

## **Влияние термообработки на температуру застывания нефти**

Аллахвердиева Д.Т., Евдокимов И.Н., Елисеев Д.Ю., Елисеев Н.Ю.  
РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

С целью понижения температуры застывания ( $T_3$ ) высокозастывающих («аномальных» [1]) нефтей достаточно широко используют методы термообработки [1-3]. Принято считать, что в результате любого прогрева нефти величина  $T_3$  обязательно уменьшается, а условия обработки влияют лишь на степень этого уменьшения. Так, в книге [2] (стр.6) утверждается, что «...если перед измерением  $T_3$  нефть нагревалась..., то при последующем охлаждении ...происходит снижение температуры застывания». В монографии [3] (стр.191) отмечается, что «...предварительная термообработка нефтей и их смесей....существенно снижает их...температуру застывания». При этом основной причиной снижения  $T_3$  считают влияние термообработки на свойства содержащихся в нефти парафинов. По существующим представлениям, нагрев нефти приводит к «плавлению» имеющегося парафина, а при повторном охлаждении либо возникают более мелкие кристаллы парафина [2], либо образуется меньшее число центров кристаллизации [3]. В связи с этим естественными параметрами, определяющими эффективность термообработки, должны быть характерные температуры, связанные с изменением фазового состояния нефтяных парафинов (температуры плавления, начала кристаллизации, помутнения и т.п.). С остальными компонентами нефти (например, смолами и асфальтенами) не связывают какие-либо характерные температурные параметры. Считается, что молекулы этих компонент играют пассивную роль в механизмах влияния термообработки,

адсорбируясь на поверхности растущих кристаллов парафинов [2]. Исследования, проводившиеся ранее в нашей лаборатории, показали, что в ряде модельных жидкостей на нефтяной основе наблюдаются существенные изменения свойств при характерных температурах, определяемых особенностями фазовых превращений с участием смолисто-асфальтеновых веществ [4-7]. Температурная область наблюдавшихся эффектов перекрывается с диапазоном температур, используемых для термообработки нефтей, в связи с чем было предпринято подробное исследование влияния прогрева на температуру застывания реальной промышленной нефти.

Образцы нефти Ромашкинского месторождения, полученные со скважины НГДУ «Азнакаевскнефть» были подвергнуты обезвоживанию путем отстаивания и перед термообработкой хранились при комнатной температуре (19-20<sup>0</sup>С). Для термообработки при заданной температуре и определения соответствующего изменения  $T_3$  каждый раз использовали новую порцию нефти. Термообработку проводили в течении часа, после чего нефть охлаждали до 8<sup>0</sup>С со скоростью 30-50 <sup>0</sup>С/час. Для ускорения измерений и повышения воспроизводимости результатов использовали нестандартный реологический метод определения температуры застывания обработанных образцов. На ротационном вискозиметре BROOKFIELD DV-11+ измеряли зависимости напряжения сдвига  $\sigma$  (Па) от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  (в диапазоне до 120 с<sup>-1</sup>). Измерения повторяли, увеличивая температуру до 30<sup>0</sup>С (с шагом 2<sup>0</sup>С). Измеренные зависимости  $\sigma(\dot{\gamma})$  аппроксимировали линейными функциями по модели Бингама для вязкопластичной жидкости:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_p \dot{\gamma}$$

где  $\sigma_0$  – предельное динамическое напряжение сдвига,  $\eta_p$  - пластическая вязкость. Преимущество использования такого параметра как пластическая вязкость состоит в том, что даже в тяжелых неньютоновских нефтях величина  $\eta_p$  является достаточно постоянной, т.е. не зависит от величины скорости сдвига, задаваемой в процессе измерений. При скоростях же 20-50 с<sup>-1</sup> (характерных для магистральных трубопроводов), измеренная пластическая вязкость практически

совпадала с ньютоновской динамической вязкостью  $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$ . Для каждого обработанного образца зависимости вязкости от температуры измерений представляли на графике в координатах  $y = \ln(\eta_P)$  и  $x = 1/T$ . В большинстве случаев последовательность экспериментальных точек хорошо описывались линейной зависимостью  $y(x)$ , в соответствии с известным законом Андраде [8], а после термообработки при 30-38<sup>0</sup>С наилучшим приближением являлась квадратичная зависимость  $y(x)$ . Аналитические аппроксимации  $y(x)$  продолжали в область низких температур и температуру застывания образца  $T_3$  определяли по достижению величины вязкости, равной 10 Па·с (соответствующей пределу текучести, определенному XI Международным нефтяным конгрессом [9]).

Результаты проведенных исследований представлены на рис.1. Видно, что в отличие от распространенных убеждений, термообработка нефти не обязательно приводит к снижению ее температуры застывания. В наших измерениях уменьшение величины  $T_3$  (по сравнению с исходной нефтью, хранившейся при 19-20<sup>0</sup>С) наблюдалось лишь в случаях, когда температура обработки превышала 41,5-42<sup>0</sup>С. Прогрев же при меньших температурах приводил к значительному *увеличению* температуры застывания обработанной нефти. Из рис.1 видно, что характеристики застывания начинали резко (практически скачкообразно) ухудшаться после обработки при 26<sup>0</sup>С, а в результате термообработки при 31-40<sup>0</sup>С застывание нефти происходило уже при положительных (по шкале Цельсия) температурах. Максимальное значение  $T_3 = +11,2^{\circ}\text{C}$  зафиксировано после термообработки при 38<sup>0</sup>С.

Обнаруженный нами эффект **повышения** температуры застывания нефти после термообработки явился неожиданным для тех специалистов в области разработки нефтяных месторождений и транспорта нефти, с которыми проводилось предварительное обсуждение полученных результатов. При анализе текстов доступных публикаций также не обнаружено указаний на возможность существования подобного эффекта. Как в специальной (например [1-3]), так и в учебной (например [10]) литературе приводятся лишь сведения о том, что при отклонении температуры обработки и скорости охлаждения

от оптимальных величин возможно «снижение эффекта термообработки», то есть, недостаточно значительное **снижение** температуры застывания. Тем не менее, эффект повышения  $T_3$  обработанных нефтей по-видимому наблюдался и ранее, о чем свидетельствуют данные о зависимостях температуры застывания от температуры обработки нефтей некоторых месторождений, приведенные на рис. 3.49 в монографии [3]. В тексте монографии этот рисунок отдельно не обсуждается, и сведения об источнике приведенных результатов отсутствуют. На рис.2 показана часть этих результатов для нефтей месторождений: (1) – Кара-Чухур; (2,3) – Котур-Тепе (разные скважины). По сравнению с нашими результатами (рис.1), в измерениях рис.2 использован очень большой шаг изменения температуры обработки ( $10-15^{\circ}\text{C}$ ), что позволяет увидеть лишь общие черты проявляющихся термических эффектов. Тем не менее сходство данных рис.1 и рис.2 очевидно. Подобное сходство характерно и для остальных результатов рис. 3.49 из монографии [3], а именно, для нефтей месторождений Зимняя Ставка, Величаевка, Узень и Жетыбай. Несмотря на широкие различия в происхождении и составе нефтей, наблюдается практическое совпадение некоторых характерных температур обсуждаемых эффектов – рост  $T_3$  во всех случаях наблюдается после термообработки при температурах, превышающих  $22-26^{\circ}\text{C}$ ; максимальное увеличение  $T_3$  происходит после термообработки при температурах, близких к  $40-44^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, обнаруженное экстремальное поведение температуры застывания после термообработки носит, по-видимому, универсальный характер и присуще нефтям широкого класса месторождений (а, возможно, и всем природным нефтям). Данное утверждение справедливо, по нашему мнению, и по отношению ко всем остаточным нефтепродуктам (мазуты, гудроны). В качестве подтверждения, на рис.3 показано изменение температуры застывания различных котельных топлив после их термообработки. Кривая (1) – мазут с вязкостью  $5,8^{\circ}\text{ВУ}$  при  $50^{\circ}\text{C}$ ; кривая (2) – мазут с вязкостью  $86^{\circ}\text{ВУ}$ . Показанные результаты приведены в справочнике [11] (стр.109, рис.1.18), без указания на источник их происхождения. Из рис.3 видно,

что эффекты влияния термообработки для маловязких мазутов (кривая 1) практически идентичны эффектам, наблюдаемым в природных нефтях. Экстремальное поведение  $T_3$  после термообработки при 22-45<sup>0</sup>С характерно и для высоковязких мазутов (кривая 2), но в этом случае наблюдается и второй экстремум после обработки при 60-65<sup>0</sup>С.

Совпадение характерных температур экстремальных эффектов термообработки для различных нефтей и нефтепродуктов указывает на то, в этих многокомпонентных жидких средах наблюдаемые эффекты определяются одними и теми же устойчивыми молекулярными подсистемами. Эти подсистемы характеризуются определенными внутренними параметрами взаимодействия, величина которых практически не чувствительна к особенностям состава и физико-химических параметров «растворителя» - основной (по массе и объему) части жидкости. Анализ опубликованных результатов отечественных и зарубежных исследований позволяет сделать вывод, что в нефтяных жидкостях подобная устойчивость может быть присуща молекулярной подсистеме асфальтены/смолы, которая, в свою очередь, оказывает влияние на структурные характеристики всей жидкой среды. Сходство характерных изменений температур застывания на рис.1-3 при этом обусловлено осуществлением одних и тех же молекулярных процессов в устойчивой подсистеме. Так, согласно [4-7], при прогреве до температур 19-22<sup>0</sup>С становится возможной десорбция молекул смол с поверхности коллоидных частиц асфальтенов, что создает возможность для ассоциации этих частиц в более крупные коллоидные агрегаты. Ассоциация является наиболее эффективной в процессе термообработки при 36-38<sup>0</sup>С, прогрев до более высоких температур приводит к термодеструкции образующихся агрегатов. В подтверждение данных [4-7], на рис.4 показаны результаты [12] прямых измерений влияния температуры на средний объем коллоидных агрегатов асфальтенов в жидкой смеси продуктов нефтепереработки.

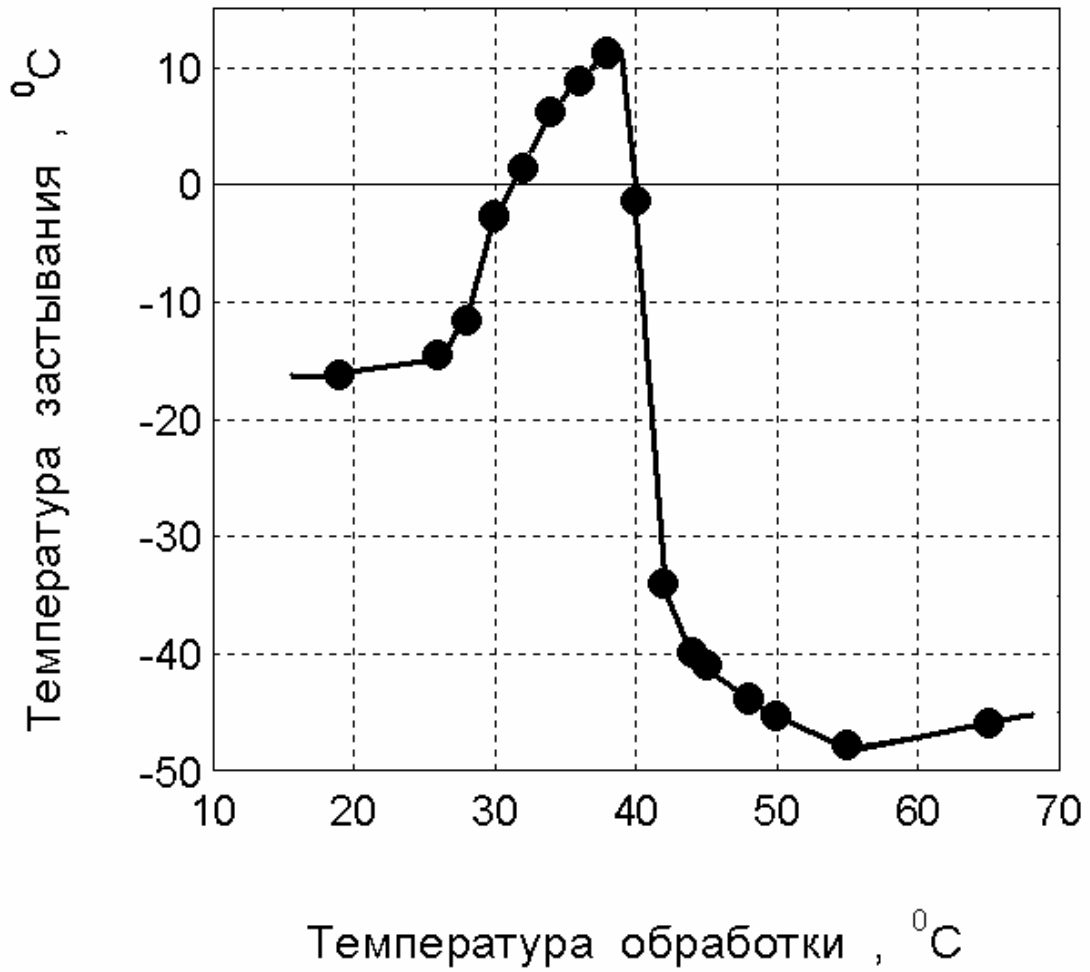
Таким образом, можно предположить, что термообработка нефтей (нефтепродуктов) приводит к формированию в молекулярной подсистеме асфальтены/смолы определенного структурного состояния (термодинамически устойчивого при температуре обработки). При

последующем снижении температуры до прежних значений наблюдаются эффекты «переохлаждения» - сохраняются метастабильные структуры, со сравнительно большими временами релаксации. Различия первоначальных и метастабильных структур молекулярной подсистемы обуславливают наблюдаемые изменения процесса застывания нефти после термообработки. При этом значения характерных температур обработки, общих для различных нефтей и нефтепродуктов, определяются особенностями энергий взаимодействия молекул смол и асфальтенов. Взаимодействия же с участием парафинов по-видимому не приводят к появлению характерных температурных эффектов (по крайней мере, при температурах ниже 38-40<sup>0</sup>С). Особенности формирования коллоидных структур с участием парафинов управляются характерными изменениями дисперсной структуры подсистемы асфальтены/смолы. В то же время, достигаемая прочность структурных сеток, охватывающих весь объем жидкости (и, тем самым, конкретная величина  $T_3$ ) зависит от концентрации и молекулярного состава парафинов, присутствующих в данной нефти или продукте нефтепереработки.

### *Литература*

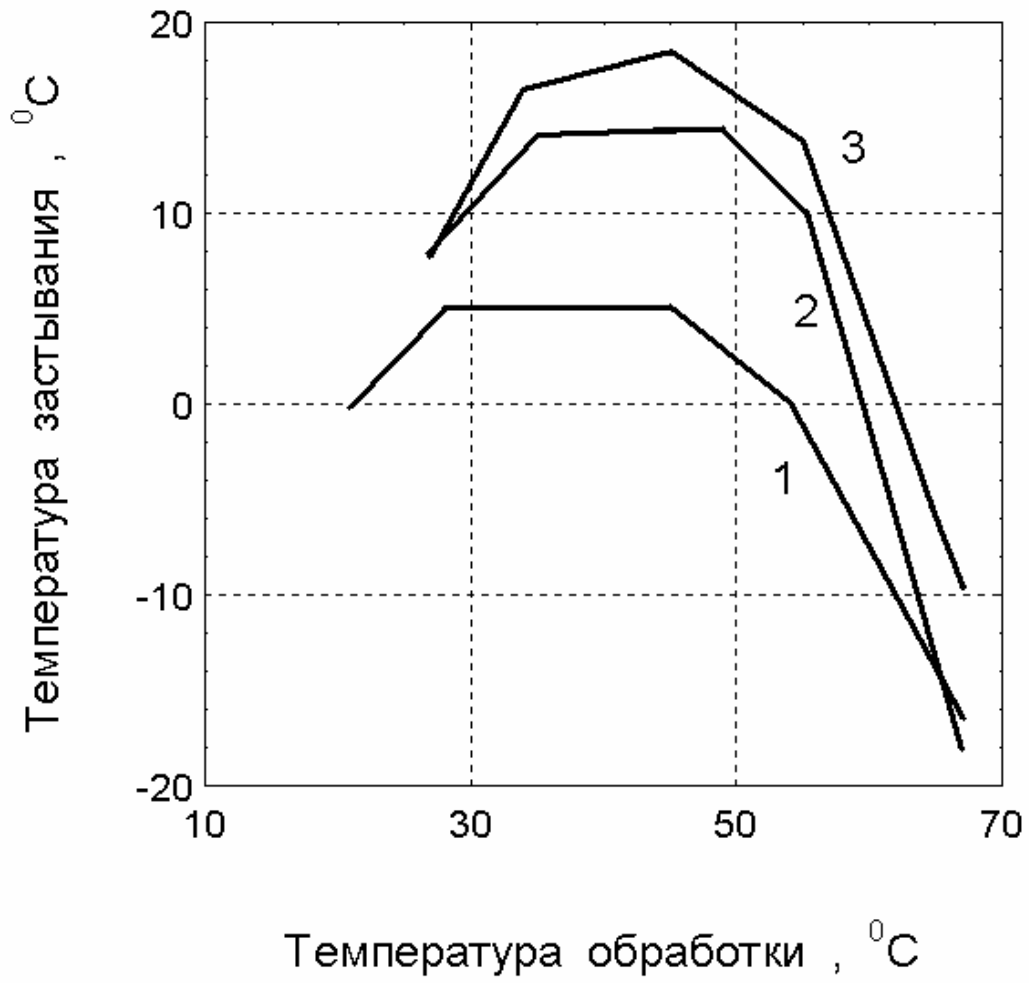
1. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М. Аномальные нефти. - М., Недра, 1975. -168 с.
2. Тугунов П.И. Нестационарные режимы перекачки нефтей и нефтепродуктов. - М., Недра, 1984. - 224с.
3. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. - М., Химия, 1998. - 448с.
4. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. // ХТТМ. – 1999. - № 6. - С.32-34.
5. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. // Наука и технология углеводородов. – 2000. - № 1. С.52-56.
6. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. // Наука и технология углеводородов. – 2000. - № 2. - С.54-58.
7. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. // ХТТМ. – 2001. - № 1. - С.29-31.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ., 3 изд., - Л., 1982. - 401 с.
9. Martinez A.R., Ion D.C., De Sorsy G.J. - Special report for the XI World Petroleum Congress. London. 1983.
10. Писаревский В.М, Поляков В.А., Прохоров А.Д., Сощенко А.Е., Черняев В.Д., Челинцев С.Н. Трубопроводный транспорт нефтей с аномальными свойствами. (Учебное пособие). – М.: Нефть и газ, 1997. – 56с.
11. Анисимов И.Г., Бадыштова К.М., Бнатов С.А. и др. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под. ред. Школьников В.М.. Изд. 2-е перераб. и доп. - М., Изд. центр «Техинформ», 1999. – 596 с.
12. Сюняев Р.З. Кандидатская диссертация. - М., МГУ, 1985.

Рис. 1. Зависимости температуры застывания ромашкинской нефти от температуры термообработки.

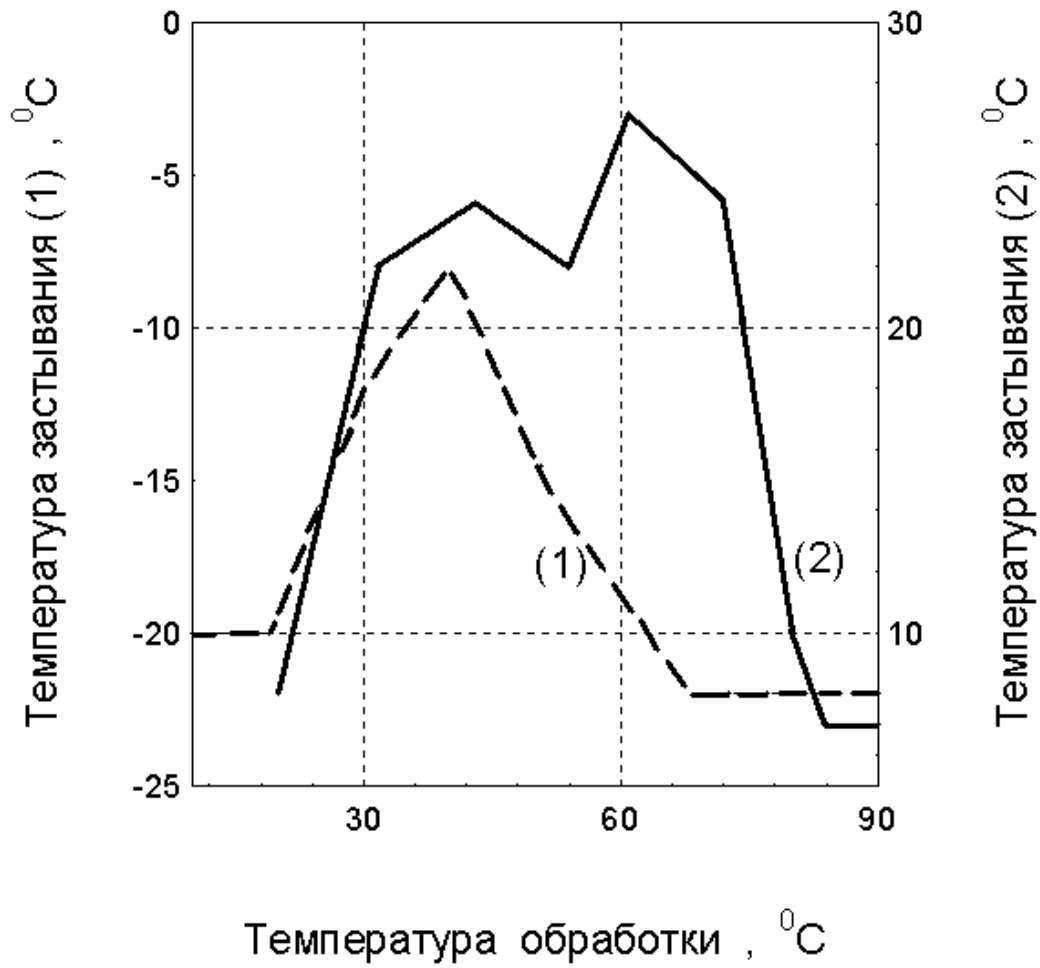




**Рис. 2.** Зависимости температуры застывания от температуры термообработки нефтей различных месторождений (согласно [3]).



**Рис. 3.** Зависимости температуры застывания мазутов различной вязкости от температуры термической обработки (согласно [11]).



**Рис. 4.** Влияние температуры на величину объема коллоидных ассоциатов асфальтенов в жидкой нефтяной среде [12].

