

Казанский Федеральный Университет
Кафедра Технологии нефти, газа и углеродных материалов
Kazan Federal University,
Department Technologies of oil, gas and carbon materials
Исследование влияние ультразвуковой обработки на физико-
химические свойства нефти и нефтепродуктов
Study of the influence of ultrasonic treatment on the physical and chemical
properties of oil and oil products

Валиева Екатерина Андреевна, Valieva Ekaterina Andreevna ^a

Зайнулина Вилена Эдуардовна, Zainulina Vilena Eduardovna ^a

Валиев Динар Зиннурович, Valiev Dinar Zinnurovich ^b

магистрант группы 03-118 ^a

старший преподаватель ^b

Казань, Россия

E-mail: katena.valieva.99@mail.ru ^a, vilena17061999@mail.ru ^a

valievdz@bk.ru ^b

Аннотация: Исследовано влияние ультразвуковой обработки на вязкостно-температурные свойства нефти и нефтепродуктов. Объектом исследования является индустриальное масло марки И20а. Целью работы являлось изучение влияния ультразвукового поля на физико-химические свойства и на групповой состав углеводородов. Основная задача заключалась в установлении закономерности изменения свойств и состава углеводородов после акустического воздействия. Эффективность ультразвуковой обработки зависит от группового состава и времени обработки. Ультразвуковая обработка малопарафинистых нефтей с высоким содержанием смол и асфальтенов приводит к существенному снижению вязкости и температуры застывания, а эффективность ультразвуковой обработки возрастает с увеличением времени обработки. При относительно малых временах воздействия вязкость масла снижается в среднем на 19%, а при низких температурах снижение вязкости значительно выше. Увеличение

времени ультразвуковой обработки приводит к отрицательному результату – повышается вязкость масла. Кроме того, повторные измерения масла, обработанного ультразвуком, через длительное время показывают, что вязкость масла становится еще выше.

Ключевые слова: ультразвук, ультразвуковая обработка, нефть, нефтяная дисперсная система, асфальтены, парафины, напряжение сдвига, скорость сдвига, динамическая вязкость, эффективная вязкость, температура застывания, ассоциаты.

Введение (Introduction)

В настоящее время, оценивая перспективы нефтедобычи в мире, можно констатировать, что эпоха дешевой и легко добываемой нефти подошла к концу. При этом мировые ресурсы тяжелой и вязкой нефти оцениваются в 700 млрд т, что сопоставимо с мировыми запасами обычной нефти. При достижении критической концентрации смолисто-асфальтовых компонентов в нефти происходит резкое изменение реологических свойств и в значительной степени начинают проявляться структурно-механические свойства, что объясняется межмолекулярными взаимодействиями смолисто-асфальтовых компонентов со всеми молекулами дисперсионная среда. Механизмы структурообразования нефтяных систем под действием внешних факторов и взаимосвязь между структурообразованием и реологическими свойствами активно обсуждаются. Обосновывается прямая связь между условиями образования и разрушения надмолекулярных структур (ассоциатов, мицелл и др.) в нефтяных дисперсных системах и поведением смолисто-асфальтовых компонентов в процессах подготовки, транспортировки и переработки вязкостные масла.

Для преодоления трудностей, возникающих при добыче и транспортировке проблемных нефтей, применяются различные методы воздействия, в том числе термические, механические, химические, физические и акустические. Эффективным методом интенсификации химических процессов в жидкостях является кавитационная обработка.

Предобработка сырой нефти в ультразвуковом и электрическом полях с целью обессоливания и обезвоживания более эффективна для агломерации частиц воды по сравнению с обработкой только в электрическом поле. В работе экспериментально доказана возможность снижения вязкости индустриального масла за счет использования энергии ультразвука, вырабатываемой в длинных каналах малого диаметра. Изучение влияния ультразвуковых волн разной частоты и мощности на изменение вязкости показало, что во всех экспериментах вязкость уменьшалась. В работе были исследованы изменения реологических характеристик различных образцов сырой нефти после ультразвукового облучения при разных режимах работы и разных скоростях сдвига. Установлено, что после ультразвуковой обработки течение нефти носит псевдопластический характер и происходит разложение высокомолекулярных компонентов через определенный интервал времени обработки.

Парафинистые и высокопарафинистые нефтяные системы теряют текучесть уже при положительных температурах в результате кристаллизации парафиновых углеводородов.

Для преодоления проблем, возникающих при добыче и транспортировке парафинистых нефтей, существуют специальные методы воздействия:

- тепловые,
- механические,
- физические,
- химические.

В настоящее время довольно широко исследуется возможность применения ультразвуковой обработки для нужд нефтяной отрасли. Благодаря воздействию ультразвуковых колебаний при добыче нефти достигаются следующие эффекты:

- увеличение проницаемости призабойной зоны пластов;
- депарафинизация;

- акустическая дегазация;
- снижение вязкости нефти в ультразвуковом поле;
- вовлечение в разработку низкопроницаемых и закольматированных пропластиков.

Основные физико-химические и химические эффекты, которые возникают в жидкости под действием акустических полей, связывают с кавитацией [1,5,7].

Характерной особенностью ультразвуковой кавитации является локальное концентрирование относительно невысокой средней энергии акустического поля в очень малых объемах, что приводит к созданию исключительно высоких плотностей энергии.

Исследования показали, что в ультразвуковом поле значительно увеличиваются скорости реакций не только в водных, но и в органических средах, повышается их селективность (пиролиз углеводородов, окисление альдегидов и спиртов, реакции алкилгалогенидов, алкилирование и т.д.) [3].

В работе [2] на примере декана установлено, что ультразвуковое воздействие приводит к разрыву молекулярных связей с последующей рекомбинацией разнообразных радикалов. Хроматографический анализ показал наличие в газовой фазе новых продуктов, причем водород представлен максимально.

Акустические воздействия на дисперсные системы приводят к структурным превращениям компонентов дисперсной фазы, изменению размеров ассоциатов, степени дисперсности и широко используются для подготовки нефтей к транспортировке и переработке.

Ультразвуковая обработка (УЗО) нефтей и нефтяных фракций позволяет эффективно влиять на их реологические свойства и фракционный состав [1].

В настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на изучение влияния ультразвукового воздействия на

вязкостно-температурные свойства нефтей. Результаты этих воздействий неоднозначны и не всегда объяснимы в связи со сложностью объекта.

Материалы и методы исследования (Materials and Methods)

В ходе работы были использованы термостат ЛТН-3, дистиллированная вода, термометр типа ТЛ-4 (диапазон от 0 до 50), секундомер и вискозиметр типа ВПЖ-4 (Пинкевича).

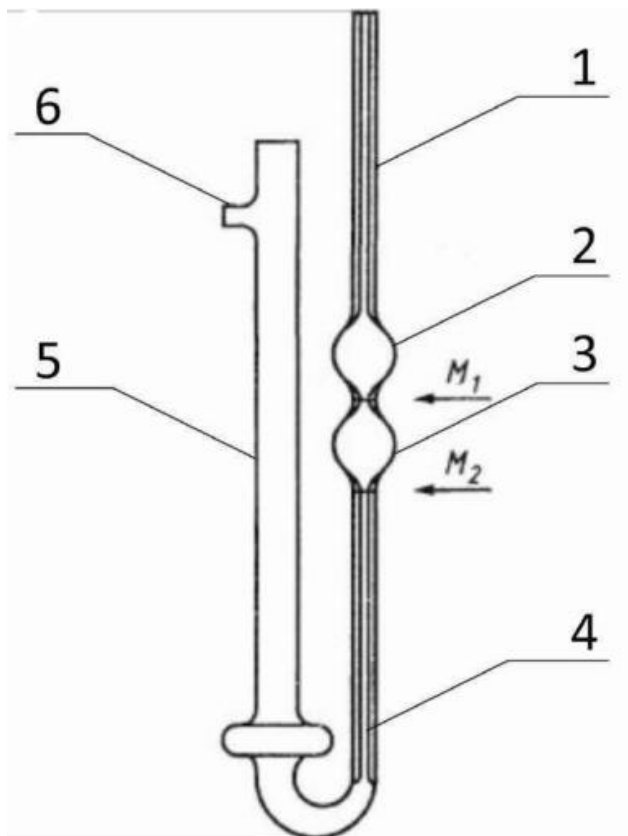


Рисунок 1 - Вискозиметр ВПЖ-4 (1, 4 – стеклянные трубки; 2, 3 – расширительные емкости; 5 – колено; 6 – отводная трубка)

Подготовка термостата и вискозиметров к анализу:

Термостат.

- 1) Нагреваем баню в термостате ($40^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$)
- 2) Подбираем вискозиметр (для определения используем два вискозиметра)
- 3) Время истечения нефтепродукта не менее 200 секунд;

Метод подбора вискозиметра.

Предполагаемую вязкость индустриального масла делим на постоянную вискозиметра; (постоянная вискозиметра 0,1001)

Подготовка вискозиметра.

Вискозиметр периодически промывают очищающим растворителем несколько часов, чтобы удалить остаточные следы органических отложений, затем тщательно ополаскивают водой, осушающим растворителем и сушат отфильтрованным сухим воздухом или под вакуумом. Отложения неорганических веществ удаляют соляной кислотой перед промывкой хромовой смесью, особенно если предполагается присутствие солей бария.



Рисунок 2. Ультразвуковой процессор UP200H

Подготовка пробы.

Пробу тщательно перемешать (если присутствует вода – обезвоживаем);

Пробу индустриального масла профильтровываем (через стальное сито)

Если в образце содержатся твердые частицы, то при загрузке его фильтруют через сито с размером отверстий 75 мкм, стеклянный или бумажный фильтр. При наличии в масле воды его сушат безводным сульфатом натрия или прокаленной крупнокристаллической поваренной солью, или прокаленным хлористым кальцием и фильтруют через бумажный фильтр. Вязкие продукты допускается перед фильтрованием подогреть от 50 до 100 °С;

Проведение анализа.

- 1) Набираем пробу в вискозиметр, заполняя оба расширения
- 2) Вискозиметр устанавливаем в термостат и выдерживаем 30 минут при температуре испытания

Наполненный вискозиметр выдерживают в бане до тех пор, пока он не прогреется до температуры испытания. Если одна баня используется для нескольких вискозиметров, нельзя погружать или вынимать вискозиметры из бани, пока хотя бы один вискозиметр находится в рабочем состоянии;

- 3) Используя подсос или давление, устанавливаем высоту столбика в капилляре до уровня выше первой временной метки \approx на 7мм. Засекаем время истечения пробы нефтепродукта в вискозиметре от верхней до нижней метки

При свободном истечении образца определяют с точностью до 0,1 секунды время, необходимое для перемещения мениска от первой до второй метки;

- 4) Повторяем определение, для получения второго значения и записывают результат;

- 5) Записываем данные секундомера;

- 6) Находим определяемость между двумя результатами времени истечения

Если два измерения согласуются с установленной величиной определяемости, то рассчитывают среднее арифметическое значение двух измерений времени истечения. Если же два измерения не согласуются, следует повторить определение после тщательной очистки и сушки вискозиметра и фильтрации образца;

- 7) Рассчитываем кинематическую вязкость.

- 8) Вискозиметры моем, сушим

Между последовательными определениями вискозиметр тщательно промывают несколько раз растворителем, затем промывают полностью испаряющимся растворителем. Сушат вискозиметр, пропуская слабую струю

сухого отфильтрованного воздуха в течение 2 мин или до полного удаления следов растворителя;

9) Повторяем определение с пункта 1 по 7.

Результаты (Results)

Результаты определения кинематической вязкости при 40 °С (наименование нефтепродукта – масло промышленное) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты кинематической вязкости промышленного масла при 40 °С

Фактические данные	
До обработки ультразвуком	После обработки ультразвуком
Определение кинематической вязкости (V)	Определение кинематической вязкости (V)
$t_{11} = 422$ сек.	$t_{11} = 412,8$ сек.
$t_{12} = 421,6$ сек	$t_{12} = 412,4$ сек
$d_1 = (422 + 421,6) / 2 * 0,0013 = 0,96 \geq 0,4$	$d_1 = (412,8 + 412,4) / 2 * 0,0013 = 0,54 \geq 0,4$
$t_1 = (422 + 421,6) / 2 = 421,8$ сек	$t_1 = (412,8 + 412,4) / 2 = 412,6$ сек
$v_1 = 421,8 * 0,1001 = 42,22$ мм ² /с	$v_1 = 412,6 * 0,1001 = 41,30$ мм ² /с

Дискуссия (Discussion)

Применение ультразвуковой обработки разрывает высокомолекулярные молекулы как линейного строения, так и углеводороды, имеющие длинные боковые цепи. В результате в такой системе образуются свободные радикалы с различными молекулярными массами и строениями. Стоит отметить, что ультразвуковая обработка промышленных масел по мере их утяжеления менее эффективна.

Экспериментально доказана возможность снижения вязкости промышленного масла за счет использования энергии ультразвука, вырабатываемой в длинных каналах малого диаметра. Изучение влияния ультразвуковых волн разной частоты и мощности на изменение вязкости

показало, что во всех экспериментах вязкость уменьшалась. В работе были исследованы изменения реологических характеристик различных образцов сырой нефти после ультразвукового облучения при разных режимах работы и разных скоростях сдвига. Установлено, что после ультразвуковой обработки течение нефти носит псевдопластический характер и происходит разложение высокомолекулярных компонентов через определенный интервал времени обработки [4,7,8,9].

Заключение (Conclusions)

На основе приведенных исследований был сделан вывод, что обработка индустриального масла марки И20а, ультразвуком интенсивностью 24 кГц в течение 1 минуты, позволяет изменить качественные показатели, увеличивает содержание сухих веществ и коэффициент кинематической вязкости. Анализ работ показал, что ультразвуковая обработка оказывает существенное влияние на дисперсное строение нефтепродуктов. В случае повышенного содержания смол наблюдается эффективное долговременное снижение вязкости за счет разрушения структуры асфальтенового ядра дисперсной фазы. Доказано, что ультразвуковая обработка приводит к возрастанию структурной вязкости в несколько раз. Также ультразвук оказывает существенное влияние на реологию нефтей. Установлено, что комплексное воздействие ультразвуковых колебаний приводит к более значительному уменьшению динамической вязкости. Оценку механической стабильности загущенных масел проводят при воздействии ультразвука по ГОСТ 6794 и ASTM D 2603. Так же обработка УЗО улучшает текучесть, смазочную способность, снижается температура застывания масла. Ультразвуковая обработка растворов ПИБ (полиизобутен; полиизобутилен) в индустриальном масле И-20А приводит к значительному снижению динамической вязкости загущенного масла.

Список литературы (References):

1. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостнотемпературных характеристик / Г. И. Волкова, И. В. Прозорова, Р. В. Ануфриев и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012.– С.3–6.
2. Ануфриев Р. В., Волкова Г. И., Юдина Н. В. Влияние ультразвука на состав и свойства парафинистой высокосмолистой нефти Нефтехимия. – 2016.– С. 454–460.
3. Павлов М. В. Экспериментальные исследования по применению ультразвука для разрушения АСПО при трубопроводном транспорте нефти Трубопроводный транспорт – 2016 : матер. XI Междунар. учеб.- науч.-практ. конф. – Уфа, 2016. С. 191–193.
4. Нелюбов Д. В., Семихина Л. П., Федорец А. А. Исследование реологических и низкотемпературных свойств модельных растворов твердых компонентов нефти Вестник ТюмГУ. – 2015.– С. 38–49.
5. Муравьев И. М. О некоторых методах борьбы с отложениями парафина в трубах Разработка и эксплуатация месторождений нефти и газа / И. М. Муравьев. – М., 1964. Вып. 48.
6. Крапивский Е. И., Некучаев В. О., Козачок М. В. О возможности изменения реологических показателей транспортируемой высоковязкой нефтей с помощью физических полей. Материалы всероссийской конференции «Проблемы разработки и эксплуатации месторождений высоковязких нефтей и битумов» УГТУ (г. Ухта). 2009. — с. 194-196.
7. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве В. Н. Хмелев, Г. В. Леонов, Р. В. Барсуков и др. Барнаул: АлтГТУ, 2007. – 400 с.
8. Промтов М. А., Авсеев А. С. Импульсные технологии переработки нефти и нефтепродуктов Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – С. 22–24.

9. Солодова Н. Л., Фахрутдинов Р. З., Ганиева Т. Ф. Волновые технологии в нефтедобыче и нефтепереработке. – К.: Уч. пособие. - 2012. - 81 с.