

УДК 621.892:622.276.72

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И ПРОЦЕССОВ АГРЕГИРОВАНИЯ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

© 2025 г. Ю. В. Лоскутова^{1,*}, Л. В. Чеканцева², Н. В. Юдина¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, пр. Академический, 4, Россия, 634055

² НИ Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина, 30, Россия, 635050

E-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 24.10.2024

После доработки 14.05.2025

Принята к публикации 16.06.2025

Проводились исследования структурно-реологического поведения двух термостатированных высокопарафинистых смолистых нефтей. В отличие от термообработки при 10, 20 и 60°C нефти Южно-Майского нефтяного месторождения (соотношение асфальтенов к смолам ~0.09) после термостатирования при 40°C наблюдается «аномальный» рост вязкостно-температурных параметров и количества нефтяного осадка. С ростом температуры термообработки до 60°C нефти Арчинского нефтегазоконденсатного месторождения (соотношение асфальтенов к смолам ~0.23) происходит снижение вязкости и температуры застывания, а в составе осадка увеличивается доля смолисто-асфальтеновых компонентов и твердых *n*-алканов. С помощью фотонной корреляционной спектроскопии показано, что при охлаждении нефти Южно-Майского нефтяного месторождения в интервале температур 35–25°C наблюдается спонтанный рост размеров нефтяных агрегатов. В процессе охлаждения нефти Арчинского нефтегазоконденсатного месторождения в интервале температур 50–35°C одновременно формируются как крупные, так и мелкие агрегаты.

Ключевые слова: нефти, термообработка, вязкость, нефтяной осадок, радиус частиц

DOI: 10.53392/27823857-2025-5-1-47; EDN: ZQYJKA

В процессах добычи и транспортировки нефти из-за постоянно меняющегося температурного состояния нефтяного потока нередко происходит повышение ее вязкости и образование твердых отложений. Выделение кристаллов парафина, иммобилизация ими жидкой фазы и образование гелеобразной структуры является одной из проблем трубопроводного транспорта парафинистых нефтей [1, 2]. Гелеобразная структура в нефти имеет вязкопластические свойства, зависящие от времени формирования [3–5]. Снижение температуры нефти приводит к увеличению предела текучести, аномалии вязкости и модулей упругости [6–8].

Процесс гетерогенной кристаллизации парафина зависит от различных факторов, таких как температура, концентрация дисперсной фазы, наличие поверхностно-активных веществ, предварительная термическая обработка нефти. Ряд авторов отмечали значительную зависимость температуры гелеобразо-

вания и реологических свойств нефти и нефтяных эмульсий от скорости охлаждения [9–14]. Однако в литературе нет единого мнения о влиянии данного параметра на реологическое поведение нефти. Одни авторы считают, что чем выше скорость охлаждения нефти, тем ниже предел текучести и температура гелеобразования [15]. Другие [16, 17] наблюдали противоположное поведение, когда предел текучести нефтей повышался с увеличением скорости охлаждения.

Нефти являются смесью углеводородов и гетероатомных соединений, а их структурно-механические свойства и предел текучести зависят от многих факторов, в частности от начальной температуры охлаждения [18–20]. Эксперименты по термической обработке нефти при 60°C, проводимой для удаления легких фракций и улучшения стабильности ее состава, показали увеличения предела текучести и температуры гелеобразования по сравнению

с необработанной нефтью или нагретой до 35 и 45°C [10, 21]. Известно, что термообработка без удаления легких фракций и при температуре нагрева выше температуры плавления парафина улучшает реологические свойства парафинистой нефти [6, 9, 10, 13, 22]. Этот факт объясняется тем, что в термообработанной нефти образуются достаточно крупные кристаллы парафина. Одновременно из-за наличия на поверхности этих кристаллов адсорбированных асфальтенов и смол силы коагуляционного сцепления между ними значительно ослабляются, что препятствует образованию прочной парафиновой структуры.

Термообработка нефти ниже температуры плавления парафина может вызвать повышение предела текучести и ухудшение реологических свойств. В работе [22] показано резкое ухудшение реологических параметров после термообработки при 28–40°C. Наблюдаемые явления авторы объясняют особенностями диаграмм фазового состояния исследуемых жидких сред.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что требуются дополнительные исследования влияния температуры термообработки (T_T) на структурно-реологические свойства и процесс формирования нефтяного осадка для высокопарафинистых смолистых нефтей.

Цель работы — изучить особенности структурно-реологического поведения и процессов агрегирования термообработанных высокопарафинистых нефтей различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе использовали *n*-гексан (АО «ЭКОС-1», х.ч.), толуол (АО «ЭКОС-1», ч.д.а.) и этиловый спирт (ЗАО «ВЕКТОН», х.ч.) без предварительной очистки, активированный силикагель крупнопористый гранулированный (АО «ВЕКТОН», технический), который очищали и высушивали

(ГОСТ 11851-2018. Нефть. Методы определения парафинов).

В табл. 1 приведены физико-химические характеристики объектов исследования — высокопарафинистых смолистых нефтей Южно-Майского нефтяного (SM) и Арчинского нефтегазоконденсатного (AR) месторождений Западно-Сибирского нефтегазового бассейна. Нефти близки между собой по температуре застывания T_3 , содержанию парафинов (П) и смол (С). При этом асфальтенов (А) в нефти AR содержится в 3.3 раза больше и соотношение А/С значительно выше, чем в SM.

В элементном составе нефти SM отсутствует азот, а содержание атомов S практически в 2 раза ниже, атомов кислорода, напротив, более чем в 2 раза выше, чем в нефти AR.

Известно, что парамагнитные свойства нефти (наличие свободных стабильных радикалов и различных комплексных соединений четырехвалентного ванадия) обуславливаются наиболее химически активными компонентами — асфальтенами и смолами. Согласно данным [23], в нефти SM количество парамагнитных центров (ПМЦ) в полтора раза меньше, чем в нефти AR.

Нефтяные антиоксиданты (АО) — это соединения с функциональными группами, имеющими подвижный атом водорода, которые позволяют оценить реакционную активность нефтесодержащих систем. В качестве реакционных центров в нефтяных смолах и асфальтенах обычно выступают функциональные группы, свободные радикалы и незамещенные пространственно доступные положения ареновых, циклоалкановых и гетероциклических фрагментов [24]. Количество АО в нефти SM также в 2 раза меньше, чем в нефти AR.

Таким образом, реакционная активность высокопарафинистых нефтей SM и AR с различным соотношением А/С значительно отличается между собой. Высокая реакционная способность нефти AR позволяет формировать устойчивые крупные и

Таблица 1. Физико-химические характеристики и состав нефтей

Шифр образца	Образец нефти	ρ_{20} , кг/м ³	T_3 , °C	Содержание в нефти, мас. %			Элементный состав, мас. %			ПМЦ, 10 ¹⁸ , сп/г [23]	АО, 10 ⁻² , моль/кг [23]	А/С
				П	С	А	N	S	O			
SM	скв. 11, Pz, пласт Ю ₁₄ , 3327–3334 м	821	9.2	10.1	6.9	0.6	следы	0.64	0.38	10.0	5.1	0.09
AR	скв. 1011, Pz, пласт Ю _{13–15} , 3875–3885 м	864	11.5	11.0	7.0	2.0	0.17	1.14	0.15	15.3	10.2	0.29

Примечание. ρ_{20} — плотность; T_3 — температура застывания; П — парафины; С — смолы; А — асфальтены; ПМЦ — парамагнитные центры; АО — нефтяные антиоксиданты.

мелкие ассоциативные комплексы с асфальтенами в качестве ядра сложной структурной единицы.

Термообработку нефтей осуществляли в герметичной емкости объемом 100 мл, снабженной встроенным электронным термодатчиком, в термостате при заданной температуре 10, 20, 40 и 60°C. После получения одинаковых показателей температуры термодатчика и термостата образец выдерживали в течение 1 ч. Термообработанные образцы сразу использовали для проведения экспериментов по изучению вязкости и процесса осадкообразования. Остаток нефти хранили в термостате при заданной температуре.

Температуру застывания анализировали с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН) «Кристалл» (г. Томск, ИХН СО РАН).

Выделение асфальтенов из нефтяного осадка проводили «холодным» способом Гольде (ГОСТ 11858. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ). Содержание масляной фракции, бензолных и спиртобензолных смол определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии (ГОСТ 11851-2018). Индивидуальный состав *n*-алканов нефтей анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на масс-спектрометре высокого разрешения DFS Thermo Scientific на капиллярной колонке TR-5MS (30 м; 0.25 мм) в режиме линейного программирования температуры: 2 мин при 80°C, от 80 до 300°C со скоростью нагрева 4°C/мин. Состав *n*-алканов нефтяных осадков определяли методом высокотемпературной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе HP-6890 с устройством прямого ввода пробы на капиллярной колонке HT-5 длиной 25 м. Программирование температуры: скорость нагрева 35°C/мин от 50°C, от 150°C до 410°C со скоростью 3°C/мин, далее изотермический режим в течение 30–40 мин.

Исследование вязкостно-температурных свойств термообработанных нефтей осуществляли с помощью реометра НААКЕ Viscotester iQ с измерительным устройством и системой управления НААКЕ RheoWin. Скорость охлаждения нефти 2°C/мин поддерживалась с помощью программируемого криостата, а выбранная сдвиговая скорость, при которой разрушение структуры нефтяной системы минимально, составляла 1 с⁻¹. Результатом исследования являлось построение графических зависимостей эффективной вязкости η от температуры T (рис. 1, а).

Энергия активации вязкого течения $E_{a(вт)}$ жидкости — это минимальная энергия, необходимая молекулам и частицам дисперсной фазы жидкости для преодоления потенциального барьера сил взаи-

модействия с ближайшим окружением и перемещения их на новое положение равновесия [25, 26]. Для определения $E_{a(вт)}$ использовали уравнение Аррениуса–Эйринга–Френкеля: $\eta = A \exp^{E_{a(вт)}/RT}$, где η — эффективная вязкость, мПа·с; A — предэкспоненциальный коэффициент, включающий в скрытом виде зависимость вязкости от других параметров структуры, в частности молекулярной массы; $E_{a(вт)}$ — энергия активации процесса вязкого течения, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, К.

Метод фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС), основанный на определении коэффициента диффузии коллоидных частиц путем изменения спектрального состава (или корреляционной функции) динамического рассеянного света, использовали для определения размеров нефтяных агрегатов, формирующихся в термостатируемой нефти с понижением температуры. Размеры частиц фиксировались на спектрометре динамического и статического рассеяния света Photocor Complex (г. Москва), включающем в себя программируемый лазерный фотонный корреляционный спектрометр Photocor-FC, модуль управления коррелятором и аппроксимации экспериментальных данных и обработки измерений. В спектрометре использовался диодный инфракрасный лазер ($\lambda = 980$ нм) в составе Photocor-DL/R — системы счета фотонов на основе высокочувствительного фотодиода с возможностью работать в инфракрасной и красной области спектра. Для проведения измерений использовались круглые кюветы из оптического стекла 6 × 50 мм. Угол рассеивания составил 90°.

Образцы нефти нагревали до заданной температуры в герметичной ячейке прибора и термостатировали в течение 1 ч. Далее ячейку охлаждали с заданной скоростью до температуры, близкой к температуре застывания образца, при которой нефтяные агрегаты вырастают до таких размеров, что седиментационные процессы начинают преобладать над диффузионными, приводящими к некорректному измерению их размеров.

Количественную оценку процесса осадкообразования методом «cold finger» осуществляли на лабораторной установке, моделирующей процесс формирования нефтяного осадка на осадкообразующей поверхности. Установка состоит из 4 стальных стержней, охлаждаемых до 10°C с помощью циркулирующего хладагента. Стержни помещали в герметичные стаканы с анализируемыми пробами нефти, температура которой поддерживалась с помощью термостата в диапазоне от 60 до 10°C с шагом изменения 10°C. Формирование осадка на «холодном пальце» происходит за счет градиента температур

при постоянном перемешивании и термостатировании. Количество отложений на «холодном пальце» из 100 г нефти определяли гравиметрически через фиксированные промежутки времени (10, 20, 40 и 60 мин) как среднее 2 параллельных опытов.

Микроструктуру исследуемых образцов нефтяных осадков оценивали методом оптической микроскопии с помощью микроскопа AxioLabA1 (CarlZeiss), оснащенного цифровой камерой AxioCamERc5s при 400-кратном увеличении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Начальная температура перекачки нефти может варьироваться в широких пределах. Поэтому исследуемые нефти термостатировали (T_T) при 10, 20, 40 и 60°C. Влияние температурного фактора на вязкость нефтей изучали с понижением температуры от 35–40°C до температуры, близкой к температуре потери текучести (рис. 1, а, б, табл. 2). Для образцов нефти SM, обработанных при T_T 10°C (1) и 20°C (2), эффективная вязкость η_{20} при понижении температуры нефти до 20°C различается незначительно, для образца (3) с T_T 40°C значения η_{20} возрастает в 10 раз (табл. 2). Однако, при дальнейшем увеличении T_T до 60°C (4) происходит резкое снижение вязкости. Вязкостно-температурное поведение нефти AR после T_T при 10, 20, 40 и 60°C не показывает характерных для нефти SM «аномалий», т. е. с ростом T_T вязкость снижается (рис. 1, б, табл. 2).

Вязкостно-температурные зависимости образцов нефти после термообработки при T_T имеют по два значительно отличающихся углом наклона участка с точкой перегиба, соответствующей температуре фазовых переходов «золь–гель» ($T_{фп}$), которые связаны с интенсивной кристаллизацией парафиновых углеводородов при понижении температуры и образованием прочной пространственной

3-D-структуры коагуляционно-кристаллизационного типа [25].

На рис. 1, в представлены полулогарифмические зависимости $\ln(\eta)$ вязкости нефти SM от обратной температуры $1/T$ при различных режимах термостатирования. Для всех образцов с понижением температуры до точки фазового перехода отмечено незначительное монотонное увеличение вязкости, после $T_{фп}$ наблюдается резкий скачок вязкости в области пониженных температур. Для нефти AR данные тенденции сохраняются, хотя и имеют не столь выраженный характер.

Состояние любой термодинамической системы зависит от соотношения энергии межмолекулярного взаимодействия и теплового движения, поэтому для нефтяной дисперсной системы (НДС) оказываются взаимосвязанными значения энергии активации вязкого течения $E_{a(вт)}$ и параметры структурированности жидкости. В табл. 2 приведены значения температуры застывания T_3 , температуры фазового перехода $T_{фп}$ и энергии активации вязкого течения ($E_{a(вт)1}$ и $E_{a(вт)2}$) термообработанных образцов.

После термообработки нефти SM при 10, 20 и 60°C значения $E_{a(вт)1}$ в температурном интервале от 35 до $T_{фп}$ снижаются с ростом T_T в 2.3 и 6.8 раза соответственно, а для обработанной при 40°C нефти $E_{a(вт)1}$ близка к значению энергии для нефти, обработанной при 10°C. При понижении температуры ниже $T_{фп}$ из-за образования в НДС прочной пространственной 3-D-структуры кристаллического типа величина $E_{a(вт)2}$ для всех образцов резко возрастает — в 20.3 и 3.6 раза для обработанной при 60 и 40°C соответственно и в 5.4 и 11.9 раза для обработанной при 10 и 20°C соответственно.

Температура застывания T_3 нефти SM после термообработки при 10 и 20°C имеет близкие значения, при температуре обработки T_T в 40°C возрастает на 2°C. Напротив, термообработка нефти при 60°C при-

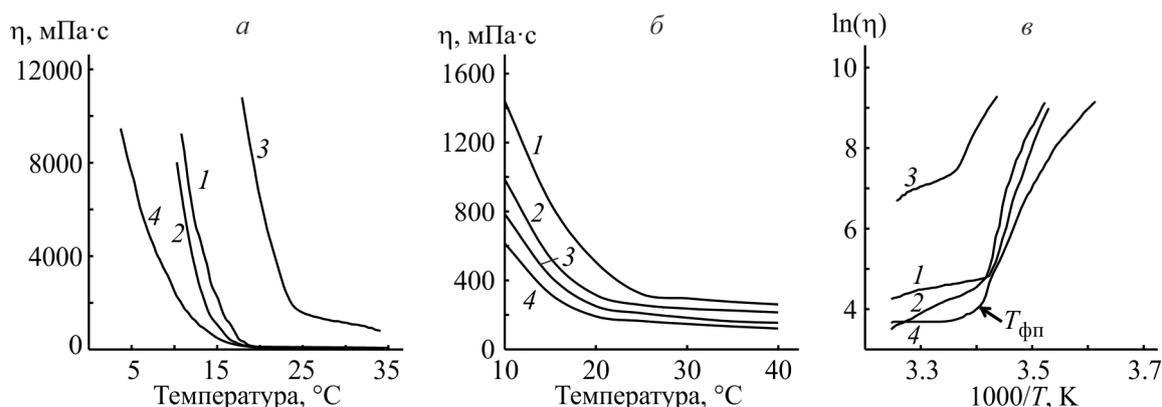


Рис. 1. Зависимости вязкости от температуры: нефти SM (а); нефти AR (б); нефти SM (в) в полулогарифмических аррениусовских координатах; при T_T : 10°C (1), 20°C (2), 40°C (3), 60°C (4).

Таблица 2. Влияние температуры термообработки T_T исследуемых нефтей на эффективную вязкость η_{20} , температуру застывания T_3 , температуру фазового перехода $T_{фп}$ и энергию активации вязкого течения $E_{a(вт)}$

№	$T_T, ^\circ\text{C}$	$\eta_{20}, \text{мПа}\cdot\text{с}$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$T_{фп}, ^\circ\text{C}$	$E_{a(вт)}, \text{кДж/моль}$	
					$E_{a(вт)1}$	$E_{a(вт)2}$
Нефть SM						
1	10	116.0	7.5	23.0	62.6	340.4
2	20	106.8	7.3	24.1	27.3	324.4
3	40	600.2	9.4	19.1	60.8	217.8
4	60	66.0	-4.7	19.0	9.2	187.2
Нефть AR						
1	10	79.3	11.3	25.0	10.9	70.2
2	20	52.2	11.5	20.0	14.7	78.6
3	40	44.6	9.7	19.0	18.5	78.8
4	60	40.8	7.3	18.0	17.6	80.7

водит к депрессии T_3 на 12°C . Значительное влияние T_T оказывает на температуру фазового перехода $T_{фп}$. Наиболее низкая температура фазового перехода до 19.0°C у нефти SM, обработанной при 60 и 40°C , максимальная 24.1°C — для нефти, обработанной при 20°C . Следовательно, термообработка при 60°C оказывает большее влияние на температуру застывания, чем на температуру фазового перехода.

С ростом температуры термообработки T_T нефти AR существенных изменений для $E_{a(вт)}$ как до, так и после температуры $T_{фп}$, не наблюдается. Депрессия T_3 при этом составляет 4°C , а $T_{фп} \sim 7^\circ\text{C}$.

Известно, что градиент температур нефтяного потока и окружающей среды, наличие в НДС парафиновых углеводородов приводит к образованию асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) на стенках оборудования [26]. Состав и интенсивность образования нефтяных отложений определяется компонентным составом нефти, градиентом температуры нефтяного потока и стенки трубопровода, обводненностью нефти и другими факторами [27, 28].

Изменение во времени количества осадков, выделенных из образцов нефти после термостатирования при 20°C при градиенте температур нефть/«холодный палец» $20^\circ\text{C}/10^\circ\text{C}$ через фиксированные промежутки времени (10, 20, 40 и 60 мин) представлено на рис. 2.

В ходе первых 20 мин эксперимента процесс осадкообразования протекает наиболее интенсивно и на «холодном пальце» выпадает основная масса осадка, при этом в нефти AR его формируется в 2 раза меньше, чем в нефти SM за счет значительно количества асфальтенов, являющихся природными ПАВ с депрессорными свойствами. Далее после

40 и 60 мин количественные изменения при отборе осадка не столь значительны.

Микрофотографический анализ выделенных при различном времени отбора АСПО нефтей SM и AR после термостатирования при $T_T 20^\circ\text{C}$ с градиентом температур нефть/«холодный палец» $20/10^\circ\text{C}$, показал существенное различие структуры формирующихся осадков (рис. 3).

Осадок нефти SM, отобранный через 10 минут после начала осадкообразования, представляет собой характерные для высокомолекулярных парафиновых углеводородов крупные сферолитные фибрилльные структуры размером до 100 мкм, напоминающие «коралловую 3D-колонию» [29]. С увеличением до 30–60 мин периода отбора нефтяного осадка его структура изменяется, переходя из четко выраженной пластинчатой в смешанную с большей долей аморфности. В смешанной структуре осадка нефти AR отсутствуют кристаллиты пластинчатой формы, а присутствуют не крупные одиночные фибрилльные образования, размеры которых возрастают с увеличением времени отбора.

Данные по влиянию термообработки нефти при 10, 20, 40 и 60°C на количество и состав АСПО представлены в табл. 3. С увеличением температуры T_T с 10 до 20°C количество АСПО снижается для нефти SM незначительно, в нефти AR более чем в 2 раза. В нефти AR после термообработки при 40 и 60°C происходит дальнейшее снижение массы формирующегося осадка до минимальных и близких между собой величин. В нефти SM после термообработки при 40°C формируется максимальное количество осадка (30.3 мас%), а увеличение T_T до 60°C приводит к резкому снижению количества АСПО.

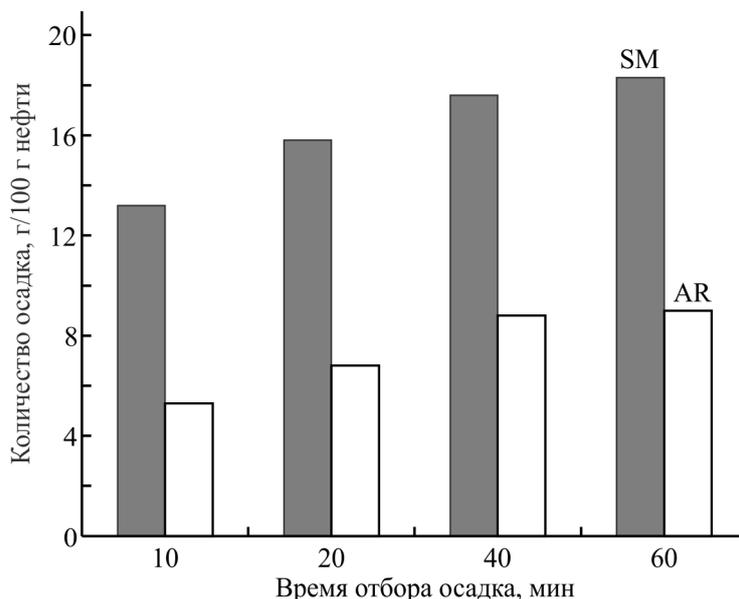


Рис. 2. Изменение количества осадка, выделенного из нефти SM и AR после термостатирования при температуре T_T 20°C, в зависимости от времени отбора осадка с «холодного пальца» при градиенте температур нефть/«холодный палец» 20/10°C.

Повышение температуры T_T с 10 до 60°C нефти SM приводит к росту в осадке количества асфальтенов и снижению доли смолистых компонентов в 5.4 раза и 11.8% соответственно. В составе осадка нефти AR рост T_T сопровождается увеличением доли асфальтенов и смол в 3.4 и 1.4 раза.

Таким образом, особенности формирования осадков из нефтей с близким содержанием парафинов и смол, существенно отличающихся по содержанию асфальтенов, связаны, очевидно, с индивидуальным

составом *n*-алканов и реакционной активностью смолисто-асфальтеновых компонентов.

Для объяснения данного явления были привлечены хроматографические методы исследования *n*-алканов исходных нефтей (рис. 4, табл. 4) и нефтяных осадков, выделенных из термостатируемых нефтей (рис. 5).

Методом высокотемпературной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в исходных нефтях определен состав и относительное содержание *n*-алканов

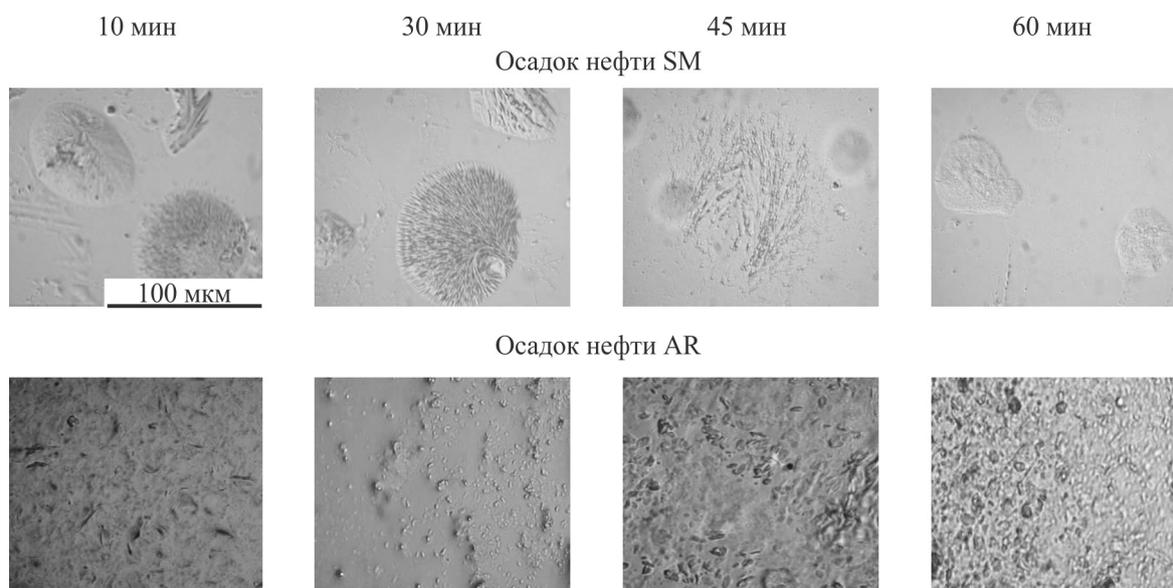
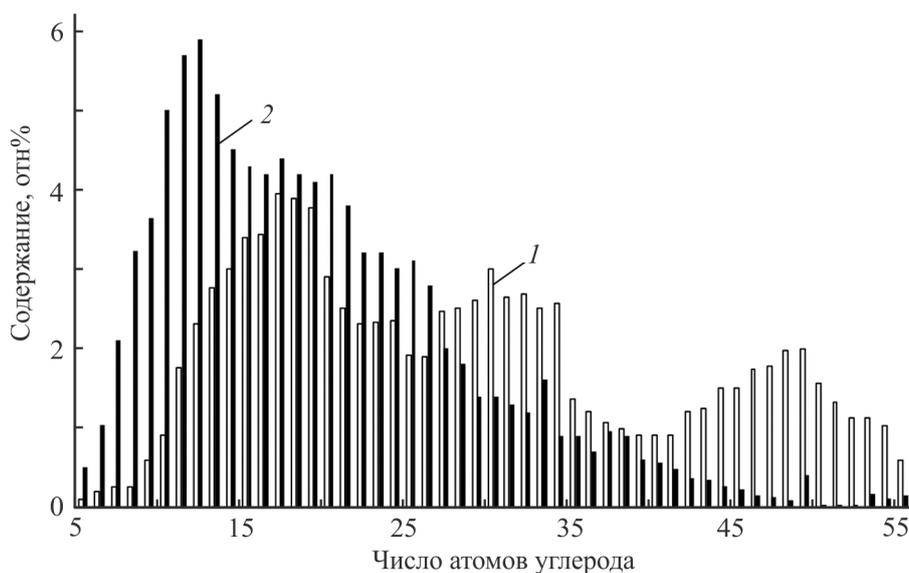


Рис. 3. Микрофотографии осадков, выделенных из нефтей SM и AR при температуре T_T 20°C с градиентом температур нефть/«холодный палец» 20/10°C через различные промежутки времени.

Таблица 3. Состав АСПО осадков нефтей SM и AR после термообработки при различных температурах

$T_T, ^\circ\text{C}$	Количество АСПО, г/100 г нефти	Состав АСПО, мас%		
		масла	смолы	асфальтены
Нефть SM				
10	19.5	86.4	12.7	0.9
20	18.3	86.7	11.6	1.7
40	30.3	86.3	11.5	2.2
60	2.6	83.9	11.2	4.9
Нефть AR				
10	19.6	94.0	4.1	1.9
20	9.0	91.9	6.2	1.9
40	3.6	91.7	6.3	2.0
60	3.8	86.1	7.4	6.5

**Рис. 4.** ММР *n*-алканов в исходных нефтях SM (1) и AR (2) после термообработки при 20°C.**Таблица 4.** Состав нормальных углеводородов исследуемых нефтей

Нефть	Содержание <i>n</i> -алканов, отн%			$\Sigma C_5-C_{16} / \Sigma C_{17}-C_{55}$
	ΣC_5-C_{16}	$\Sigma C_{17}-C_{40}$	$\Sigma C_{41}-C_{55}$	
SM	20.1	57.3	22.3	0.4
AR	45.3	52.2	2.8	0.9

с числом атомов углерода от C_6 до C_{55} (рис. 4). Молекулярно-массовое распределение (ММР) *n*-алканов нефти SM имеет полимодальный характер с максимумами, приходящимися на C_{17} , C_{29} и C_{49} , в отличие мономодального ММР *n*-алканов нефти AR с максимумом, приходящимся на C_{12} .

Нефть SM характеризуется повышенным содержанием высокомолекулярных *n*-алканов ряда $\Sigma C_{41}-$

C_{55} , нефть AR — низкомолекулярных углеводородов ΣC_5-C_{16} , а соотношение $\Sigma C_5-C_{16} / \Sigma C_{17}-C_{55}$ для AR более чем в 2 раза выше.

Известно, что температура плавления твердых *n*-алканов составляет от 22°C для гептодекана $C_{17}H_{36}$ до 74.7°C для $C_{35}H_{72}$. После термообработки при повышенных T_T в парафинистой нефти возможно формирование как парафиновых, так

и смолисто-асфальтеновых агрегатов различного строения. В этом случае для нефти SM с незначительной долей смол и асфальтенов процесс агрегирования высокомолекулярных *n*-алканов $\sum C_{41}-C_{55}$ будет превалировать над процессом образования смолисто-асфальтеновых агрегатов, в нефти AR с незначительной долей высокомолекулярных *n*-алканов он протекает в основном с формированием как крупных, так и мелких нефтяных систем различного строения. С понижением T_T в нефти SM до 40°C возможно спонтанное агрегирование высокомолекулярных $\sum C_{41}-C_{55}$ и более низкомолекулярных $\sum C_{17}-C_{40}$ *n*-алканов со смолами и асфальтенами в крупные и высокопрочные нефтяные системы.

Методом хромато-масс-спектрометрии изучался состав *n*-алканов нефтяных осадков, выделенных из исследуемых нефтей после термообработки (рис. 5). Для всех образцов характерно мономодальное ММР *n*-алканов с максимумом на $C_{15}-C_{18}$.

Содержание *n*-алканов в АСПО термообработанных при T_T 10, 20, 40 и 60°C нефтей приведено в табл. 5. С ростом T_T нефти SM от 10 до 20°C количество *n*-алканов в осадке изменяется незначительно, а доля высокомолекулярных *n*-алканов возрастает. Из термообработанной при 60°C нефти формируется осадок с минимальным количеством *n*-алканов, в составе которых преобладают высокоплавкие углеводороды, на которые в дальнейшем кристаллизуются *n*-алканы с более низкой температурой плавления. Это подтверждается минимальным соотношением $\sum C_{7}-C_{16}/\sum C_{17}-C_{35}$. При T_T 40°C количество *n*-алканов в осадке максимально (15.5 мас%), а соотношение $\sum C_{7}-C_{16}/\sum C_{17}-C_{35}$ значительно выше, чем при T_T 20 и 60°C.

Таким образом, в выделенном после термообработки при 40°C образце нефти SM, образуется мак-

симальное количество осадка, *n*-алканы которого обогащены углеводородами состава C_7-C_{16} .

Для осадка нефти AR с ростом T_T от 20 до 60°C содержание легких *n*-алканов ряда $\sum C_7-C_{16}$ снижается при увеличении доли твердых $\sum C_{17}-C_{35}$. При T_T 60°C соотношение жидких и твердых *n*-алканов составило 0.27.

Наряду с традиционными методами исследований нефтей особое значение в настоящее время приобретают спектральные методы, позволяющие связать физико-химическую природу процессов структурообразования нефти и нефтяных систем со структурно-реологическими свойствами. Однако, все известные спектральные методы определения размеров прозрачных частиц дисперсной системы в светлых нефтепродуктах по рассеиванию света различной длины не применимы к темным нефтепродуктам, каковыми являются большинство нефтей, так как в таких системах преобладает поглощение, а не рассеивание фотонов частицами. Метод ФКС позволяет использовать явление рассеяния света и предназначен для измерения размеров нано- и субмикронных дисперсных частиц. В работе были получены данные по средним размерам радиусов R_{cp} нефтяных агрегатов, формирующихся в парафинистой нефти при охлаждении от 55°C до температуры, близкой к T_3 (рис. 6). С понижением температуры образца нефти SM до 35°C существенных изменений поведения нефтяных агрегатов не наблюдается, их размеры R_{cp} остаются в диапазоне 29.5–17.8 нм (рис. 6, а). Дальнейшее снижение температуры до 28°C сопровождается резким изменением структурно-агрегативного состояния нефтяной системы, а R_{cp} частиц возрастают до 100 нм и более. Последующее понижение температуры нефти вновь приводит к снижению R_{cp} до минимальных

Таблица 5. Содержание *n*-алканов в АСПО нефтей, обработанных при разных температурах

T_T , °C	Содержание <i>n</i> -алканов, мас%	Содержание, отн%		$\sum C_{7}-C_{16}/\sum C_{17}-C_{35}$
		$\sum C_{7}-C_{16}$	$\sum C_{17}-C_{35}$	
Осадок нефти SM				
10	14.7	33.33	66.67	0.50
20	14.7	29.16	70.84	0.41
40	15.5	33.14	66.86	0.50
60	13.7	19.70	80.30	0.24
Осадок нефти AR				
20	19.5	49.83	50.17	0.99
40	17.9	44.04	55.96	0.79
60	16.8	21.38	78.62	0.27

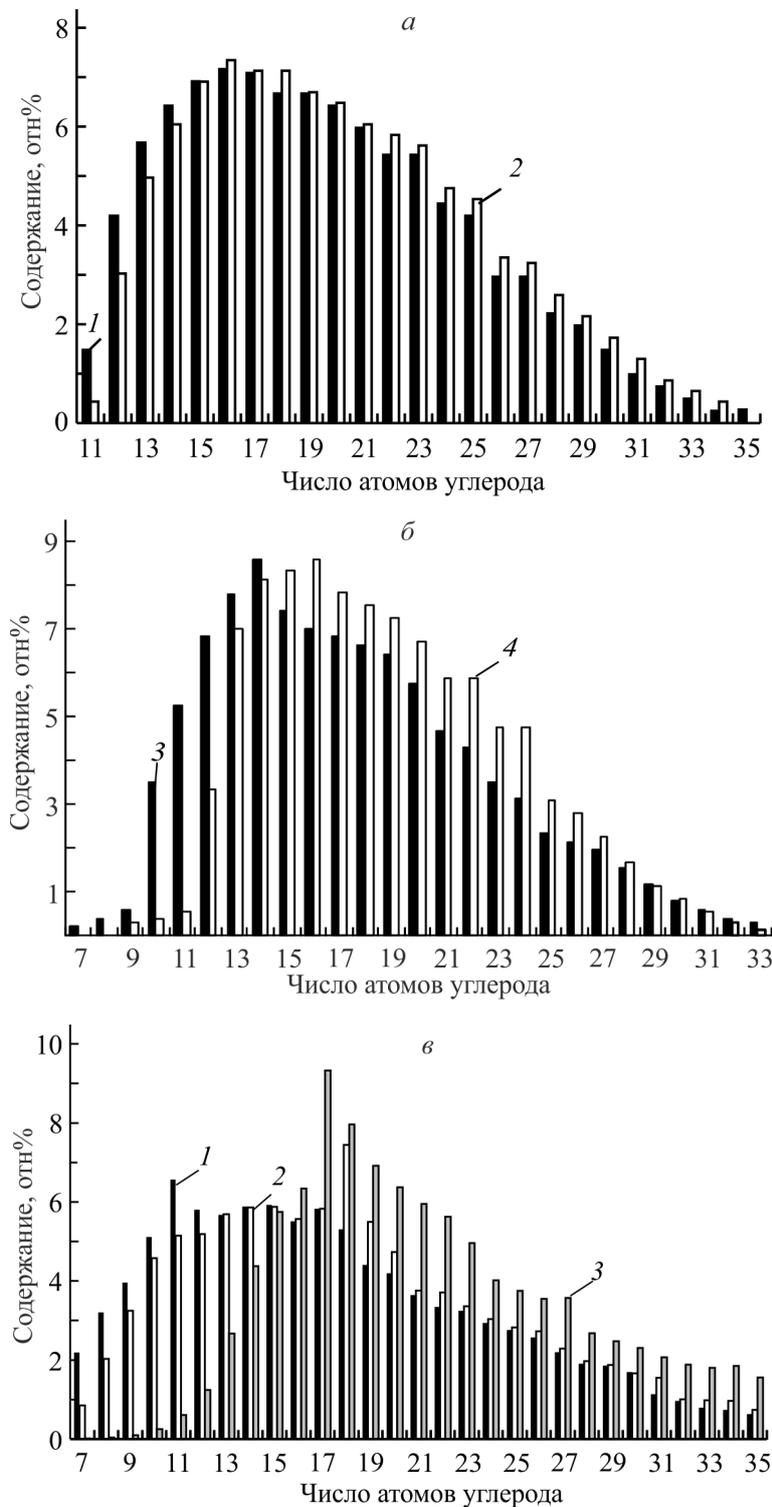


Рис. 5. ММР *n*-алканов в осадках после T_T : а) нефти SM при 10°C (1), 20°C (2), б) нефти SM 40°C (3), 60°C (4), в) нефти AR 20°C (1), 40°C (2), 60°C (3).

размеров. И только при температуре, близкой к температуре застывания T_3 , происходит рост агрегатов в 3–8 раз.

Поведение нефти AR в процессе охлаждения значительно отличается от нефти SM (рис. 6, б).

В интервале температур от 50 до 35°C одновременно происходит формирование как больших ($R_{cp} \sim 140$ нм) или средних ($R_{cp} \sim 50$ –60 нм) агрегатов, так и частиц с более мелкими размерами ($R_{cp} \sim$ до 12 нм). При дальнейшем охлаждении (до 12°C)

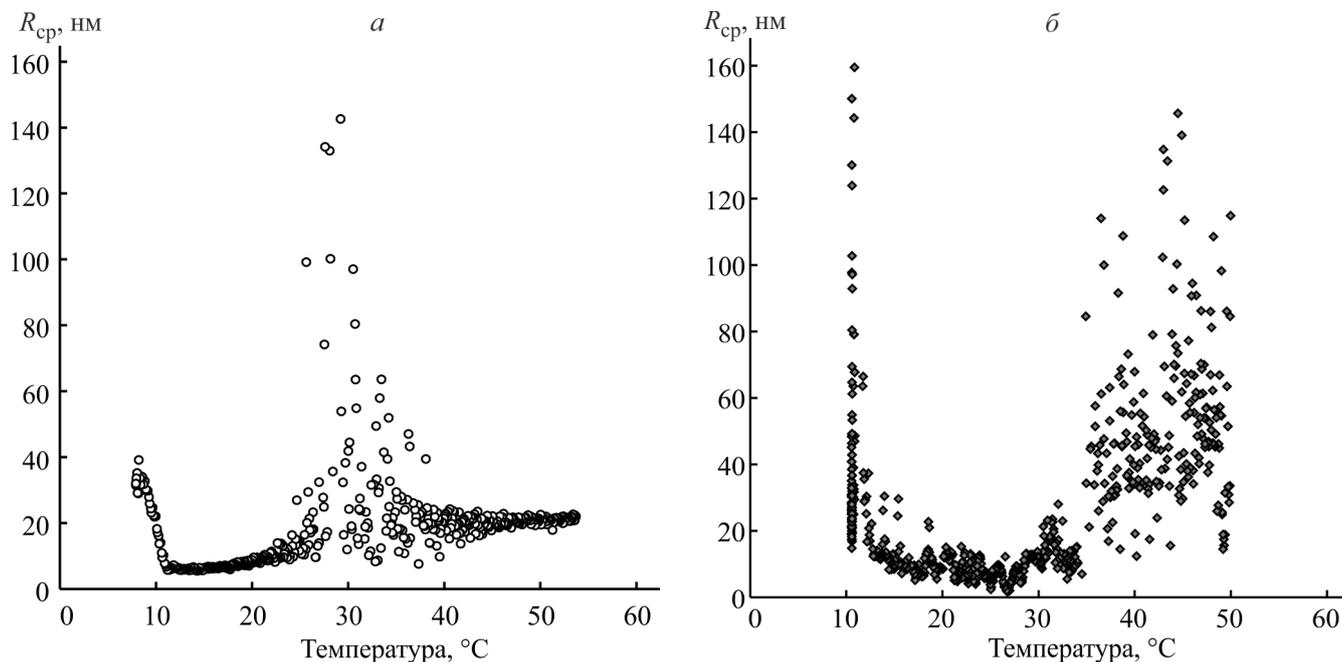


Рис. 6. Изменение среднего радиуса R_{cp} нефтяных агрегатов нефти: а) SM и б) AR при понижении температуры нефти.

в нефти происходит образование агрегатов с размерами частиц в интервале 10–20 нм, и лишь при температуре, близкой к T_3 , наблюдается резкий рост их размеров.

Известно, что термообработка высокозастывающих парафинистых нефтей приводит к формированию в молекулярной системе асфальтены–смолы термодинамически устойчивых структур. Авторы [22] утверждают, что с понижением температуры для термообработанных нефтей могут наблюдаться эффекты, связанные со структурными преобразованиями асфальтенов, которые определяются особенностями энергий взаимодействия смолистых и асфальтеновых компонентов, а не взаимодействиями с участием парафиновых углеводородов. Формирование новых коллоидных структур с участием парафинов и системы асфальтены–смолы происходит за счет образования при температурах ниже $T_{фп}$ прочной пространственной 3-D-структуры коагуляционно-кристаллизационного типа, охватывающей весь объем жидкой нефтяной фазы в зависимости от концентрации и молекулярного состава парафинов. Предварительная термообработка при T_T в диапазоне 30–50°C приводит к трансформации существующей нефтяной системы и формированию с понижением температуры новых переходных состояний нефтяных агрегатов. Вероятным механизмом такого состояния является образование более сложных асфальтеновых агрегатов в системе асфальтены–смолы.

К подобным выводам приходят авторы [13], объясняя «аномалии» реологического поведения трех казахских высокопарафинистых высокосмолистых нефтей особой ролью смолисто-асфальтеновых компонентов, которые находятся при температурах, выше $T_{фп}$ в моно- или биагрегатном состоянии. Понижение температуры ниже $T_{фп}$ приводит к формированию в таких нефтях новых крупных смолисто-асфальтеновых агрегатов, препятствующих дальнейшему структурообразованию парафинов.

Таким образом, фазовые переходы в высокопарафинистых смолистых нефтях определяются концентрацией *n*-алканов, температурой, природой среды и ПАВ, роль которых в нефти выполняют смолы и асфальтены. Особая роль при этом отводится высокомолекулярным парафиновым углеводородам ряда C_{16} – C_{55} с высокими температурами плавления. Агрегация и рост размеров нефтяных частиц при охлаждении нефти после различных режимов термообработки представляет собой кинетический неравновесный процесс с возможным периодом спонтанного роста в интервале температур 35–25°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблемы, связанные с образованием нефтяного осадка на месторождениях парафинистых нефтей, могут вызвать серьезные трудности для обеспечения безопасности добычи нефти и ее транспорта

до пунктов сбора. Для решения этих проблем необходимы лабораторные исследования, позволяющие получить представления о характеристиках добываемых нефтей при различных температурных режимах. Анализ результатов и научная интерпретация полученных данных могут быть использованы при создании программ очистки или предотвращения выпадения осадка из нефти на поверхности трубопровода.

В работе экспериментально обнаружен эффект термически индуцированной «аномалии» вязкости высокопарафинистой смолистой нефти SM с содержанием асфальтенов менее 1 мас% и высокой долей высокомолекулярных *n*-алканов. После термообработки при 40°C наблюдается значительный рост вязкостно-температурных параметров нефти и количества нефтяного осадка. Под влиянием термообработки в нефти AR происходит снижение структурно-реологических характеристик с ростом температуры, а в составе осадка увеличивается доля смолисто-асфальтеновых компонентов и твердых *n*-алканов.

Методом фотонной корреляционной спектроскопии показано, что при охлаждении нефти SM в интервале температур 35–25°C происходит спонтанный рост размеров нефтяных агрегатов в 3–5 раз. В процессе охлаждения нефти AR в интервале температур 50–35°C одновременно происходит формирование агрегатов различного размера, которые уменьшаются при дальнейшем охлаждении.

В термообработанной при 40°C нефти SM, состав которой характеризуется незначительной долей асфальтеновых компонентов и высоким содержанием высокомолекулярных *n*-алканов, процесс агрегирования парафинов будет превалировать над процессом образования системы смолы–асфальтены различного строения.

Полученные в работе результаты позволяют сформулировать практические рекомендации по выбору оптимальных температурно-временных режимов работы технологического оборудования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500049-8).

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>
Чеканцева Лилия Васильевна, ст. преподаватель
ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-9438-1311>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dimitriou C.J., McKinley G.H.* A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: A thixotropic yield stress fluid // *Soft Matter*. 2014. N 10. P. 6619–6644. <https://doi.org/10.1039/c4sm00578c>
2. *Wang S., Cheng Q., Gan Y., Li Q., Liu C., Sun W.* Effect of wax composition and shear force on wax aggregation behavior in crude oil: A molecular dynamics simulation study // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 4432. <https://doi.org/10.3390/molecules27144432>
3. *Tarcha B.A., Forte B.P.P., Soares E.J., Thompson R.L.* Critical quantities on the yielding process of waxy crude oil // *Rheologica Acta*. 2015. V. 54. № 6. P. 479–499. <https://doi.org/10.1007/s00397-15-0835-1>
4. *Ewoldt R.H., McKinley G.H.* Mapping thixo-elasto-visco-plastic behavior // *Rheologica Acta*. 2017. V. 56. P. 195–210. <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1001-8>
5. *Lin M., Li C., Yang F., Ma Y.* Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling // *Petroleum Science and Engineering*. 2011. V. 77. N 3. P. 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.04.010>
6. *Mohammadi M., Bahrami M., Torkaman M.* The Effect of Temperature on the Size and the Deposition of Asphaltene Particles // *SPE Journal*. 2023. V. 28. N 6. P. 3117–3127. <https://doi.org/10.2118/217429-PA>
7. *Visintin R.F.G., Lapasin R., Vignati E., D'Antona P., Lockhart T.P.* Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels // *Langmuir*. 2005. V. 21. N 14. P. 6240–6249. <https://doi.org/10.1021/la050705k>
8. *Hou L., Zhang J.J.* A study on creep behaviour of gelled Daqing crude oil // *Petroleum Science and Technology*. 2010. V. 28. N 7. P. 690–699. <https://doi.org/10.1080/10916460902804648>
9. *Andrade D.E.V., Cruz A.C.B., Franco A.T., Negrão C.O.R.* Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils // *Rheologica Acta*. 2015. V. 54. P. 149–157. <https://doi.org/s00397-014-0812-0>
10. *Прозорова И.В., Небогина Н.А., Юдина Н.В., Казанцев О.А.* Влияние температуры формирования эмульсий на их структурно-реологические характе-

- ристики и эффективность ингибирующей присадки // Нефтяное хозяйство. 2021. № 9. С. 100–104.
<https://doi.org/10.24887/0028-2448-2021-9-100-104>
[Prozorova I.V., Nebogina N.A., Yudina N.V., Kazantsev O.A. The influence of the formation temperature of emulsions on their structural and rheological characteristics and the effectiveness of the inhibitory additive // Oil Industry. 2021. N 9. P. 100–104. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2021-9-100-104>]
11. Kané M., Djabourov M., Volle J.L., Lechaire J.P., Frebourg G. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow // Fuel. 2003. V. 82. P. 127–135.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00222-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00222-3)
 12. Mendes R., Vinay G., Coussot P. Yield stress and minimum pressure for simulating the flow restart of a waxy crude oil pipeline // Energy&Fuel. 2016. V. 31. N 1. P. 395–407.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02576>
 13. Габсаттарова Г.А., Боранбаева Л.Е., Наурузбеков Ж.К., Блажих Е.В. Влияние термообработки на реологические параметры бузачинской нефти // Нефть и Газ. 2020. N 6. С. 109–118.
<https://doi.org/10.37878/2708-0080/2020-5.042>
[Gabsattarova G.A., Boranbayeva L.E., Nauruzbekov ZH.K., Blagikh Y.V. Effect of heat treatment on the rheological parameters of buzachi oil // NEFT' I GAZ. 2023. V. 6. N 120. P. 109–118.
<https://doi.org/10.37878/2708-0080/2020-5.042>]
 14. Evdokimov I.N., Losev A.P. Microwave treatment of crude oil emulsions: Effects of water content // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2014. V. 115. P. 24–30.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.02.006>
 15. Venkatesan R., Nagarajan N.R., Paso K., Yi Y.B., Sastry A.M., Fogler H.S. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions // Chemical Engineering Science. 2005. V. 60. N 13. P. 3587–3598.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.045>
 16. Webber R.M. Yield properties of wax crystal structures formed in lubricant mineral oils // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2001. V. 40. P. 195–203.
<https://doi.org/10.1021/ie000417d>
 17. Guo X., Pethica B.A., Huang J.S., Adamson D.H., Prud'homme R.K. Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene butene) // Energy&Fuel. 2006. V. 20. N 1. P. 250–256.
<https://doi.org/10.1021/ef050163e>
 18. Soares E.J., Thompson R.L., Machado A. Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparent yield-stress nature // Applied Rheology. 2019. V. 23. N 6. P. 62798–62809.
<https://doi.org/10.3933/AppIRheol-23-62798>
 19. Dimitriou C., McKinley G.H., Venkatesan R. Rheo-PIV analysis of the yielding and flow of model waxy crude oils // Energy&Fuels. 2011. V. 25. N 7. P. 3040–3052.
<https://doi.org/10.1021/ef2002348>
 20. Eke I.W., Otordile S.E.A., Ozioma A., Ajiyenka J. Influence of Heavy Organics Composition on Wax Properties and Flow Behavior of Waxy Crude Oils // Chemical Science International Journal. 2019. V. 27. N 2. P. 1–12.
<https://doi.org/10.9734/CSJI/2019/v27i230109>
 21. Marchesini F.H., Aliche A.A., de Souza Mendes P.R., Ziglio C.M. Rheological characterization of waxy crude oils: sample preparation // Energy&Fuel. 2012. V. 26. N 5. P. 2566–2577.
<https://doi.org/10.1021/ef201335c>
 22. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu. Thermophysical properties and phase-behaviour of asphaltene-containing petroleum fluids // Fluid Phase Equilibria. 2003. V. 212. Iss. 1–2. P. 269–278.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(03\)00267-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(03)00267-X)
 23. Лоскутова Ю.В. Дис. канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2004. 139 с.
 24. Loskutova Yu.V., Sizova N.V., Yudina N.V. Effect of wave treatment on the antioxidant activity of resins and asphaltenes of heavy high-viscosity crude oil // Petroleum Chemistry. 2024. V. 64. N 5. P. 548–556.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124040017>
 25. Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Regulation of the physicochemical properties of a composition based on petrolatum using physical processing // Solid Fuel Chemistry. 2022. N 2. P. 70–74.
<https://doi.org/10.31857/S0023117722020050>
 26. Kukhareva E.V., Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Magnetic field effect on the structural and rheological characteristics of resinous oils and their emulsions // Chemistry for Sustainable Development. 2023. V. 31. N 1. P. 108–114.
<https://doi.org/10.15372/CSD2023445>
 27. Guo L., Xu X., Lei Y., Wang L., Yu P., Xu Q. Study on the viscoelastic-thixotropic characteristics of waxy crude oil based on stress loading // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2022. V. 208. P. 109159.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109159>
 28. Loskutova Yu.V., Yudina N.V., Daneker V.A. The influence of low-frequency acoustic field and polymer additive on the structural and mechanical parameters of oil // Izvestia VUZov. Series «Chemistry and Chemical Technolog». 2019. V. 62. N 1. P. 70–77. (In Russ.)
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5766>
[Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В., Данекер В.А. Влияние низкочастотного акустического поля и полимерной присадки на структурно-механические параметры нефти // Известия вузов. Серия «Химия и Химическая технология». 2019. 62. № 1. С. 70–77.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5766>]
 29. Yudina N., Loskutova Yu., Prozorova I. Formation of asphalt-resin-paraffin deposits in crude oils of western siberia // Petroleum Chemistry. 2023. V. 63. N 1. P. 103–110.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123020135>