача упрощается при анализе узких фракций нефти. ИК-спектроскопия сырых нефтей находит применение посредством расчета спектральных коэффициентов и результаты представляются в виде нормированных оптических плотностей (D).

Для характеристики масляных фракций, выделенных из нефти и осадков, использовали соотношения полос, приведенных в табл. 5. Для определения относительного содержания структурных фрагментов в исследуемых образцах рассчитывали спектральные коэффициенты с использованием в качестве реперов п. п. 1380, 1465 и 1600 см<sup>-1</sup> [21]. Ароматичность масел определяли по отношению интенсивностей п. п. всех ароматических С=C-связей (1600 см<sup>-1</sup>) и алифатических С-H-связей (1465 см<sup>-1</sup>). Структуру углеводородной части масляной фракции нефти и осадков оценивали также по показателям алифатичность и разветвленность, характеризующих долю парафиновых фрагментов по отношению к ароматическим и строение парафиновых структур соответственно. Алифатичность рассчитывали по соотношению суммарной интенсивности п. п. метиленовых групп в парафиновых цепях с числом атомов углерода >4 (720 см<sup>-1</sup>) и метильных групп (1380 см<sup>-1</sup>) относительно ароматических С=C<sub>аром</sub>-связей (1600 см<sup>-1</sup>) ( $\Sigma\text{CH}_2 + \text{CH}_3 / \text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ); разветвленность – из отношения интенсивностей п. п.  $\text{CH}_3$  (1380 см<sup>-1</sup>) /  $\text{CH}_2$  (1465 см<sup>-1</sup>) [21].

**Таблица 5.** Структурно-групповой состав фракции масел Нефти I и осадков по данным ИК-фурье-спектроскопии

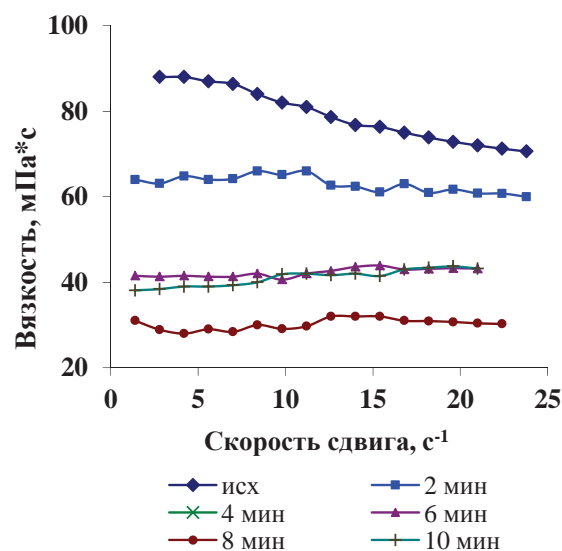
**Table 5.** Structural and group composition of fraction of the Oil I and sediments according to FT-IR spectroscopy

Образец/время обработки, мин Sample/sonication time, min	Спектральные коэффициенты, отн. ед. Spectral coefficients, rel. un.			
	D <sub>1600</sub> /D <sub>1465</sub>	D <sub>1380</sub> /D <sub>1465</sub>	D <sub>725</sub> /D <sub>1380</sub>	$\Sigma\text{D}_{725} + \text{D}_{1380} / \text{D}_{1600}$
Нефть I/исходная Oil I/initial	0,070	0,493	0,468	10,283
Нефть I/5 Oil I/5	0,074	0,520	0,448	10,153
Нефть I/15 Oil I/15	0,075	0,529	0,448	10,143
Осадок/0 Sediment/0	0,053	0,458	0,452	11,260
Осадок/5 Sediment/5	0,059	0,466	0,435	11,324
Осадок/10 Sediment/10	0,066	0,497	0,449	10,986
Осадок/15 Sediment/15	0,062	0,484	0,430	11,106

Из табл. 5 видно, что ароматичность и разветвленность масел как нефти, так и осадков растет при увеличении времени обработки, вероятно, за счет миграции ароматических и разветвленных углеводородов из состава сложных структурных

единиц (ССЕ) в дисперсионную среду. Отношение интенсивностей п. п. D<sub>725</sub>/D<sub>1380</sub> характеризует содержание СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>-групп в парафиновых цепях и используется для оценки средней молекулярной массы n-алканов [20]. Отношения D<sub>725</sub>/D<sub>1380</sub> для обработанных образцов, по сравнению с исходными, снижаются (табл. 5). Уменьшение средней молекулярной массы масел нефти после УЗО связано, по видимому, с диффузией низкомолекулярных n-алканов из оболочки ССЕ. Что касается осадков, то уменьшение коэффициента D<sub>725</sub>/D<sub>1380</sub>, а, следовательно, и средней молекулярной массы n-алканов, связано с окклюзией низкомолекулярных n-алканов высокомолекулярными в процессе кристаллизации.

Таким образом, полученные результаты показывают, что УЗО высокопарафинистой нефти приводит к значительному увеличению вязкости, температуры застывания и количества АСПО при увеличении времени обработки.



**Рис. 4.** Влияние времени ультразвуковой обработки на динамическую вязкость Нефти II; температура 10 °C

**Fig. 4.** Effect of sonication time of the Oil II on dynamic viscosity; 10 °C

Исследования, проведенные ранее [8–12], показали, что результат акустического воздействия зависит от компонентного состава нефти. В отличие от высокопарафинистой Нефти I, ультразвуковая обработка парафинистой Нефти II способствовала улучшению ее вязкостно-температурных характеристик. Увеличение времени УЗО вплоть до 8 мин приводит к снижению динамической вязкости во всем исследованном интервале скоростей сдвига (рис. 4). Например, эффективная вязкость при скорости сдвига 9 с<sup>-1</sup> в точке минимума уменьшается в 2,8 раза (табл. 6). Зависимости температуры застывания и величины удельной энергии разрушения надмолекулярной структуры нефти также носят экстремальный характер, минимум этих ха-

рактических приходится на 6–8 мин обработки (табл. 6). Низкие значения  $\Delta W$  для обработанной нефти свидетельствуют о разрушении межмолекулярных связей в акустическом поле, поэтому снижается степень структурированности нефти, о чем свидетельствует вид реологических кривых, представленных на рис. 4.

**Таблица 6.** Влияние ультразвуковой обработки на вязкостно-температурные и энергетические параметры Нефти II

**Table 6.** Effect of the ultrasonic treatment on the viscosity-temperature and the energetic parameters of the Oil II

Время ультразвуковой обработки, мин Sonication time, min	Вязкость, мПа·с* Viscosity, mPa·s*	Температура застывания, °С Pour point, °C	Энергия разрушения, кДж/м³ Fracture energy, kJ/m³
Исходная/Initial	82	-7	9,51
2	65	-9	1,71
4	41	-10	0,61
6	39	-11	0,56
8	29	-11	0,51
10	42	-7	1,28

Примечание. Скорость сдвига  $9 \text{ c}^{-1}$ , температура  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Note. Shear rate is  $9 \text{ s}^{-1}$ ,  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Заключение

Ультразвуковая обработка высокопарафинистой Нефти I приводит к увеличению вязкости,

температуры застывания, энергии активации вязкого течения, удельной энергии разрушения дисперсной системы и количества асфальтосмолопарафиновых отложений. В составе осадков возрастает массовая доля масляной фракции за счет окклюзии низкомолекулярных n-алканов высокомолекулярными в процессе кристаллизации. Снижение доли асфальтенов в осадках, выделенных из обработанной Нефти I, обусловлено, вероятно, ростом седиментационной устойчивости асфальтеновых агрегатов в связи с повышением их степени дисперсности.

Структурно-механические параметры парафинистой нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (Нефть II) существенно улучшаются после обработки. Для Нефти II оптимальное время обработки составило 8 мин, при этом вязкость уменьшилась в 2,8 раза, температура застывания – на  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Энергия активации вязкого течения и удельная энергия разрушения дисперсной системы после 8 мин воздействия снижаются в 7,5 и 2,2 раза соответственно. Улучшение структурно-механических характеристик парафинистой нефти после ультразвуковой обработки объясняется разрушением межмолекулярных связей и перераспределением компонентов нефти между дисперсной фазой и дисперсионной средой нефтяной системы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промтов М.А., Авсеев А.С. Импульсные технологии переработки нефти и нефтепродуктов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 6. – С. 22–24.
2. Ультразвуковые multifunctional и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве / В.Н. Хмелев, Г.В. Леонов, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов. – Барнаул: АлтГТУ, 2007. – 400 с.
3. Mullakaev M.S. Development of ultrasonic equipment and technology for well stimulation and enhanced oil recovery // Journal of petroleum science and engineering. – 2015. – № 125. – P. 201–208.
4. Sonochemical approaches to enhanced oil recovery / V.O. Abramov, A.V. Abramova, V.M. Bayazitov, L.K. Altunina, A.S. Gerasin, D.M. Pashin // Ultrasonics Sonochemistry. – 2015. – V. 25. – P. 76–81.
5. Application of ultrasound on crude oil pretreatment / Ye. Guoxiang, Lu. Xiaoping, H. Pingfang, P. Fei, W. Yanru // Chemical engineering and processing. – 2008. – № 47. – P. 2346–2350.
6. Волкова Г.И., Ануфриев, Р.В., Юдина Н.В. Влияние ультразвука на состав и свойства парафинистой высокосмолистой нефти // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 5. – С. 454–460.
7. Плисс А.А., Золотов В.П., Якимов А.В. Влияние ультразвука на физико-химические свойства нефти // Интервал. – 2007. – № 3. – С. 36–38.
8. Klokov T.P., Volodin Yu.A., Glagoleva O.F. Effect of ultrasound on the colloidal-disperse properties of petroleum systems // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2006. – № 42. – P. 43–46.
9. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик / Г.И. Волкова, И.В. Прозорова, Р.В. Ануфриев, Н.В. Юдина, М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 2. – С. 3–6.
10. Effect of ultrasonic irradiation on rheological properties of asphaltenic crude oils / S.M. Mousavi, A. Ramazani, I. Najafi, S. Davachi // Petroleum Science. – 2012. – V. 9. – № 1. – P. 82–88.
11. Исследование воздействия ультразвуковой обработки и химических реагентов на реологические свойства нефти Лузановского месторождения / М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов, О.М. Градов, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 11. – С. 23–28.
12. Influence of Ultrasound and Heat Treatment on the Rheological Properties of Ust-Tegusskoe Oil / M.S. Mullakaev, D.F. Asylbaev, V.G. Prachkin, G.I. Volkova // Chemical and Petroleum Engineering. – 2014. – V. 47. – P. 584–587.
13. Mullakaev M.S., Volkova G.I., Gradov O.M. Effect of Ultrasound on the Viscosity–Temperature Properties of Crude Oils of Various Compositions // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2015. – V. 49. – № 3. – P. 287–296.
14. The integrated effect on properties and composition of high-paraffin oil sludge / R.V. Anufriev, G.I. Volkova, A.A. Vasilyeva, A.V. Petukhova, N.V. Usheva // Procedia Chemistry. – 2015. – V. 15. – P. 2–7.
15. Современные методы исследования нефтей: справочно-методическое пособие / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
16. Анализ эффективности передачи ультразвуковых колебаний в нагрузку / О.В. Абрамов, В.О. Абрамов, В.В. Артемьев,

- М.С. Муллакаев // Акустический журнал. – 2009. – Т. 55. – № 3. – С. 1–17.
17. Гельфман М.И. Практикум по физической химии / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2004. – 254 с.
18. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. – М.: Химия, 1977. – 440 с.
19. Энергетика гидромеханического разрушения структуры высокопарафинистых нефтей / В.П. Выговской, В.А. Данекер, С.В. Рикконен, А.И. Теплов // Автоматизация и информационное обеспечение технологических процессов в нефтяной промышленности. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – Т. 2. – 408 с.
20. Инструментальные методы исследования нефти. – Новосибирск: Наука, 1987. – 136 с.
21. Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions / L.M. Petrova, N.A. Abbakumova, T.R. Foss, G.V. Romanov // Journal Petroleum Chemistry. – 2011. – V. 51. – № 4. – P. 252–257.

*Поступила 04.07.2016 г.*

#### **Информация об авторах**

**Ануфриев Р.В.**, аспирант Института химии нефти СО РАН.

**Волкова Г.И.**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН.

UDC 665.61+543.42

## INFLUENCE OF ULTRASONIC TREATMENT ON STRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES OF OIL AND SEDIMENTATION

**Roman V. Anufriev<sup>1</sup>,**

slaymer89@mail.ru

**Galina I. Volkova<sup>1</sup>,**

galivvol@yandex.ru

<sup>1</sup> Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,  
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

*The relevance of the work is caused by the need to obtain the detailed information on the effect of ultrasonic treatment on structural and mechanical properties of crude oils of West Siberian oil and gas province to solve the problems, arising in their recovery and transportation.*

**The aim** of the work is to determine the viscosity-temperature characteristics and energy parameters of the paraffinic and highly paraffinic crude oils treated in ultrasonic field; to establish the effect of sonication on formation and group composition of wax deposit in highly paraffinic crude oil.

**The methods of the investigation:** rotary viscosimetry, pour point, cryoscopy in benzene, liquid-adsorption chromatography, method of «cold finger», wax deposit, FT-IR spectroscopy.

**The results.** The authors have carried out the ultrasonic treatment of the highly paraffinic and paraffinic crude oils with the frequency of 24 kHz and a radiation intensity of 10 W/cm<sup>2</sup>. It was found that the ultrasonic treatment of the paraffinic crude oils leads to increase of rheological parameters (viscosity and shear stress), heat of viscous flow activation, energy of destruction of the oil dispersed systems, pour point and amount of wax deposits. After sonication in the sediment of the highly paraffinic crude oil, the proportion of high-molecular n-alkanes increases and the mass fraction of asphaltenes and their average molecular weight decreases. The ultrasonic treatment of the paraffinic crude oil leads to improve the viscosity-temperature and energetic characteristics at the optimal exposure time. The studies showed that the ultrasonic treatment, as well as any other method, might be both the most effective and give a negative result. Short-term treatment (30 sec) of the paraffinic crude oils with high content of resin-asphaltene components leads to significant decrease in viscosity, which will reduce the price of hydrocarbons at production and transport. Sonication of the paraffinic crude oil leads to increase of viscosity and pour point. However, highly paraffinic crude oils, heated by the action of the ultrasound, must be transported before the beginning of crystallization of the paraffinic hydrocarbons.

### Key words:

Crude oil, ultrasonic treatment, component composition, viscosity, pour point, deposition, FT-IR spectroscopy.

### REFERENCES

- Promtov M.A., Avseev A.S. Pulse technologies for refining oil and oil products. *Neftepererabotka i neftehimija*, 2007, no. 6, pp. 22–24. In Rus.
- Khmelev V.N., Leonov G.V., Barsukov R.V., Tsyganok S.N., Shalunov A.V. *Ultrazvukovye mnogofunktsionalnye i spetsializirovannye apparaty dlya intensivatsii tekhnologicheskikh protsessov v promyshlennosti, selskom i domashnem khozyaystve* [Ultrasonic multifunctional and specialized equipment for intensification of technological processes in industry, agriculture and households]. Barnaul, AltGT Publ., 2007. 400 p.
- Mullakaev M.S. Development of ultrasonic equipment and technology for well stimulation and enhanced oil recovery. *Journal of petroleum science and engineering*, 2015, no. 125, pp. 201–208.
- Abramov V.O., Abramova A.V., Bayazitov V.M., Altunina L.K., Gerasin A.S., Pashin D.M. Sonochemical approaches to enhanced oil recovery. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, vol. 25, pp. 76–81.
- Guoxiang Ye., Xiaoping Lu., Pingfang H., Fei P., Yanru W. Application of ultrasound on crude oil pretreatment. *Chemical engineering and processing*, 2008, no. 47, pp. 2346–2350.
- Volkova G.I., Anufriev R.V., Yudina N.V. Effect of Ultrasonic Treatment on the Composition and Properties of Waxy High-Resin Oil. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 5, pp. 454–460. In Rus.
- Pliss A.A., Zolotov V.P., Yakimov A.V. Effect of ultrasonic treatment on physical and chemical properties of oil. *Interval*, 2007, no. 3, pp. 36–38. In Rus.
- Klokoval T.P., Volodin Yu.A., Glagoleva O.F. Effect of ultrasound on the colloidal-disperse properties of petroleum systems. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2006, no. 42, pp. 43–46.
- Volkova G.I., Prozorova I.V., Anufriev R.V., Yudina N.V., Mullakaev M.S., Abramov V.O. Ultrasonic treatment of oils for improvement of viscosity-temperature characteristics. *Neftepererabotka i neftehimija*, 2012, no. 2, pp. 3–6. In Rus.
- Mousavi S.M., Ramazani A., Najafi I., Davachi S. Effect of ultrasonic irradiation on rheological properties of asphaltenic crude oils, *Petroleum Science*, 2012, vol. 9, no. 1 (9), pp. 82–88.
- Mullakaev M.S., Abramov V.O., Gradov O.M., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. Study of the effects of ultrasound and chemical reagents on rheological properties of oil of Luzanovskoe oil field. *Neftepererabotka i neftehimija*, 2011, no. 11, pp. 23–28. In Rus.
- Mullakaev M.S., Asylbaev D.F., Prachkin V.G., Volkova G.I. Influence of Ultrasound and Heat Treatment on the Rheological Properties of Ust-Tegusskoe Oil. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2014, vol. 47, pp. 584–587.
- Mullakaev M.S., Volkova G.I., Gradov O.M. Effect of Ultrasound on the Viscosity-Temperature Properties of Crude Oils of Various Compositions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2015, vol. 49, no. 3, pp. 287–296.



14. Anufriev R.V., Volkova G.I., Vasilyeva A.A., Petukhova A.V., Usheva N.V. The integrated effect on properties and composition of high-paraffin oil sludge. *Procedia Chemistry*, 2015, vol. 15, pp. 2–7.
15. *Sovremennye metody issledovaniya neftey* [Modern methods of studying crude oils]. Eds. A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, NedraPubl., 1984. 431 p.
16. Abramov O.V., Abramov V.O., Mullakaev M.S., Artemev V.V. The Efficiency of Ultrasonic Oscillations Transfer into the Load. *Acoustical Physics*, 2009, no. 6 (55), pp. 894–909. In Rus.
17. Gelfman M.I. *Praktikum po fizicheskoy khimii* [Workshop on Physical Chemistry]. Ed. by M.I. Gelfman. St-Petersburg; Moscow; Krasnodar, Lan Publ., 2004. 254 p. In Rus.
18. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. *Reologiya polimerov* [Rheology of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 440 p.
19. Vygovskoy V.P., Daneker V.A., Rikkonen S.V., Teplov A.I. Energetika gidromekhanicheskogo razrusheniya struktury vysokoparaffinistykh neftey [Hydromechanical energy of destroying the structure of high-paraffin oils]. *Avtomatizatsiya i informatsionnoe obespechenie tekhnologicheskikh protsessov v nefteyanoy promyshlennosti* [Automation and Information Support of Operating Procedures in Oil Industry]. Ed. by A.K. Khorkov. Tomsk, TSU Press, 2002. Vol. 2, pp. 224–229.
20. *Instrumentalnye metody issledovaniya nefti* [Instrumental methods for oil investigation]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. 136 p.
21. Petrova L.M., Abbakumova N.A., Foss T.R., Romanov G.V. Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions. *Journal Petroleum Chemistry*, 2011, vol. 51, no. 4, pp. 252–257.

Received: 4 July 2016.

#### Information about the authors

**Roman V. Anufriev**, postgraduate, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences, Siberian Branch.

**Galina I. Volkova**, Cand. Sc., scientific supervisor, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences, Siberian Branch.