

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ ОКТАДЕКАНА, ОБРАБОТАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОМ, В
ПРИСУТСТВИИ НЕФТЯНЫХ СМОЛ**

М.А. Шаповалова¹, А.В. Морозова², Г.И. Волкова^{1,2}

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.И. Волкова

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 49, 634050

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Томск, проспект Академический, 4, 634021

E-mail: pat@ipc.tsc.ru, mashasha@sibmail.com

**CRYSTALLIZATION OF OCTADECANE SOLUTIONS TREATED BY ULTRASOUND, IN
PRESENCE OF OIL RESINS**

M.A. Shapovalova¹, A.V. Morozova², G.I. Volkova^{1,2}

Scientific supervisor: docent, PhD. G.I. Volkova

¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, 49, Ivanov street, 634050

²Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, 4, Akademicheskyy avenue, 634021

E-mail: pat@ipc.tsc.ru, mashasha@sibmail.com

Abstract. *Ultrasonic treatment of octadecane solution in hexane was carried out. The influence of acoustic action duration and concentration of resins on the process of crystallization of octadecane solutions is shown.*

Введение. Образование парафиновых отложений на нефтяном оборудовании чрезвычайно острая проблема при добыче и транспорте нефти и напрямую связана с процессом кристаллизации углеводородов. Суспензии, в частности парафинов в нефти, характеризуются такими параметрами как кинетическая и агрегативная устойчивость [1]. Нарушение устойчивости сопровождается выделением твердых углеводородов из нефтяной дисперсной системы, поэтому важным является изучение кристаллической структуры как индивидуальных углеводородов, так и их смесей. Установлено, что молекулы алифатических углеводородов в растворах могут существовать в виде прямолинейных цепей, пластинчатых монокристаллов, фибрилл и кольцевых или сферических сферолитов.

Исследование кристаллической структуры твердых углеводородов нефти является сложной проблемой из-за многокомпонентности системы. Если твердая фаза состоит из углеводородов различных гомологических рядов, то при их одинаковой растворимости в дисперсионной среде одновременно будут кристаллизоваться углеводороды более одного типа, и дисперсная фаза образует либо смешанные кристаллы, либо форма агрегатов будет не четко выражена.

Известно, что даже небольшие добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут значительно замедлить или даже предотвратить формирование пространственных дисперсных структур, образуемых кристаллами парафинов [1, 2]. Часто при изучении механизма ингибирующего действия ПАВ в качестве объекта исследования используются высокомолекулярные нефтяные компоненты, например, нефтяные смолы, которые являются природными депрессорами вязкости, температуры застывания и ингибиторами

осадкообразования. Следует также ожидать изменения кристаллизации углеводородов из растворов, обработанных в различных физических полях. В настоящее время довольно широко исследуется возможность применения ультразвуковой обработки (УЗО) для нужд нефтяной отрасли. Технология УЗО привлекает все большее внимание благодаря простоте эксплуатации, высокой технологичности, низкой стоимости и экологической безопасности.

В данной работе исследовано влияние УЗО и добавки нефтяных смол на кристаллизацию октадекана из растворов в гексане.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования использовали 6 % мас. раствор октадекана в гексане и нефтяные смолы, являющиеся природными депрессорами вязкости, температуры застывания и ингибиторами осадкообразования. Ультразвуковую обработку исследуемых растворов проводили на установке ULTRASONIC TS-4M мощностью 1 кВт на частоте 21,3 кГц, интенсивность ультразвука 10 Вт/см^2 при радиусе торца 1,35 см. Раствор обрабатывали в ультразвуковом поле в течение 30 с, 5 мин и 10 мин при температуре 25°C . Процесс кристаллизации исходных и обработанных растворов октадекана исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе AXIO LAB.A1 CarlZeiss в проходящем свете.

Результаты. Исследован процесс кристаллизации октадекана из 6 % мас. раствора в гексане, сначала обработанный в ультразвуковом поле, а затем модифицированный добавками нефтяных смол. Ранее было показано [3], что УЗО раствора приводит к диспергированию надмолекулярных образований. Введение даже небольших количеств нефтяных смол, существенно изменяет кристаллическую структуру октадекана: наряду с нечетко выраженными сферолитами формируются волокнообразные надмолекулярные структуры. Увеличение концентрации смол при том же времени УЗО (30 с) приводит к формированию сферолитов с размытыми границами. Структура сферолитов становятся более выраженной при концентрации смол 0,08 % мас. (рис.1). Для более высоких концентраций смол (0,10 – 0,14 % мас) характерна кристаллизация октадекана с образованием не только сферолитов, но и ветвистых фибрилл.

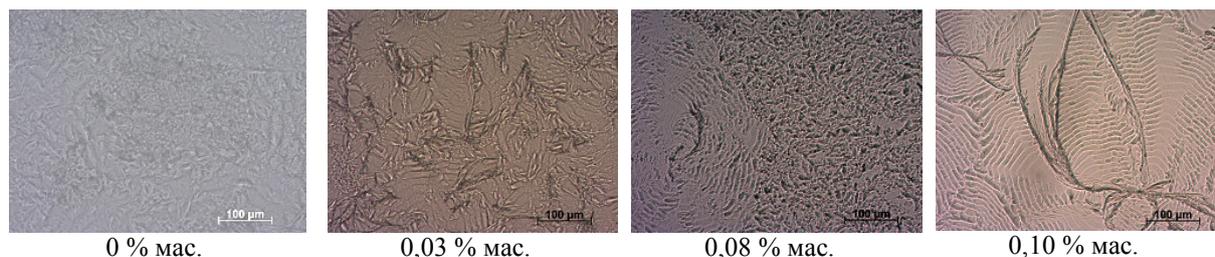
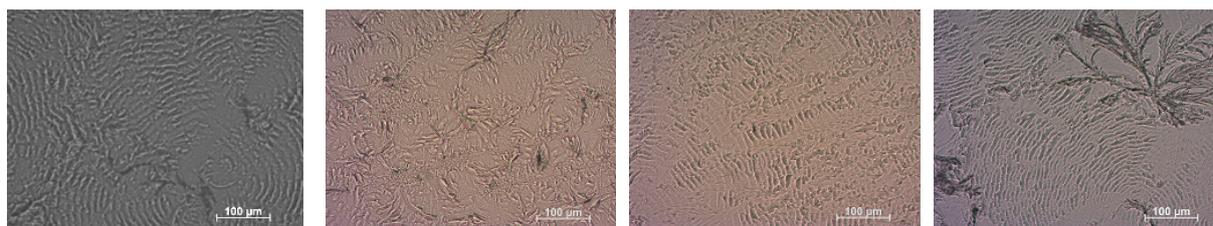


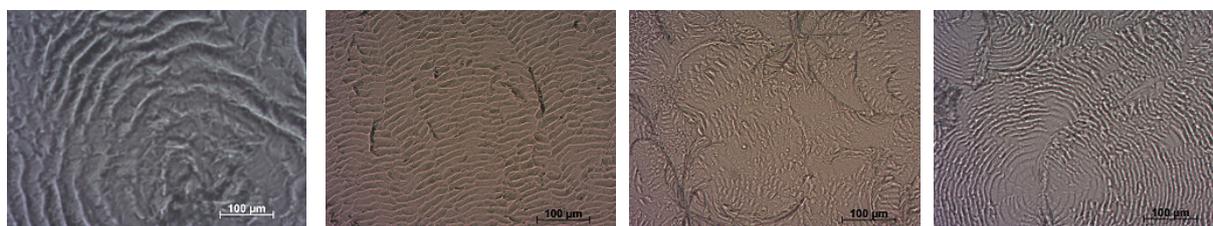
Рис. 1. Микрофотографии кристаллизации октадекана из 6 % мас. раствора в гексане, обработанного в ультразвуковом поле (30 с) с добавкой смол

После 5 мин УЗО молекулы парафина кристаллизуются в виде кольцевых сферолитов. Добавка 0,03 % мас. смол вызывает уменьшение размеров данных структур, а также способствует формированию дендритных образований. Увеличение концентрации смол в 2 раза (0,06 % мас.) приводит к исчезновению ветвистых структур, а последующее повышение концентрации смол (0,08 % мас.) – к возникновению одиночных ветвистых кристаллических образований диаметром до 300 мкм (рис.2).



0 % мас. 0,03 % мас. 0,06 % мас. 0,08 % мас.
Рис. 2. Микрофотографии кристаллизации октадекана из 6 % мас. раствора в гексане, обработанного в ультразвуковом поле (5 мин) с добавкой смол

УЗО в течение 10 мин также способствует кристаллизации молекул парафина в виде кольцевых сферолитов, однако добавка минимального количества смол (0,03 % мас.) полностью предотвращает их образование. Большие концентрации смол (0,06 % мас. и более) приводит к формированию сферолитов и ветвистых структур (рис. 3).



0 % мас. 0,03 % мас. 0,06 % мас. 0,08 % мас.
Рис. 3. Микрофотографии кристаллизации октадекана из 6 % мас. раствора в гексане, обработанного в ультразвуковом поле в течение 10 мин с добавкой смол

Закключение. Таким образом, показано влияние времени ультразвуковой обработки и концентрации нефтяных смол на процесс кристаллизации октадекана из раствора в гексане. Увеличение времени ультразвуковой обработки раствора приводит к изменению размеров и формы кристаллических образований, что, несомненно, отразится на агрегативной устойчивости углеводородных систем. Ведение нефтяных смол в предварительно обработанный в ультразвуковом поле раствор октадекана предотвращает формирование прочной кристаллической структуры, что понижает энергетические затраты при транспорте углеводородных систем, особенно при низких температурах.

Полученные результаты позволят оценить влияние ультразвукового поля на скорость образования парафиновых отложений в нефтяных дисперсных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1969. – 192 с.
2. Казакова Л.П. Физико-химические основы производства нефтяных масел. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
3. 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.