УДК 665.61+543.42

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, ОБРАБОТАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОМ

Ануфриев Роман Викторович¹,

slaymer89@mail.ru

Волкова Галина Ивановна^{1,2},

galivvol@yandex.ru

Юдина Наталья Васильевна¹,

natal@ipc.tsc.ru

- ¹ Институт химии нефти СО РАН,
- Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.
- ² Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Актуальность работы состоит в необходимости получения новых данных о влиянии состава дисперсионной среды на структурно-механические свойства парафинсодержащих систем, обработанных в ультразвуковом поле, что позволит определить оптимальные условия воздействия на высокопарафинистые дисперсные системы, включая нефтяные, с целью снижения вязкостнотемпературных характеристик и ингибирования процесса осадкообразования.

Цель работы: установить влияние состава дисперсионной среды на структурно-механические свойства и процесс осадкообразования парафинсодержащих модельных систем после ультразвуковой обработки.

Методы исследования: ротационная вискозиметрия, метод «холодного стержня», ИК-Фурье-спектроскопия, хроматомассспектрометрия.

Результаты. Исследованы структурно-механические свойства и процесс осадкообразования модельных растворов нефтяного парафина в декане и авиационном керосине TC-1, обработанных в акустическом поле. Вязкостно-температурные и энергетические параметры растворов нефтяного парафина в декане возрастают при увеличении времени ультразвуковой обработки. Высокая алифатичность дисперсионной среды, характерная для растворов нефтяного парафина в декане, обусловливает снижение агрегативной и седиментационной устойчивости и интенсификацию процесса осадкообразования в высокопарафинистых системах после акустического воздействия. В составе осадков, выделенных из растворов нефтяного парафина, возрастает содержание высокомолекулярных н-алканов С₂₁–С₃₂. Ароматические компоненты, присутствующие в дисперсионной среде растворов нефтяного парафина в TC-1, замедляют процесс кристаллизации парафиновых углеводородов и снижают количество осадков, выделенных из обработаки и нафтеновые углеводоров нефтяного парафина в TC-1, замедляют процесс кристаллизации парафиновых углеводородов и снижают количество осадков, выделенных из обработаных образцов. В составе этих осадков концентрируются ароматические и нафтеновые углеводороды, захваченные парафинами в процессе формирования дисперсной фазы. Полученные экспериментальные данные показывают, что использование модельных растворов нефтяного парафиние высокопарафинистых нефтей в акустическом поле.

Ключевые слова:

Нефтяной парафин, ультразвуковая обработка, вязкость, температура застывания, осадкообразование, гистерезис, внутренняя энергия.

Введение

В связи с выработкой активных запасов легкой нефти все более востребованными становятся месторождения высоковязких и высокопарафинистых нефтей. Для улучшения структурно-механических характеристик тяжелых нефтей (снижение вязкости и температуры застывания, скорости образования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО)) используются различные тепловые, физические и химические методы. К физическим методам относится и акустическое воздействие полем ультразвукового диапазона частот. В настоящее время в России разработаны ультразвуковые устройства и технологии, которые предлагается использовать в нефтяной отрасли (добыча и транспорт нефти, очистка нефтяного оборудования от АСПО) [1-8].

По мнению авторов, изложенному в работах [1-4, 9], ультразвуковая обработка (УЗО) углево-

дородов может привести к разрушению не только межмолекулярных, но и внутримолекулярных связей, что способствует снижению вязкости, температуры застывания дисперсных систем, повышению нефтеотдачи пластов и выхода легких фракций при переработке нефти.

Исследователи [1–3] считают, что в ультразвуковом поле происходит разрушение свободных высокомолекулярных молекул линейного и разветвленного строения и алкилароматических углеводородов с длинными боковыми цепями. Разрыв молекул происходит в местах, где энергия связи меньше действующей на нее силы. В алканах это углерод-углеродная связь в центре молекулы, в алкилароматических углеводородах – β -связь боковой цепи [3]. В результате таких реакций могут образоваться высокомолекулярные компоненты, которые после снятия ультразвуковой нагрузки будут формировать новые центры сложных структурных единиц (ССЕ), что может привести к увеличению вязкости. Углеводороды, образовавшиеся при рекомбинации низкомолекулярных радикалов, в зависимости от своей природы по окончании ультразвуковой обработки могут стать компонентами дисперсионной среды и снизить вязкость или попасть в имеющиеся или вновь образующиеся сольватные оболочки дисперсных частиц [9]. На примере декана показано, что образовавшиеся в результате гомолитического разрыва разнообразные радикалы вступают в реакции инициирования, роста, передачи и обрыва (рекомбинация или диспропорционирование) [10]. Авторы работы [11] исследовали воздействие ультразвуковой и гидродинамической кавитации на химические превращения в процессах крекинга органических соединений различной природы (линейные алканы – октан, ундекан, гексадекан; карбоновые кислоты – декановая кислота, олеиновая кислота; спирты-деканол; сложные эфиры – этилкапроат). Для анализа продуктов кавитационного воздействия использовались методы газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии, хромотомасс-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии. Анализ образцов показал, что после кавитационной обработки степень превращения любого класса органических соединений была незначительной и не превышала 1,1 %.

Таким образом, результаты исследований, направленных на изучение влияния акустического воздействия на поведение органических веществ, неоднозначны, что, по-видимому, связано с различными условиями эксперимента: объекты, температура и время воздействия, использование акустических установок разной конструкции и мощности.

Несмотря на то, что скорость химических реакций в органических средах после обработки акустическим полем невысока, воздействие кавитации проявляется в эффектах нагрева жидкостей и интенсификации тепломассообменных процессов в них, что приводит к разрушению межмолекулярных связей и, следовательно, улучшению вязкостно-температурных характеристик структурированных систем.

В работах [12-20] показано влияние УЗО на свойства нефтей различного компонентного состава. Максимальная депрессия вязкости и температуры застывания при незначительных изменениях состава наблюдается после УЗО смолистых парафинистых нефтей [13-15]. Ультразвуковое воздействие на высокопарафинистые малосмолистые нефти приводит к повышению вязкости, температуры застывания и количества парафиновых отложений [16, 17]. Повышение вязкости высокопарафинистой нефти наблюдали также в работе [18], что объясняется увеличением степени диспергирования кристаллической фазы парафиновых углеводородов и взаимодействием их с асфальтенами. Напротив, на примере высокопарафинистой малосмолистой нефти Кумкольского месторождения (11 мас. % парафинов, 0,11-0,92 мас. % асфальтенов, 4,8–8,42 мас.% смол) показано, что с увеличением времени обработки и мощности ультразвукового излучения их плотность и кинематическая вязкость заметно уменьшаются, температура застывания при времени обработки 5 мин снижается с плюс 8 °C до минус 6 °C [19]. Также положительное влияние УЗО на структурно-механические свойства высокопарафинистых нефтей Харьягинского месторождения (10–30 мас. % парафинов, до 6 мас. % смол, до 3 мас. % асфальтенов) представлено в работе [20].

Обзор научных работ показал, что структурнореологических свойства дисперсных систем, в том числе нефтей близкого компонентного состава, после обработки в ультразвуковом поле изменяются неоднозначно. Кроме этого, в литературе отсутствует информация, касающаяся механизма действия ультразвука, объясняющего поведение дисперсных систем в условиях акустического воздействия. В связи с этим для выяснения природы влияния акустического воздействия на структурно-механические свойства и состав дисперсных систем и прогноза их поведения необходимо проведение систематических исследований. Процесс исследования может быть упрощен, если в качестве объектов использовать модельные растворы, состав которых легко установить.

Данная работа посвящена исследованию влияния природы дисперсионной среды на свойства растворов нефтяного парафина (НП), обработанных в ультразвуковом поле.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования взяты растворы нефтяного парафина марки П-2 (ГОСТ 23683-89) концентрацией 6 % мас. в декане (ГОСТ 6034-74) и авиационном керосине марки ТС-1 (ГОСТ 10227-86).

Акустическую обработку образцов проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора UD-20 на рабочей частоте 22±1,65 кГц, амплитуде колебания на конце концентратора 16 мкм, интенсивности 6 Вт/см². Отбирали 70–80 г образца и обрабатывали в течение заданного времени в термостатируемой ячейке при 20–35 °С, чтобы исключить термическую составляющую.

Измерение реологических параметров образцов проводили с помощью вискозиметра Brookfield DV-III ULTRA в широком интервале скоростей сдвига. Температуру начала кристаллизации и застывания образцов определяли с использованием прибора «ИНПН» (КРИСТАЛЛ).

ИК-спектры образцов регистрировали на FTIRспектрометре NICOLET 5700 в области 400-4000 см⁻¹. Значения оптической плотности полос поглощения нормировали по оптической плотности полос в области 1465 и 1610 см⁻¹.

Процесс осадкообразования изучали с использованием установки, работающей по принципу «холодного стержня» при температуре потока парафинсодержащей системы 30 °С, температуре стержня 8 $^\circ\mathrm{C}$ (растворы в декане) и 6 $^\circ\mathrm{C}$ (растворы в TC-1) в течение 1 ч.

Индивидуальный углеводородный состав осадков, выделенных из растворов НП, определяли с использованием хроматомасс-спектрометрической квадрупольной системы GSMS-DFS «Termo Scientific», сканируя масс-хроматограммы по характеристичным ионам в режиме программирования температуры: начальная температура 80 °С, конечная 300 °С, скорость 4 °/мин. Использовали капиллярную кварцевую колонку длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой DB-5MS (толщина пленки 0,35 мкм). В качестве стандарта был использован дейтероаценафтен. Обработку полученных результатов проводили с помощью программы Xcalibur.

Результаты и их обсуждение

В работе [21] отмечается, что носителями прочности дисперсных структур твердых парафинов являются н-алканы, а примеси изо- и циклоалканов, а также ароматических углеводородов оказывают разупрочняющее и пластифицирующее действие, проявляющееся в снижении температуры плавления, прочности и объемной доли усадки парафинов. Исходя из этого, можно проследить влияние УЗО на свойства парафинсодержащих систем на примере растворов нефтяного парафина (НП) в растворителях различной природы.

В нашей работе исследованы структурно-механические свойства растворов НП в декане и авиационном керосине марки TC-1, а также состав осадков, выделенных из этих растворов. Углеводородный состав керосина TC-1 представлен смесью предельных алифатических углеводородов до C₁₆ (24,1 мас. % *н*-алканы, 26,9 мас. % изоалканы), циклическими (20,3 мас. %) и ароматическими компонентами (28,7 мас. %). Использование растворов в TC-1 позволяет моделировать поведение в ультразвуковом поле высокопарафинистых нефтей ароматического типа, а растворов в декане – нафтенового типа.

Анализ реологических кривых показывает, что вязкость раствора НП в декане растет при увеличении времени обработки (рис. 1). После 15 мин УЗО вязкость увеличивается в 12 раз по сравнению с исходным раствором. Вязкость дисперсий в ТС-1 изменяется экстремально, проходя через минимум при времени воздействия 10 мин.

Изотермические кривые течения дисперсий НП в TC-1 и декане, снятые при возрастании и снижении скорости сдвига, дают петлю гистерезиса, характерную для тиксотропных жидкостей. По площади петель гистерезиса рассчитаны значения удельной энергии разрушения структурированных систем (Δ W) под действием механического сдвига [22]. Значения Δ W для растворов в TC-1 проходят через минимум для образца, обработанного в течение 10 мин. После более продолжительного воздействия структурно-реологические параметры растворов в TC-1 возрастают (рис. 2, табл. 1).

Таблица 1. Влияние времени ультразвуковой обработки на удельную энергию разрушения и количество осадков в растворах нефтяного парафина

| Table 1. | Effect of ultrasonic treatment on specific fracture |
|----------|--|
| | energy and mass of sediment of the petroleum wax solutions |

| Время ультразвуковой обработки, мин | Удельная разрушени Specific fract kJ/ | энергия я, кДж/м³ ture energy, m ³ | Macca осадка, г/100 г Mass of sediment, g/100 g | | |
|--|--|--|---|-----------------|--|
| Sonication time, min | TC-1 TS-1 | Декан Decane | TC-1 TS-1 | Декан Decane | |
| 0 | 52 | 171 | 2,0 | 2,6 | |
| 10 | 41 | -56 | 1,6 | 7,9 | |
| 15 | 50 | -66 | 2,1 | 9,0 | |



Рис. 1. Влияние времени ультразвуковой обработки на вязкость растворов нефтяного парафина в декане (a) и TC-1 (б) при 10 °C **Fig. 1.** Effect of sonication time of the petroleum wax solutions in decane (a) and TS-1 (b) on dynamic viscosity; 10 °C



Рис. 2. Реологические зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для растворов нефтяного парафина в TC-1 (а) и декане (б) при температуре 10 °C

Fig. 2. Rheological dependence of shear stress on shear rate for petroleum wax solutions in TS-1 (a) and decane (b) at 10 °C

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

Важнейшими характеристиками дисперсных систем являются их агрегативная и седиментационная устойчивость. Агрегативную устойчивость растворов НП оценивали по изменению интенсивности пропускания растворов, охлаждаемых со скоростью 0,5 °/мин. Температура зарождения первичных кристаллов парафина в TC-1 снижается на 0,9 и 1,2 °С после 10 и 15 мин обработки соответственно (рис. 3, *a*). Для растворов НП в декане получены антибатные зависимости: после 15 мин воздействия температура начала кристаллизации повышается на 0,7 °С (рис. 3, б).

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



Рис. 3. Влияние времени УЗО на агрегативную устойчивость растворов нефтяного парафина в декане (а) и TC-1 (б)

Fig. 3. Effect of ultrasonic treatment time on aggregative stability of petroleum wax solutions in TS-1 (a) and decane (b)

Согласно данным хроматомасс-спектрометрии характер молекулярно-массового распределения (MMP) н-алканов, выделенных из осадков, не зависит от типа дисперсионной среды, а максимум распределения приходится на C_{26} (рис. 4, 5), но в осадках с увеличением времени УЗО снижается относительное содержание фракции C_{22} – C_{26} за счет вовлечения в процесс осадкообразования более высокомолекулярных *н*-алканов (табл. 2).

В составе осадков, выделенных из раствора НП в TC-1, идентифицированы алкилциклогексаны и ароматические компоненты, алкилбензолы и нафталины, содержащиеся в составе растворителя и окклюдированные *н*-алканами в процессе осадкообразования (рис. 4, δ). Захват циклических и ароматических углеводородов изменяет структуру осадка по сравнению с осадком из декана (при прочих равных условиях) и понижает их температуру застывания.







Fig. 5. Distribution of n-alkanes allocated from petroleum wax solutions in decane (a) and TS-1 (b)

Таблица 2. Влияние ультразвуковой обработки на содержание н-алканов в осадках модельных растворов нефтяного парафина

| Table 2. | Effect of ultrasonic treatment on the content of n-al- |
|----------|--|
| | kanes in the sediments of petroleum wax solutions |

| Время ультразвуковой | Содержание, % отн./Content, wt. % | | | | |
|----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| обработки, мин | Декан/ | Decane | TC-1/TS-1 | | |
| Sonication time, min | C ₂₂ -C ₂₆ | C ₂₇ -C ₃₂ | C ₂₂ -C ₂₆ | C ₂₇ -C ₃₂ | |
| 0 | 41,8 | 58,2 | 47,3 | 52,7 | |
| 10 | 40,0 | 60,0 | 41,0 | 59,0 | |
| 15 | 38,5 | 61,5 | 46,0 | 54,0 | |

- Таблица 3. Нормированные оптические плотности полос в ИК-спектрах осадков, выделенных из раствора нефтяного парафина в TC-1
- **Table 3.** Normalized optical density of bands in the IR spectra of sediments, allocated from the petroleum wax solution in the TS-1

| syko- мин min | Степень алифатичности. | Положение полосы поглощения, см ⁻¹ Position of the absorption band, сm ⁻¹ | | | | | |
|--|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| тки, time, | D ₇₂₀ +D ₁₃₈₀ /D ₁₆₀₀ , | 1600 | 1380 | 850 | 805 | 760 | 725 |
| Время ульт вой обрабс Sonication 1 | 0.e. Alifacity degree, $D_{720}+D_{1380}/D_{1600},$ r.u. | Нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см ⁻¹ , o.e.* Normalized optical density relative to the band in 1465 cm ⁻¹ , r.u. | | | | | |
| 0 | 10,10 | 0,057 | 0,447 | 0,044 | 0,075 | 0,111 | 0,132 |
| 10 | 10,21 | 0,057 | 0,453 | 0,045 | 0,078 | 0,114 | 0,140 |
| 15 | 10,39 | 0,059 | 0,465 | 0,047 | 0,081 | 0,117 | 0,147 |

*о. е. – относительные единицы/*r.u. – relative units.

По данным ИК-спектроскопии, в осадках, выделенных из TC-1, наблюдается тенденция к увеличению степени алифатичности ($\Sigma D_{720} + D_{1370}/D_{1610}$), разветвленности (1380 см⁻¹) и интенсивности полос поглощения метиленовых групп в парафиновых

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Degradation of hydrocarbons in the cavitation region activated by aqueous electrolyte solutions in the presence of electric field / A.S. Besov, K.Yu. Koltunov, S.O. Brulev, V.N. Kirilenko, S.I. Kuz'menkov, E.I. Pal'chikov // Technical Physics Letters. – 2003. – V. 29. – P. 207–209.
- Promtov M.A. Cavitation technology for quality improvement of hydrocarbon fuels // Chemical and Petroleum Engineering. – 2008. – № 1-2. – P. 63-66.
- Рябов В.Д. Термические и каталитические превращения углеводородов и других соединений нефти. – М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1982. – 100 с.
- Устройство деструкции углеводородов и его применение: пат. Рос. Федерация № 2392046; заявл. 27.07.2009; опубл. 20.06.2010, Бюл. № 17. – 15 с.
- 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.
- Mason T.J., Larimer P.J. Sonochemistry: theory, application, and uses of ultrasound in chemistry. – New-York: Ellis Harwood, 1988. – 155 p.
- Ультразвук. Аппараты и технологии / В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, С.С. Хмелев, С.Н. Цыганок. Барнаул: ООО «Издательский дом Бия», 2015. 687 с.
- Способ перекачивания вязких жидкостей: пат. Рос. Федерация № 2346206; заявл. 3.10.2007; опубл. 10.02.2009, Бюл. № 4. – 6 с.

цепях с числом атомов углерода >4 (720 см⁻¹) (табл. 3). Содержание ароматических компонентов в осадках, выделенных из обработанных растворов, также несколько возрастает (п. п. 1600, 850, 805, 760 см⁻¹).

Заключение

Таким образом, на примере модельных растворов НП в декане показано, что высокая алифатичность дисперсионной среды и отсутствие в ее составе ароматических и нафтеновых компонентов приводят к снижению агрегативной и седиментационной устойчивости высокопарафинистых систем после УЗО. Увеличение времени обработки растворов НП в декане интенсифицирует процесс осадкообразования, приводит к росту в составе осадков доли высокомолекулярных н-алканов. В составе осадков, выделенных из растворов НП в TC-1, характеризующихся повышенной степенью ароматичности дисперсионной среды, концентрируются ароматические и нафтеновые УВ, захваченные парафиновыми углеводородами в процессе формирования дисперсной фазы, что объясняет снижение температуры зарождения первичных кристаллов парафина и повышение агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсной системы после УЗО.

Экспериментальные данные, полученные с использованием модельных растворов НП, согласуются с результатами исследований нефтей различного компонентного состава, проведенных при схожих параметрах ультразвукового поля, и вполне могут быть использованы для прогноза поведения дисперсных систем после ультразвукового воздействия.

- Klokova 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.
- Alkane Sonochemistry / K.S. Suslick, J.J. Gawienowski, P.F. Schubert, H.H. Wang // J. Phys. Chem. - 1983. - № 87. -P. 2299-2301.
- A study of chemical transformations of organic compounds under the action of cavitation / V.A. Yakovlev, S.G. Zavarukhin, V.N. Parmon, V.T. Kuzavov, S.V. Stebnovskii, N.V. Malykh, L.I. Mal'tsev // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – № 4. – P. 227–234.
- Влияние ультразвука на коллоидную структуру судовых топлив / М.Ю. Доломатов, В.Н. Гордеев, А.Г. Афанасьев, М.И. Браславский // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 5. – С. 8–12.
- 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. - V. 56. - № 8. - P. 683-688.
- 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.
- 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. 49. – № 9–10. – P. 584–587.

- Anufriev R.V., Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 670. – P. 55–61.
- Ануфриев Р.В., Волкова Г.И. Влияние ультразвука на структурно-механические свойства нефтей и процесс осадкообразования // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 10. – С. 50–58.
- Supramolecular structures of oil systems as the key to regulation of oil behavior / A.Z. Tukhvatullina, E.E. Barskaya, V.N. Kouryakov, Y.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, G.V. Romanov // Journal of petroleum and environmental biotechnology. - 2013. - V. 4. -№ 4. - P. 152-160.
- Влияние ультразвука на температуру застывания нефтей / Т.О. Омаралиев, К.Р. Алимбаев, А.У. Сарсенбаева, У.Г. Нуридинова // Химия нефти и газа: Материалы 4-й Междунар. конференции. – Томск: SST, 2000. – С. 433–435.
- 20. Козачок М.В. Обоснование технологии перекачки высокопарафинистой нефти Харьягинского месторождения с использованием комплексного воздействия магнитного поля и ультразвуковых колебаний: дис. ... канд. техн. наук. – СПб., 2012. – 126 с.
- 21. Эксплуатационные свойства товарных парафинов разного углеводородного состава / Ж.Т. Хадисова, Г.П. Фадеева, Э.А. Александрова, Б.В. Салтамурадова // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – № 3. – С. 45–47.
- 22. 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.

Поступила 22.12.2017 г.

Информация об авторах

Ануфриев Р.В., кандидат химических наук, младший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН.

Волкова Г.И., кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН; доцент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии Химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета.

Юдина Н.В., кандидат технических наук, заведующая лабораторией реологии нефти Института химии нефти СО РАН.

UDC 665.61+543.42

INFLUENCE OF DISPERSION MEDIUM COMPOSITION ON PROPERTIES OF WAX DISPERSE SYSTEMS AFTER SONICATION

Roman V. Anufriev¹,

slaymer89@mail.ru

Galina I. Volkova^{1,2},

galivvol@yandex.ru

Natalia V. Yudina¹,

natal@ipc.tsc.ru

- ¹ Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
- 4, Akademichesky Avenue, Tomsk, 634055, Russia.
- ² National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the work is in need to obtain new data on the impact of dispersion medium composition on structural and mechanical properties of the wax-systems, treated in ultrasonic field. This will determine the optimal conditions for exposure to wax disperse systems, including oil, to reduce the viscosity-temperature characteristics and inhibiting process of sedimentation.

The aim of the work is to determine the effect of dispersion medium composition on structural and mechanical properties and sedimentation of wax-model systems after ultrasonic treatment.

The methods: rotary viscosimetry, pour point, liquid-adsorption chromatography, method of «cold finger», wax deposit, FT-IR spectroscopy, GC-MS.

The results. The authors have studied the structural and mechanical properties and sedimentation of petroleum wax solutions in the decane and aviation kerosene TS-1 treated in the acoustic field. Viscosity, pour point, and energetic parameters of the petroleum wax solutions in decane increase at ultrasonic exposure. High alifacity of dispersion medium, which is characteristic for petroleum wax solution in decane, causes a reduction of aggregate and sedimentation stability and intensification of precipitation in high-paraffin crude oil systems after sonication. In composition of sediments allocated from the petroleum wax solutions, the content of n-alkanes $C_{22}-C_{32}$ increases. The aromatic compounds in the dispersion medium of the petroleum wax solution in TC-1 retard crystallization of paraffin hydrocarbons and decrease the amount of sediments, allocated from treated samples. In composition of these sediments the aromatic and naphthenic hydrocarbons, captured by paraffins during formation of disperse phase are concentrated. The experimental data show that the use of the petroleum wax solutions can adequately describe the behavior of high-paraffin crude oils in the acoustic field.

Key words:

Petroleum wax, sonication, viscosity, pour point, sedimentation, hysteresis, internal energy.

REFERENCES

- Besov A.S., Koltunov K.Y., Brylev S.O., Kirilenko V.N., Kuzmenkov S.I., Palchikov E.I. Degradation of hydrocarbons in the cavitation region activated by aqueous electrolyte solutions in the presence of electric field, *Technical physics letters*, 2003, vol. 29, no. 3, pp. 207–209.
- Promtov M.A. Cavitation technology for quality improvement of hydrocarbon fuels. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2008, no. 1–2, pp. 63–66.
- Ryabov V.D. Termicheskie i kataliticheskie prevrashcheniya uglevodorodov i drugikh soedineny nefti [Thermal and catalytic conversion of hydrocarbons and other compounds of oil]. Moscow, MINKH Publ., 1982. 100 p.
- Anikin V.S., Anikin V.V. Sposob akusticheskoy obrabotki mnogofaznogo produkta i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya [Hydrocarbon destruction device and application thereof]. Patent RF, no. 2392046, 2010.
- 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.
- Mason T.J., Larimer P.J. Sonochemistry: theory, application, and uses of ultrasound in chemistry. New-York, Ellis Harwood, 1988. 155 p.

- Khmelev V.N., Shalunov A.V., Khmelev S.S., Tsyganok S.N. Ultrazvuk. Apparaty i tekhnologii [Ultrasound. Machines and technology]. Barnaul, Biya Publ. house, 2015. 687 p.
- Khmelev V.N., Abramenko D.S., Khmelev S.S., Tsyganok S.N. Sposob perekachivaniya vyazkikh zhidkostey [Viscous fluid pumping method]. Patent RF, no. 2346206, 2009.
- Klokova 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.
- Suslick K.S., Gawienowski J.J., Schubert P.F., Wang H.H. Alkane Sonochemistry. J. Phys. Chem., 1983, no. 87, pp. 2299-2301.
- Yakovlev V.A., Zavarukhin S.G., Parmon V.N., Kuzavov V.T., Stebnovskii S.V., Malykh N.V., Mal'tsev L.I. A study of chemical transformations of organic compounds under the action of cavitation. *Russian Journal of Physical Chemistry B.*, 2010, no. 4, pp. 227–234.
- Dolomatov M.Yu., Gordeev V.N., Afanasev A.G., Braslavsky M.I. Vliyanie ultrazvuka na kolloidnuyu strukturu sudovykh topliv [Effect of ultrasonic on colloidal structure of marine fuels]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 1994, no. 5, pp. 8–12.
- 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. 8, pp. 683–688.

- 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.
- 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. 49, no. 9–10, pp. 584–587.
- Anufriev R.V., Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 670, pp. 55–61.
- Anufriev R.V., Volkova G.I. Effect of ultrasound on structural and mechanical properties of oils and sedimentation process]. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo assets Engineering, 2016, vol. 327, no. 10, pp. 50–58. In Rus.
- Tukhvatullina A.Z., Barskaya E.E., Kouryakov V.N., Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Supramolecular structures of oil systems as the key to regulation of oil behavior. *Journal* of petroleum and environmental biotechnology, 2013, vol. 4, no. 4, pp. 152–160.
- Omaraliev T.O., Alimbaev K.R., Sarsenbaeva A.U., Nuridinova U.G. Vliyanie ultrazvuka na temperaturu zastyvaniya neftey [Effect of ultrasound on the pour point of crude oils]. *Khimiya nef*

ti i gaza. Materialy 4-i Mezhdunarodnoy konferentsii [Chemistry of oil and gas. Proc. 4th Int. conf.]. Tomsk, 2000. pp. 433–435.

- 20. Kozachok M.V. Obosnovanie tekhnologii perekachki vysokoparafinistoy nefti Kharyaginskogo mestorozhdeniya s ispolzovaniem kompleksnogo vozdeystviya magnitnogo polya i ultrazvukovykh kolebany. Dis. Kand. nauk [Substantiation of technology of highparaffin crude oil transfer in Kharyaga using a complex of magnetic field and ultrasound. Cand. Diss]. St. Petersburg, 2012. 126 p.
- Khadisova Z.T, Fadeeva G.P., Aleksandrova E.A., Saltamuradova B.V. Performance characteristics of different commodities paraffin hydrocarbon composition. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2004, no. 3, pp. 45–47. In Rus.
- 22. Vygovskoy V.P., Daneker V.A., Rikkonen S.V., Teplov A.I. Energetika gidromekhanicheskogo razrusheniya struktury vysokoparafinistykh neftey [Hydromechanical energy of destroying the structure of high-paraffin oils]. Avtomatizatsiya i informatsionnoe obespechenie tekhnologicheskikh protsessov v neftyanoy 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.

Received: 22 December 2017.

Information about the authors

Roman V. Anufriev, Cand. Sc., junior researcher, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences, Siberian Branch.

Galina I. Volkova, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences, Siberian Branch; associate professor, National Research Tomsk State University.

Natalia V. Yudina, Cand. Sc., head of the laboratory, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences, Siberian Branch.