

УДК 621.892:622.276.72

ВЛИЯНИЕ ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА АНТИОКСИДАНТНУЮ АКТИВНОСТЬ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ

© 2024 г. Ю. В. Лоскутова^{1,*}, Н. В. Сизова¹, Н. В. Юдина¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, 634055, Россия

* E-mail: reoloil@ipc.tsc.ru, loskyu@mail.com

Поступила в редакцию 26.09.2023

После доработки 20.02.2024

Принята к публикации 13.05.2024

Проводилось изучение влияния низкочастотной акустической обработки, постоянного и переменного электромагнитных полей на реакционную активность нефти и смолисто-асфальтеновых компонентов. Независимо от вида волнового воздействия, количество выделяемых из обработанной нефти асфальтенов и смол снижается за счет разрушения агрегатов сложных структурных единиц с высвобождением в жидкую фазу окклюдированных в молекулярных комплексах углеводородов различного строения. Во время обработки происходит разрыв слабых водородных связей с образованием дополнительных реакционных центров молекул асфальтенов, обладающих парамагнитными свойствами, а также диамагнитных смол. Реакционная активность как нефти, так и выделенных фракций смол и асфальтенов значительно изменяется за счет формирования в физических полях новых реакционно-активных нефтяных структур, отличающихся не только размером и строением, но и антиоксидантными свойствами. Полученная информация позволяет более детально оценить влияние различных видов волнового воздействия на состав и структуру асфальтенов и смол тяжелой высоковязкой нефти.

Ключевые слова: нефть, асфальтены, смолы, постоянное и переменное электромагнитные поля, низкочастотная акустическая обработка, антиоксиданты, скорость окисления

DOI: 10.53392/27823857-2024-4-1-42; EDN: BBLHOG

Воздействие физических полей различных типов на нефтесодержащие системы (нефти, нефтяные эмульсии, нефтешламы, нефтепродукты и т. д.) с целью изменения их свойств вызывает стабильный интерес у исследователей, так как позволяет с учетом индивидуальных особенностей и при правильном выборе типа воздействия перестраивать структуру в нужном направлении. Так в электрическом [1, 2], электромагнитном [3, 4] и магнитном полях [5–8] может наблюдаться снижение вязкостно-температурных характеристик нефтей с различным содержанием высокомолекулярных нефтяных компонентов (парафиновых углеводородов, смол и асфальтенов). Современные технологии с использованием акустических полей разной интенсивности [9–11] позволяют достичь существенного разрушения структуры тяжелых нефтей, нефтешламов и водонефтяных эмульсий при минимальных энергетических затратах. Перспективным представляются исследования

снижения вязкости тяжелых нефтей при воздействии микроволновых и лазерных излучений [12, 13].

В соответствии с современными коллоидно-химическими представлениями свойства нефтяной дисперсной системы (НДС) определяются структурой, размерами и составом сложной структурной единицы (ССЕ), состоящей из образованного парамагнитными асфальтенами полярного ядра, а также из представленных смолистыми компонентами менее полярного среднего и слабо полярного внешнего слоев [14]. Наличие в смолисто-асфальтеновых компонентах (САК) свободных стабильных радикалов и комплексов четырехвалентного ванадия обуславливает парамагнитные свойства нефти.

В литературе широко обсуждаются вопросы, затрагивающие механизмы процессов структурообразования в НДС под воздействием внешних факторов и их взаимосвязь с вязкостно-температурными свойствами [1, 4–6, 10, 15, 16]. Авторами показано, что

в результате воздействия электрического, ультразвукового или магнитного полей могут разрываться слабые межмолекулярные или водородные связи молекулярных комплексов (кластеров), что приводит к увеличению концентрации в дисперсионной среде ароматических и насыщенных углеводородов. Высвобождение их из состава кластеров НДС сопровождается снижением вязкостно-температурных параметров.

Оценить влияние физических полей на структурно-групповые параметры нефтесодержащих систем (НС) возможно по изменению кинетических характеристик природных нефтяных антиоксидантов (АО) или ингибиторов радикально-цепных процессов окисления. Известно, что антиоксидантная активность (АОА) определяется как активностью соединений с функциональными группами, имеющими подвижный атом водорода, так и протекающими процессами, основанными на межмолекулярных взаимодействиях, приводящих к ассоциативным преобразованиям через высвобождение или связывание реакционных центров [17].

Ингибиторы окисления или АО применяются в составе многих нефтепродуктов, например, бензиновых, моторных и дизельных топлив, дорожных битумов, смазочных масел, консистентных смазок, буровых растворов, а также как стабилизаторы различного вида синтетических каучуков и полипропиленовых волокон. Кроме того, природные АО широко используются в качестве добавок в пищевые продукты, содержащие жиры и витамины, в производстве кормов для животных, в фармацевтической и косметической промышленности [18].

Изучение характера распределения АО в нефти показало, что основная их часть концентрируется в высокомолекулярных соединениях (ВМС), а именно, в асфальтенах и смолах [19]. В качестве реакционных центров в САК обычно выступают функциональные группы, пространственно экранированные в ареновых, циклоалкановых и гетероциклических фрагментах, а также свободные радикалы [20, 21]. Молекулы нефтяных ВМС содержат широкий набор фрагментов, ответственных за термостабилизирующие и антиокислительные (или антиоксидантные) свойства НС. Это различные кислородсодержащие группы, связанные с ароматическим ядром (фенольные, кислотные, эфирные), серосодержащие (тиольные, тиофеновые, сульфидные, тиацикловые фрагменты), азотсодержащие соединения основного и нейтрального характера, полициклоароматические ядра, а также парамагнитные частицы или свободные радикалы, образующиеся при окислении ингибиторов (фенолов и аминов) и содержащие один или несколько неспаренных электронов [22]. Наиболее

активно ингибируют свободно-радикальные процессы нефтяные фенолы, вступая в реакции с короткоживущими радикалами и тем самым предотвращая дальнейшую цепную реакцию [23]. Ингибиторы могут обрывать реакционные цепи несколькими путями, но во всех случаях образующиеся из молекулы АО продукты должны быть менее активными, чем присутствующие в НС стабильные радикалы.

Количество АО в нефтях меняется в зависимости от их катагенной превращенности от 0.02 моль/кг (J_1 — нижняя юра) до 0.28 моль/кг (Р-С — пермокарбон). Также установлена тенденция снижения АО с увеличением глубины залегания нефти [24]. Максимальное количество АО обнаружено в асфальтенах — от 0.6 до 0.8 моль/кг, немного меньше в смолах — порядка 0.4–0.6 моль/кг. Показано, что существует корреляция содержания нефтяных АО с концентрацией гетероатомных соединений, в первую очередь с фракцией фенолов, в которых функциональные кислородсодержащие группы связаны непосредственно с атомами углерода ароматического кольца и экранированы короткоцепочными углеводородными заместителями. Такие структуры повторяют структуру синтезированных антиоксидантов, обрывающих радикальные цепи по линейному механизму [24]. АОА нефтяных фенолов, оцененная по величине константы скорости взаимодействия с пероксидным радикалом k_7 имеет порядок $n \times 10^4$ л/моль·с, что близко с АОА синтетических пространственно-затрудненных фенолов [25].

Проведенные научные исследования позволили предположить эффективность использования смол и асфальтенов в качестве недорогих стабилизаторов пластмасс и резин [26]. Однако технологические попытки введения асфальтенов в пластмассы не увенчались успехом из-за нестабильности состава, неравномерного распределения по массе пластмассы и изменения цвета на черный. Кроме того, содержание АО в асфальтенах в 10 и более раз меньше, чем в синтетических АО из-за большого количества балластных веществ, не проявляющих активность в радикальных процессах.

По величине запасов Русское месторождение считается одним из крупнейших в России с величиной геологических запасов в 1.5 млрд т, а извлекаемых — 410 млн т. Освоение месторождения осложнено целым рядом факторов, связанных с высокой вязкостью нефти, сложным геологическим разрезом, отсутствием инфраструктуры и непростыми условиями разработки и климатическими условиями — в зимний период температура колеблется от -30 до -50°C . Русская нефть содержит минимальное количество легких фракций, практически не содержит *n*-алканов и характеризуется высоким содержанием

низкоиндексных дистиллятных масляных фракций. Для успешной выработки запасов нефти особое внимание уделяется испытанию новых высокоэффективных технологий с последующим вводом на полномасштабную эксплуатацию. Поэтому на данном этапе необходимо продолжить проводить научные исследования, направленные на создание нового высокотехнологического оборудования и комплексных технологий, позволяющих снизить экономические затраты на добычу, транспорт и переработку нефти.

В работе изучалось влияние волнового воздействия, а именно, низкочастотного акустического, постоянного и переменного электромагнитных полей на состав и антиоксидантную активность выделенных из тяжелой высоковязкой нефти Русского месторождения фракций асфальтенов, бензолных и спиртобензолных смол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе использовали *n*-гексан (АО «ЭКОС-1», х.ч.), толуол (АО «ЭКОС-1», ч.д.а.), этиловый спирт (АО «ВЕКТОН», х.ч.), силикагель АСКГ (АО «ВЕКТОН», технический), кумол, 98% (Sigma-Aldrich C87657-1L), инициатор азобисизобутиронитрил АИБН, 99% (ООО Экотек», ч.д.а.). Реактивы *n*-гексан, толуол, этиловый спирт использовали без предварительной очистки, силикагель АСКГ очищали и высушивали согласно ГОСТ 11851-2008 (Нефть. Методы определения парафинов. М.: Стандартинформ, 2018), подготовка кумола и АИБН подробно описана в методике [27].

Нефть Русского месторождения относится к ароматическо-нафтеновому типу, является тяжелой ($\rho_{20} \geq 870 \text{ кг/м}^3$) и высоковязкой (вязкость $\mu_{20} \geq 50 \text{ мПа}\cdot\text{с}$), малосернистой ($S = 0.39$), по содержанию парафинов (ПУ) — малопарафинистой (0.4 мас%), по содержанию смол и асфальтенов (АСФ) — смолистого типа (содержание смолисто-асфальтеновых компонентов от 10 до 20 мас%). Нефть характеризуется достаточно высоким содержанием азота и кислорода (табл. 1).

Обработку нефти постоянным электромагнитным полем (ЭО1) проводили при комнатной температуре с помощью постоянного электромагнита с магнитной индукцией порядка 2 Тл в течение 2 ч. Воздей-

ствие на нефть переменного электромагнитного поля (ЭО2) осуществляли с помощью созданной в ИХН СО РАН лабораторной установки, которая способна работать в широком диапазоне частот от 250 до 1200 Гц и напряжения от 10 до 17 кВ. Для исследуемой нефти были экспериментально подобраны следующие оптимальные параметры ЭО2: напряжение тока $H = 10 \text{ кВ}$; частота $f = 900 \text{ Гц}$, оптимальное время воздействия — 15 мин, температура комнатная.

Для низкочастотного акустического воздействия на нефть использовали лабораторный аналог промышленной установки, колебательная система которой состоит из вибрирующего элемента (активатора), упругих элементов и моторной части, погруженной в обрабатываемую среду [28]. Необходимая для создания режима энергия передается электромагнитным полем подвижным элементам установки, подвергая весь объем жидкой среды не только акустическому и магнитному воздействию, но и интенсивному перемешиванию с высокими сдвиговыми скоростями. Низкочастотная акустическая обработка (НАО) приводит к разрушению структуры НДС, снижению вязкости и температуры застывания при сравнительно низких энергетических затратах на процесс, чем в термических технологиях [29]. В ходе эксперимента обработку нефти осуществляли в стационарном режиме при комнатной температуре на промышленной частоте $f = 50 \text{ Гц}$, предельная напряженность магнитного поля H в воздушном зазоре прибора составляла $2 \cdot 10^6 \text{ А/м}$, мощность установки — 30 Вт, объем пробы — 0.3 дм^3 , время обработки — 20 мин.

Из нефти были до и после волновой обработки методом адсорбционной хроматографии выделены фракции асфальтенов, бензолных и спиртобензолных смол. Асфальтены (АСФ) выделяли *n*-гексаном, методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСКГ элюировали бензолные смолы (БС) толуолом, спирто-бензолные смолы (СБС) — этанол:толуол (1:1), парафиновые углеводороды — по ГОСТ 11851-2008. При подготовке пробы нефти содержание механических примесей проводили по ГОСТ 6370-2018 (Нефть. Нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей), объемной доли воды в

Таблица 1. Физико-химические характеристики и состав исследуемой нефти

ρ_{20} , кг/м ³	Содержание, мас%									
	вода	мех. примеси	масла, (в т.ч. ПУ)	АСФ	смолы	С	Н	N	S	O
938	нет	0.01	81.7 (0.4)	1.1	17.0	87.42	11.20	0.29	0.39	0.70

нефти по ГОСТ 2477-2014 (Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды). В дальнейших исследованиях использовались образцы нефти, в которых полностью отсутствовала водная фаза.

Относительное содержание структурных фрагментов в АСФ рассчитывали с использованием данных ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 с использованием пластин из KBr в соотношении 1:300 в области 4000–400 см⁻¹. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation.

Антиоксидантную активность изучали на микрокалориметре МКДП-2, изготовленном в ИХН СО РАН по оригинальной конструкции [30]. Метод микрокалориметрии относится к кинетическим методам и основан на регистрации теплоты, выделяемой в процессе модельной реакции инициированного окисления кумола (изопропилбензола) в присутствии содержащего АО образца. Подробная методика измерений описана в работе [27]. Прибор регистрирует экспериментальную кривую тепловыделения модельной реакции инициированного окисления кумола, по которой определяют величину периода индукции t .

Выражение, связывающее мощность тепловыделения W (Дж/с) со скоростью реакции окисления $w_{ок}$, выглядит следующим образом (1):

$$W = \Delta H V w_{ок}, \quad (1)$$

где ΔH — энтальпия изучаемого процесса, равная 111 ± 3 кДж/моль; V — объем кумола, л.

При наличии выраженного периода индукции t можно рассчитать начальную концентрацию антиоксиданта $[АО]_0$ в природном объекте по следующей формуле (2):

$$[АО]_0 = \tau w_i / f n, \quad (2)$$

где f — стехиометрический коэффициент ингибирования (принимается равным 2.0 для нефтяных структур); n — количество функциональных групп (принимается равным 1.0 для нефтяных структур); $[АО]_0$ — начальная концентрация антиоксидантов в исследуемом образце, моль/кг; t — период индукции, с; w_i — скорость инициирования, моль/л·с.

Примеры записи кривых тепловыделения модельной реакции инициированного окисления кумола в присутствии спиртобензольных смол приведены на рис. 1.

Если на экспериментальной кривой тепловыделения реакции окисления в присутствии исследуемого

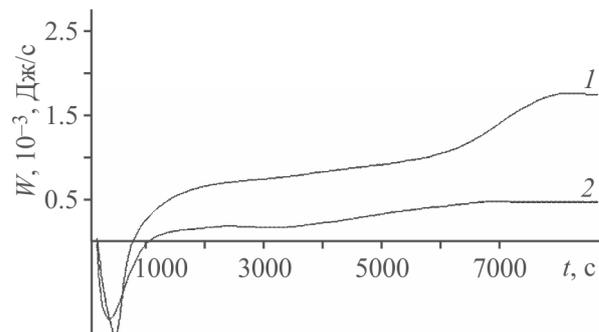


Рис. 1. Кривые тепловыделения модельной реакции инициированного окисления кумола в присутствии спиртобензольных смол, выделенных из: 1 — исходной нефти ($C = 1.3$ г/л) и 2 — после ЭО2 ($C = 1.0$ г/л). Инициатор — азобисизобутиронитрил (C в кумоле = 1 г/л), $T = 60^\circ\text{C}$, $w_i = 6.8 \times 10^{-8}$ моль/л·с).

образца не наблюдалось выраженного периода индукции t , то ингибирующая активность оценивалась по понижению конечной скорости окисления $w_{ок}$. Погрешность метода определялась точностью изменения периода индукции и скорости окисления после выхода экспериментальной кривой из периода индукции. Для природных объектов она составляет ~10%.

Эксперимент по изучению АОА нефти и выделенных смол и асфальтенов проводили при температуре 60°C , инициатор реакции окисления — азобисизобутиронитрил (АИБН) (концентрация в кумоле = 1 г/л). Скорость инициирования w_i АИБН составляла 6.8×10^{-8} моль/л·с [31]. Концентрации навески исследуемых образцов подбирались на основании ранее проведенных исследований [19]. Для нефти они составили 1.5–2.0 г/л, для асфальтенов — 0.2 г/л, смолистых фракций — 0.2–1.0 г/л. В ходе эксперимента навеску помещали в ячейку микрокалориметра с 2 мл кумола и термостатировали в течение 60 мин при температуре 60°C . В момент завершения термостатирования в ячейку добавляли инициатор. В начальный момент реакции наблюдался эндотермический эффект растворения инициатора АИБН, после которого кривая выходит на максимальное значение мощности тепловыделения, соответствующее стационарному течению процесса. Пока исследуемый образец ингибирует окисление, фиксируется незначительное выделение тепла. После того, как весь АО в образце израсходуется, экспериментальная кривая выходит на плато с максимальным тепловыделением. Если нефтяные компоненты содержат слабые АО, экспериментальная кривая показывает медленное увеличение мощности тепловыделения без четко выраженного периода индукции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из нефти Русского месторождения до и после различных видов волновой обработки были выделены фракции асфальтенов, бензольных и спиртобензольных смол (рис. 2).

Независимо от типа волнового воздействия отмечается снижение на очень близкие значения, более чем в 3.5 раза, содержания фракции АСФ. Для смолистых компонентов данная тенденция сохраняется, но после акустической и электромагнитной обработки (ЭО1 и ЭО2) количество БС уменьшилось на 26.0, 29.5 и 11.5 мас%, а СБС — на 20.3, 17.4 и 18.8 мас% соответственно. Этот факт можно связать с высвобождением в жидкую углеводородную среду НС окклюдированных в молекулярных комплексах ССЕ конденсированных ароматических углеводородов, а также углеводородов нормального и изостроения.

В работе использовался метод ИК-спектроскопии для изучения влияния волнового воздействия на компонентный состав фракции асфальтенов. На рис. 3 приведены ИК-спектры асфальтенов, выделенных из нефти до и после НАО.

В спектрах образцов АСФ обнаруживаются практически все характеристические полосы поглощения (п.п.) основных функциональных групп многоатомных органических молекул. Наличие ароматических колец в АСФ с разным числом заместителей подтверждается п.п. при 780, 794, 870, 1500, 1610 см^{-1} , присутствие сульфоксидных групп полосой 1030 см^{-1} , полосы 2920, 2850, 1456, 1380 см^{-1} характерны для алкильных групп.

Для определения относительного содержания структурных фрагментов в АСФ по значениям оптических плотностей п.п. рассчитывали спектральные коэффициенты ароматичности C_1 (A_{1600}/A_{720}), окисленности C_2 (A_{1710}/A_{1460}), разветвленности C_3 (A_{1380}/A_{1460}), алифатичности C_4 ($A_{720} + A_{1380}/A_{1600}$), осерненности C_5 (A_{1030}/A_{1460}) (табл. 2). Дополнительно определены спектральные коэффициенты, отражающие отношение замещенных (би- и трициклических ароматических структур) к общему

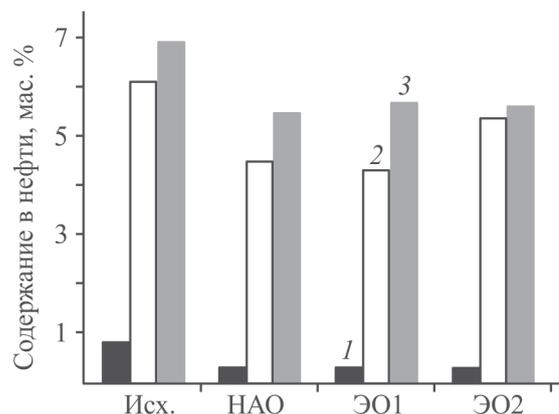


Рис. 2. Влияние различных видов волновой обработки на содержание в нефти асфальтенов (1), бензольных (2) и спиртобензольных (3) смол.

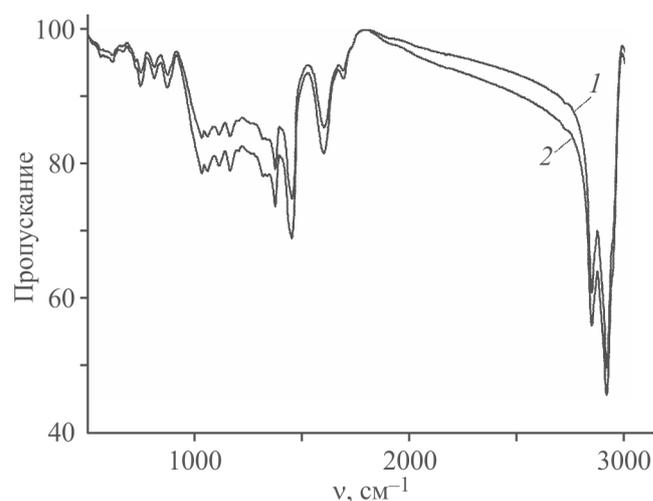


Рис. 3. ИК-спектры асфальтенов, выделенных из нефти до (1) и после (2) НАО.

содержанию ароматических фрагментов (A_{870}/A_{1600}) и отношение суммы алифатических фрагментов ($\text{CH}_2 + \text{CH}_3$) к ароматическим структурам (A_{1460}/A_{1600}) [32].

Для асфальтенов, выделенных из обработанной нефти, характерно снижение ароматичности (C_1) после акустической обработки и, напротив, уве-

Таблица 2. Спектральные коэффициенты, рассчитанные для выделенных из нефти АСФ до и после волновой обработки

Образец асфальтенов	Спектральный коэффициент						
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	A_{870}/A_{1600}	A_{1460}/A_{1600}
Необработанная нефть	3.26	0.22	0.80	1.78	0.61	0.45	1.84
После НАО	2.48	0.24	0.81	1.71	0.62	0.42	1.61
После ЭО1	3.38	0.20	0.82	1.79	0.65	0.45	1.83
После ЭО2	3.39	0.21	0.76	1.67	0.64	0.39	1.79

личение после воздействия электромагнитными полями. Снижение коэффициента алифатичности (C_4) наблюдается только после обработки переменным электромагнитным полем ЭО2. Коэффициенты окисленности (C_2), разветвленности (C_3) и осерненности (C_5) в АСФ обработанной нефти после волнового воздействия изменяются незначительно.

Сравнивая показатель относительного содержания замещенных аренов A_{870}/A_{1600} у асфальтенов, можно констатировать, что в составе АСФ нефти после ЭО2 содержится меньше поликонденсированных ароматических структур и повышенное содержание моноциклических ароматических углеводородов, являющихся естественными растворителями для поликонденсированных ароматических структур, увеличивающих агрегативную устойчивость смолисто-асфальтеновых агрегатов.

Таким образом, выделенные из исследуемой нефти после различных видов волновой обработки асфальтены лишь незначительно различаются по содержанию ароматических и алифатических структур, сульфоксидных и кислородсодержащих соединений. Можно говорить о том, что основные процессы в НС после воздействия внешних факторов протекают за счет перегруппировки (агрегирования и/или дезагрегирования) как внутри, так и между ССЕ молекулярного комплекса. Однако это предположение мало согласуется с выводами, представленными в [4], где основная роль в процессах структурообразования отводится асфальтенам, занижая роль смолистых компонентов и поликонденсированных ароматических структур. Так в более ранних работах [17, 19, 21] нами уже было показано, что наложение постоянного магнитного поля приводит к разрушению за счет разрыва связей слабых водородных связей существующей в НС структуры и образованию дополнительных реакционных центров. При воздействии магнитным полем на НС высокую активность проявляют как асфальтены, так и смолы, обладающие парамагнитными и диамагнитными свойствами. В зависимости от типа нефти через 4–48 ч наблюдается частичное восстановление ее исходных параметров, период полного восстанов-

ления парамагнитных и антиоксидантных свойств совпадает со временем восстановления реологических характеристик нефти.

Для оценки особенностей протекания радикальных процессов в нефти и выделенных САК до и после волнового воздействия были проведены исследования антиоксидантной активности и рассчитаны следующие параметры: период индукции τ , скорость окисления $w_{ок}$ и количество АО (табл. 3). Установлено, что содержание АО в нефти до обработки составляет 0.048 моль/кг, а скорость окисления $w_{ок}$ в 10 раз ниже в сравнении с модельной реакцией окисления (холостой опыт), что свидетельствует о наличии в нефти тормозящих процесс окисления свободных радикалов.

Независимо от вида воздействия скорость окисления $w_{ок}$ модельной реакции в присутствии нефти после обработки снижается в 3.3 раза для НАО и ЭО2 и в 8 раз после ЭО1, что говорит об увеличении АОО. При этом количество АО увеличивается от 6.3 до 16.7% за счет рекомбинации свободных радикалов с образованием новых молекулярных комплексов ССЕ в структуре НДС.

Анализ распределения АО по фракциям показал, что при выделении САК происходит высвобождение новых реакционных центров и образование большего количества АО, чем в исходной нефти (табл. 4). Так скорость окисления $w_{ок}$ и количество АО в выделенной фракции асфальтенов в 7 раз больше, чем у необработанной нефти. Дополнительный рост $w_{ок}$ после волнового воздействия составил 5.4–13.4%, но только после акустической обработки отмечено увеличение в 1.5 раза количества АО, что согласуется с данными ИК-спектроскопии по снижению в результате НАО содержания ароматических структур в составе АСФ. Известно, что после данного вида воздействия за счет размыва внешней оболочки ССЕ, сформированной из малополярных углеводородов различного строения, происходит снижение вязкости и температуры застывания НС [29]. Существенного изменения скорости окисления $w_{ок}$ и содержания АО после электромагнитного воздействия не происходит из-за высокой полярности ассо-

Таблица 3. Антиоксидантная активность нефти до и после волновой обработки

Образец	C , г/л	Период индукции τ , с	$w_{ок} \times 10^{-6}$, моль/л·с	[АО], моль/кг
Холостой	0.0	—	8.0	
Необработанная нефть	2.0	4000	0.8	0.048
После НАО	1.5	2200	2.6	0.051
После ЭО1	1.5	2100	6.4	0.054
После ЭО2	1.7	3000	2.6	0.056

Таблица 4. Антиоксидантная активность смолисто-асфальтеновых компонентов, выделенных из нефти после волновой обработки

Образец	C , г/л	Период индукции τ , с	$w_{ок} \times 10^6$, моль/л·с	[АО], моль/кг
Холостой	0	—	8.0	—
АСФ				
Необработанная нефть	0.2	1000	5.6	0.34
После НАО	0.2	3200	5.9	0.52
После ЭО1	0.2	2500	6.4	0.35
После ЭО2	0.2	2000	6.4	0.36
БС				
Необработанная нефть	1.2	8000	1.7	0.26
После НАО	1.3	12000	3.5	0.37
После ЭО1	1.4	12500	4.5	0.37
После ЭО2	1.5	11500	3.6	0.36
СБС				
Необработанная нефть	1.3	6800	2.9	0.20
После НАО	1.3	5700	4.2	0.16
После ЭО1	1.0	7000	4.5	0.26
После ЭО2	1.0	5300	5.2	0.21

цированных асфальтеновых структур исследуемой нефти [17, 18].

Из табл. 4 видно, что АОА смолистых компонентов значительно ниже, чем у асфальтенов за счет меньшего содержания в смолах парамагнитных структур и свободных радикалов. Так скорость окисления $w_{ок}$ образцов нейтральных бензолных и полярных спиртобензолных смол до волновой обработки меньше, чем у АСФ в 3.3 и 1.9 раза, содержание АО ниже на 23.5 и 41% соответственно, а продолжительность периода индукции τ , напротив, значительно выше, чем у асфальтенов. Волновое воздействие различным образом влияет на реакционную активность смол. После акустической обработки нефти скорость $w_{ок}$ у СБС возрастает на 45%, после обработки постоянным электромагнитным полем — на 55%, после воздействия переменного электромагнитного поля — на 79%. Нейтральные смолы после обработки характеризуются еще более значительным ростом $w_{ок}$: в 2.0, 2.6 и 2.1 раза соответственно. При этом количественный прирост АО является наиболее значительным для БС — порядка 40% после любого вида воздействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После обработки тяжелой высоковязкой нефти Русского месторождения одним из видов волнового воздействия: низкочастотного акустического поля,

постоянного или переменного электромагнитных полей наблюдается снижение в 3.5 раза количества выделенных асфальтенов, на 11–30% бензолных и до 20% спиртобензолных смол. Это может быть связано с разрушением при волновой обработке агрегатов сложных структурных единиц с высвобождением в дисперсионную среду окклюзированных в молекулярных комплексах жидких углеводородов различного строения.

Воздействие физических полей приводит к образованию в существующей нефтесодержащей системе дополнительных реакционных центров и большего количества антиоксидантов из-за разрыва слабых водородных (или дисперсионных) связей.

Изменение кинетических параметров нефтяных ингибиторов окисления под воздействием физических полей свидетельствует о структурных преобразованиях, протекающих за счет изменения размера и активности ассоциативных комплексов нефтяной системы в целом. Кроме того, антиоксидантная активность выделенных смол значительно ниже, чем у асфальтенов, из-за меньшего содержания в смолистой фракции свободных радикалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лоскутова Юлия Владимировна, с.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7853-3024>

Юдина Наталья Васильевна, в.н.с., зав. лабораторией

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7380-6668>

Сизова Наталья Витальевна, н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-6321-9049>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Du E., Zhao Q., Xiao Y., Cai L., Tao R. Electric field suppressed turbulence and reduced viscosity of asphaltene base crude oil sample // *Fuel*. 2018. V. 220. P. 358–362. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.098>
2. Li H., Wang X., Ma C., Lu Y., Han S., Chen C., Zhang J. Effect of electrical treatment on structural behaviors of gelled waxy crude oil // *Fuel*. 2019. V. 253. N 1. P. 647–661. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.001>
3. Taheri-Shakib J., Shekarifard A., Naderi H. Characterization of the wax precipitation in Iranian crude oil based on Wax Appearance Temperature (WAT): Part 1. The influence of electromagnetic waves // *JPSE*. 2018. V. 161. P. 530–540. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.012>
4. Tao R., Xu X. Reducing the viscosity of crude oil by pulsed electric or magnetic field // *Energy&Fuels*. 2006. V. 20. N 5. P. 2046–2051. <https://doi.org/10.1021/ef060072x>
5. Evdokimov I. N., Kornishin K. A. Apparent Disaggregation of colloids in a magnetically treated crude oil // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. N 8. P. 4016–4020. <https://doi.org/10.1021/EF900296E>
6. Goncalves J. L., Bombard A. J. F., Soares A., Carvalho D., Nascimento R. Study of the factors responsible for the rheology change of a brazilian crude oil under magnetic fields // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. N 8. P. 3537–3543. <https://doi.org/10.1021/ef101740b>
7. Kulkarni A. D., Wani K. S. Magnetic field conditioning: an energy efficient method for crude oil // *IJSSBT*. 2013. V. 2. N 1. P. 36–39.
8. Mansoori G. A., Khalaf M. H., Yong C. W. Magnetic treatment of petroleum and its relation with asphaltene aggregation onset (an atomistic investigation) // *JPSE*. 2019. V. 176. N 8. P. 926–933. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.059>
9. Taheri-Shakib J., Shekarifard A., Naderi H. Analysis of the asphaltene properties of heavy crude oil under ultrasonic and microwave irradiation // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. V. 129. P. 171–180. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.11.015>
10. Gao J., Wu P., Li Ch., Xu D., Wang X. Influence and mechanism study of ultrasonic electric power input on heavy oil viscosity // *Energies*. 2023. V. 16. P. 79. <https://doi.org/10.3390/en16010079>
11. Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В. Влияние условий низкочастотного акустического воздействия на стабильность водонефтяных эмульсий нефти Игнялинского месторождения // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. V. 26. № 3. С. 266–272. <https://doi.org/10.15372/KhUR2020228> [Loskutova Yu. V., Yudina N. V. Effect of the conditions of low-frequency acoustic treatment on the stability of oil-water emulsions of oil from the ignyalinskoye deposit // *Chemistry for Sustainable Development*. 2020. V. 28. P. 256–262. <https://doi.org/10.15372/CSD2020228>].
12. Shang H., Yue Y., Zhang J., Wang J., Shi Q., Zhang W., Liu L., Omar S. Effect of microwave irradiation on the viscosity of crude oil: a view at the molecular level // *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 170. P. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.021>
13. Zhang S., Sun X., Yan S., Liu C., Miao X., Zhao K. Effect of laser irradiation on a heavy crude oil sample: Changes in viscosity and implications for oil recovery and transport // *Physics of Fluids*. 2022. V. 34. P. 127122. <https://doi.org/10.1063/5.0130925>
14. Syunyaev R. Z., Safieva R. Z., Safin R. R. The influence of the internal structure and dispersity to structural-mechanical properties of oil systems // *JPSE*. 2000. V. 26. N 1–4. P. 31–39. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00018-8)
15. Tung N. P., Vuong N. V., Long B. Q., Vinh N. Q., Hung P. V., Hue V. T., Hoe L. D. Studying the mechanism of magnetic field influence on paraffin crude oil viscosity and wax deposition reductions // *Society of Petroleum Engineers*. 2001. P. 17–19. <https://doi.org/10.2118/68749-MS>
16. Zlobin A. A. Study of mechanism of oil magnetic activation in order to protect production wells from wax deposition // *Bulletin of PNRPU. Geology. Oil & Gas Engineering & Mining*. 2017. V. 16. N 1. P. 49–63. <https://doi.org/10.15593/2224-9923/2017.1.6>
17. Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В., Писарева С. И. Влияние магнитного поля на парамагнитные, антиоксидантные и вязкостные характеристики ряда нефтей // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48. № 1. С. 50–54. <https://doi.org/10.1134/S0965544108010106> [Loskutova Yu. V., Yudina N. V., Pisareva S. I. Effect of magnetic field on the paramagnetic, antioxidant and viscosity characteristics of some crude oils // *Petroleum Chemistry*. 2008. V. 48. N 1. P. 51–55. <https://doi.org/10.1134/S0965544108010106>].
18. Бурлакова Е. Б. Биооксиданты: вчера, сегодня, завтра // *Биологическая кинетика: Сб. обзорных статей*. М., 2005. Т. 2. С. 10–45

19. Лоскутова Ю. В., Сизова Н. В., Юдина Н. В., Петренко Т. В. Изменение в магнитном поле антиоксидантных и парамагнитных свойств смолисто-асфальтеновых компонентов нефти // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 2. С. 146–150 [Loskutova Yu. V., Sizova N. V., Yudina N. V., Petrenko T. V. Effect of magnetic treatment on the antioxidant and paramagnetic properties of resin-asphaltene components of petroleum // Petroleum Chemistry. 2005. V. 45. N 2. P. 126–130].
20. Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В. Влияние магнитного поля и химических реагентов на структурно-механические характеристики высокопарафинистой нефти // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 2. С. 186–191. <https://doi.org/10.15372/LoskutovaYu.V.,YudinaN.V.Influenceofmagneticfieldandchemicalreagentsonthestructuralandmechanicalpropertiesofparaffinoil//ChemistryforSustainableDevelopment.2020.V.28.P.180-185>. <https://doi.org/10.15372/CSD2020218>.
21. Loskutova Yu. V. Effect of Magnetic Fields on the Paramagnetic, Antioxidant, and Viscous Properties of Oils and Resin-Asphaltene Components. *Asphaltenes: Characterization, Properties and Applications Series: Chemical Engineering Methods and Technology* Ed.: Jeremy A. Duncan. Nova Science Publishers, Inc., USA, 2010. p. 121144.
22. Эмануэль Н. М., Лясковская Ю. Н. Торможение процессов окисления жиров. М.: Пищепромиздат, 1961. 359 с. [Emanuel N. M., Lyaskovskaya Yu. N. The Inhibition of Fat Oxidation Processes. (Print Replica). Kindle Edition. Pergamon, 2013].
23. Танасейчук Б. С., Буртасов А. А., Пряничникова М. К. О химии стабильных свободных радикалов в курсе органической химии // Интеграция образования. 2015. Т. 19. № 2. С. 92–98. <https://doi.org/10.15507/Inted.079.019.201502.092> [Tanaseychuk B. S., Burtasov A. A., Pryanichnikova M. K. On stable free radicals chemistry in a course of organic chemistry // Integration of Education. 2015. V. 19. N 2. P. 92–99. <https://doi.org/10.15507/Inted.079.019.201502.092>].
24. Стахина Л. Д., Писарева С. И., Савиных Ю. В., Сидоренко А. А. Природа нефтяных антиоксидантов // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. 1988. № 19. Вып. 6. С. 131–135.
25. Halliwell B. Antioxidant defense mechanisms: from the beginning to the end (of the beginning) // Free Radical Research. 1999. V. 31. P. 261–272.
26. Ахмедбекова С. Ф. Ингибирующие свойства фотоокисленных продуктов вторичной переработки нефти // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 2. С. 43–47.
27. Великов А. А., Карпицкий В. И., Сизова Н. В. Метод микрокалориметрии в жидкофазном окислении углеводородов // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 2. С. 321–325.
28. Данекер В. А. Расчет и конструирование электромагнитных преобразователей для активации жидких систем: Учебно-методическое пособие. Томск: Издательский дом Томского политехнического университета, 2018. 102 с.
29. Лоскутова Ю. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В., Рикконен С. В. Изменение реологических свойств нефтяных дисперсных систем при вибрационной обработке // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 5. С. 663–667 [Loskutova Yu. V., Prozorova I. V., Yudina N. V., Rikkonen S. V. Change in the rheological properties of oil disperse systems upon a vibrational treatment // Colloid Journal. 2005. V. 67. N 5. P. 602–605].
30. Великов А. А., Вичутинский А. А. А.с. 1437696 СССР // Б.И. 1988. № 42. С. 171.
31. Сизова Н. В. Иницирование реакций жидкофазного окисления углеводородов высокомолекулярными фракциями нефти // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31. № 3. С. 341–347. <https://doi.org/10.15372/CSD2023474> [Sizova N. V. Initiation of the liquid-phase hydrocarbon oxidation reactions by high-molecular oil fractions // Chemistry for Sustainable Development. 2023. V. 31. N 3. P. 331–336. <https://doi.org/10.15372/CSD2023474>].
32. Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 869–874.