

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ И ПРИРОДЫ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ОСАДКОВ НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА

© 2022 г. А. В. Морозова^{1,*}, Г. И. Волкова¹

¹ Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, 634055 Россия

*E-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2020 г.

После доработки 2 августа 2021 г.

Принята к публикации 23 марта 2022 г.

Исследовано влияние ультразвуковой обработки (УЗО) и природы нефтяных смол на состав и свойства осадков, выделенных из 6 мас. %-ного раствора нефтяного парафина в *n*-декане. Установлено, что введение бензолных и спиртобензолных смол в обработанный ультразвуком раствор нефтяного парафина в *n*-декане способствует снижению количества осадка, повышению температур помутнения и застывания осадка, а также существенно влияет на структуру кристаллизующегося нефтяного парафина. Показано, что в процесс осадкообразования более активно вовлекаются бензолные смолы, содержащие меньше ароматических структур, но с более длинными и разветвленными алифатическими заместителями. В их присутствии формируются дендритные кристаллы с высокой седиментационной устойчивостью. Количество спиртобензолных смол в составе осадка меньше, чем бензолных. В осадке присутствуют спиртобензолные смолы, характеризующиеся более длинными алифатическими заместителями и большим содержанием полярных структурных фрагментов, чем исходные. После обработки исследуемой системы смолами или комплексного воздействия парафиновые фракции осадков обогащаются *n*-алканами фракции C₂₉H₆₀–C₃₈H₇₈.

Ключевые слова: нефтяной парафин, ультразвуковая обработка, *n*-алканы, бензолные смолы, спиртобензолные смолы, парафиновая фракция осадка

DOI: 10.31857/S0028242122020058, **EDN:** EREWVC

Запасы парафинистых и высокопарафинистых нефтей сосредоточены, в основном, в России, Казахстане и Китае, причем доля российской нефти составляет более 60% [1, 2]. Согласно одной из классификаций по содержанию парафиновых углеводородов (УВ), парафинистыми считаются нефти с содержанием *n*-алканов 1.5–6 мас. %, а нефти, содержащие более 6 мас. %, относят к высокопарафинистым [2]. Высокое содержание парафиновых УВ, особенно высокомолекулярных, изменяет коллоидную структуру нефти, что приводит к существенному увеличению ее вязкости при низких температурах, повышению температуры застывания и образованию отложений на поверхности нефтепромыслового и транспортного оборудования,

а также накоплению осадков в нефтехранилищах. В условиях Сибири и Крайнего Севера парафинистая нефть часто становится трудноизвлекаемой.

Один из способов, который может быть использован при добыче и транспортировке трудноизвлекаемой нефти, – ультразвуковое воздействие [3–5]. Ранее было показано [6], что УЗО смолистых парафинистых нефтей способствует снижению вязкости и температуры застывания, причем такая обработка имеет пролонгированный характер. С другой стороны, ультразвуковое воздействие на высокопарафинистые дисперсные системы, независимо от содержания в них смол и асфальтенов, приводит к ухудшению их структурно-механических параметров: повышается температура застывания, увели-

чивается вязкость и количество парафиновых отложений [7].

Низкотемпературные свойства нефтей и нефтепродуктов определяются общим содержанием *n*-алканов и их распределением по длине углеродной цепи [8]. Исследование содержания и состава парафиновых УВ позволит прогнозировать поведение нефти в экстремальных условиях и предложить оптимальные способы воздействия на нее для улучшения вязкостно-температурных характеристик. В работе [9] исследовано влияния УЗО (частота 22 кГц, мощность 700 Вт) на размеры кристаллов, образующихся при понижении температуры дизельного топлива. В результате ультразвукового воздействия крупные кристаллы парафинов разрушаются до размеров зародышей, однако с течением времени может происходить рекристаллизация мелких кристаллов в более крупные. Диспергирующее действие УЗО объясняют явлением кавитации. Авторы работ [10, 11] полагают, что под действием кавитации тяжелые молекулы парафина расщепляются на легкие углеводородные вещества. Однако на сегодняшний день нет адекватных экспериментальных доказательств данной гипотезы ультразвукового воздействия на химический состав нефти, а незначительное увеличение содержания парафиновых УВ после него может быть объяснено перераспределением компонентов сложной системы между дисперсной фазой и дисперсионной средой, в частности, выходом из состава сложных структурных единиц окклюдированных УВ.

Исследование влияния УЗО на низкотемпературные свойства сложной дисперсной системы можно упростить, если хотя бы часть параметров будет постоянной. В работах [11, 12] в качестве исходных высокопарафинистых систем использовали растворы нефтяного парафина в углеводородных растворителях. Групповой состав дисперсной системы изменяли введением нефтяных смол. Показано, что отрицательные последствия УЗО высокопарафинистых систем нивелируются в присутствии нефтяных смол [13]. Даже малая добавка нефтяных смол в раствор нефтяного парафина, предварительно обработанный ультразвуком, приводит к улучшению вязкостно-температурных характеристик и энергетических параметров дисперсной системы по сравнению с исходным раствором. Смолы могут выступать в роли природных депрессоров вязкости

и температуры застывания, а также ингибиторов процесса осадкообразования [14, 15]. Механизм депрессорного и ингибирующего действия нефтяных смол описан в классических работах Н.И. Черножукова и В.П. Тророва [16, 17]. Молекулы смол, содержащие длинные алкильные заместители, способны образовывать с парафинами совместные кристаллы. При этом полициклическая полярная часть молекул смол оказывается направленной наружу и на поверхности возникает энергетический барьер, затрудняющий дальнейший рост кристаллов. В таком случае образуются относительно мелкие кристаллы неправильной формы [16]. Молекулы смол, не содержащие длинных алкильных цепей, не могут внедряться в кристаллы парафинов и образовывать смешанные кристаллы. Однако они обладают определенной поверхностной активностью, благодаря которой адсорбируются на поверхности кристаллов твердых УВ [17]. Подобный эффект наблюдается при добавлении синтетических присадок для снижения вязкости или ингибирования процессов отложения парафина. Неполярные ветвления молекул депрессоров и ингибиторов образуют центры зародышеобразования или совместно кристаллизуются с парафинами, а полярные части могут ограничивать размер кристаллов парафинов, изменять форму и ингибировать образование крупных кристаллов парафина [18]. В то же время в работе [19] показано, что нефтяные смолы различной природы могут или способствовать интенсивной агрегации парафиновых углеводородов, или не влиять на процесс выделения твердой фазы.

Цель данной работы – исследование структуры и состава осадков, выделенных из 6 мас. %-ного раствора нефтяного парафина в *n*-декане, после ультразвуковой обработки, добавки бензольных и спиртобензольных смол, а также совместного воздействия этих факторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для проведения исследований использованы следующие реактивы: нефтяной парафин (фирма «НАФАТА», Россия), *n*-декан (АО «ЭКОС-1», Россия), *n*-гексан (АО «ЭКОС-1», Россия), бензол (АО «ЭКОС-1», Россия), этанол

(Vekton JSC, Russia) и силикагель АСА (0.25–0.50 mm) (Hong Kong Chemical Corporation, Hong Kong).

Объекты

Исходный модельный раствор, имитирующий высокопарафинистую нефтяную систему, готовили с использованием нефтяного парафина концентрацией 6 мас. % в *n*-декане. Согласно данным газовой хроматографии используемый нефтяной парафин (НП) представлен *n*-алканами ряда C₁₆–C₃₇ с максимумом распределения, приходящимся на C₂₇H₅₆.

В 6 мас. %-ный раствор нефтяного парафина в *n*-декане (НП-д) вносили бензольные (БС) или спиртобензольные (СБС) смолы в виде раствора в хлороформе (1:2). Ранее [20], было показано, что добавка 0.3 мас. % силикагелевых смол приводит к существенному снижению вязкости, температур застывания, помутнения и золь-гель перехода в растворе 6 мас. % НП-д, поэтому БС и СБС вносили в исходный раствор в таком же количестве.

Вторая серия экспериментов заключалась в обработке раствора НП-д ультразвуком в течение 10 мин и последующем внесении 0.3 мас. % смол в раствор НП-д. БС и СБС выделяли из нефти Усинского месторождения по стандартным методикам [21].

Методы

Обработку раствора НП-д проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора УЗДН-2Т. Установка содержит магнитострикционный преобразователь (рабочая частота 22 кГц) и стержневой волновод с диаметром рабочего торца инструмента 1.72 см. КПД преобразователей такого типа составляет 30–40% [22]. Оценку величины акустической мощности колебаний, поглощаемых средой, проводили калориметрическим методом [23]. В качестве среды использовали дистиллированную воду. Мощность УЗО составляла 42 Вт. Обработку осуществляли в технологической камере объемом 0.1 дм³, поэтому акустическая мощность для реализации исследуемых процессов составила не менее 420 Вт/дм³. Интенсивность ультразвука при радиусе торца преобразователя 0.86 см равна 18 Вт/см². Время обработки 0.1 дм³ исследуемых

растворов составляло 10 мин при температуре окружающей среды 20°C.

Процесс осадкообразования исследовали с использованием установки, работающей по принципу «холодного стержня» при следующих условиях: температура стержня 8°C, температура образца 30°C, время эксперимента 1 ч, навеска образца 40 г. Массу осадка, образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически и полученные значения пересчитывали на 100 г раствора. Ингибирующую способность смол (*I*, %) рассчитывали по формуле:

$$I = \frac{m_0 - m_c}{m_0} \times 100,$$

где m_0 – масса осадка из исходного раствора, m_c – масса осадка из раствора со смолами или после комплексной обработки (УЗО + смолы).

Полученные осадки адсорбировали на силикагеле и помещали в экстрактор Сокслета. Для выделения фракции насыщенных УВ (парафиновая фракция) использовали *n*-гексан, ароматических соединений – смесь 95:5 = гексан:бензол, об. %. Далее десорбировали с силикагеля бензольные (растворитель бензол) или спиртобензольные (растворитель 50:50 = бензол:этанол, об. %) смолы. Смеси вещество-растворитель фильтровали для удаления частиц силикагеля и упаривали на роторном испарителе.

Затем парафиновую фракцию и смолы помещали в вакуумную печь до полного высыхания (60°C, 48 ч). БС и СБС, выделенные из осадков, полученных после добавки к раствору НП-д только нефтяных смол, обозначим БС-1 и СБС-1 соответственно; нефтяные смолы, выделенные из осадков после комплексного воздействия на раствор НП-д, – БС-2 и СБС-2.

Парафиновую фракцию осадков (ПФО) и нефтяные смолы исследовали с использованием метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 400–4000 см⁻¹. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation. Для определения относительного содержания структурных фрагментов ПФО использовали следующие характеристические полосы поглощения (п. п.): 1730 см⁻¹ – С=О-группы

Таблица 1. Влияние способа обработки на массу осадков и их групповой состав

Образец	Масса осадка, г/100 г	I, %	Содержание, мас. %		
			парафиновая фракция	ароматические соединения	нефтяные смолы
Исходный	14.0	–	100.00	отс.	отс.
+УЗО	15.2	–9	100.00	отс.	отс.
+БС	8.6	38	99.30	след.	0.70
+УЗО + БС	3.6	74	98.90	след.	1.10
+СБС	10.5	25	99.40	отс.	0.60
+УЗО + СБС	8.8	37	99.55	отс.	0.45

в сложных эфирах, 1650 см^{-1} – С=О-группы в амидах, 1600 см^{-1} – С=C-связи ароматического кольца, 1465 см^{-1} – алифатические С–Н-связи, 1380 см^{-1} – СН₃-группы, 1030 см^{-1} – S=O-группы, 720 см^{-1} – (СН₂)_n-группы в алифатических структурах с $n > 4$. Относительное содержание структурного фрагмента оценивали по спектральному коэффициенту, рассчитанному из отношения интегральной оптической плотности, соответствующей характеристической п. п., к интегральной оптической плотности п. п. 1465 см^{-1} , использованной как внутренний стандарт.

ПФО растворяли в толуоле и определяли индивидуальный состав насыщенных УВ с использованием высокотемпературного газового хроматографа «Хромос 1000» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой НТ-5 (фаза – 100% полидиметилсилоксан) длиной 15 м с внутренним диаметром 0.25 мм. В качестве газа-носителя использовали гелий. Хроматограммы получали в режиме линейного программирования температуры от 80 до 390°C со скоростью нагрева 15°C/мин. Конечную температуру поддерживали постоянной в течение 30 мин.

Исследование микроструктуры осадков НП проводили с использованием метода оптической микроскопии в проходящем свете на микроскопе АХЮ LAB.A1 Carl Zeiss. Микрофотографии обрабатывали с помощью программ Zen и Axio Vision от Zeiss. Температуру помутнения расплавленных осадков определяли на приборе ИНПН «Кристалл» марки SX-900K (Россия), который фиксирует изменение оптической плотности раствора при программируемом понижении температуры с заданной скоростью. В ходе анализа пробу охлаждают до тех

пор, пока кристаллы парафинов не сформируются и не регистрируются системой оптического мониторинга. Температуру застывания растворов фиксировали с использованием прибора этой же серии SX-800.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Количество и состав осадков

Степень воздействия ультразвука и нефтяных смол на исследуемую высокопарафинистую систему оценивали по количеству осадков, выделившихся на «холодном стержне» (табл. 1). Видно, что УЗО раствора стимулирует процесс осадкообразования, способствуя тем самым увеличению количества осадка. Нефтяные смолы, введенные в раствор НП-д, существенно повышают седиментационную устойчивость нефтеподобной системы, причем БС в большей степени, чем СБС. Введение нефтяных смол в предварительно обработанный ультразвуком раствор способствует дополнительному снижению массы осадка в 2.2 и 1.2 раза для БС и СБС соответственно. Максимальная степень ингибирования (I) осадкообразования (74%) достигнута после комплексного воздействия ультразвука и БС (табл. 1).

Содержание парафинов и нефтяных смол, вовлеченных в отложения, также представлено в табл. 1. Основная фракция в составе осадков – парафиновая; ароматические соединения либо отсутствуют, либо содержатся в следовых количествах. В осадках, полученных после добавления к раствору НП-д нефтяных смол и комплексной обработки, содержание смол составляет 0.45–1.10 мас. %.

Таблица 2. Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах смол

Смолы	Положение полосы поглощения, см ⁻¹						
	720+1380/1600 ^a	1730	1650	1600	1380	1030	725
	нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см ⁻¹ , отн. ед.						
БС	2.214	0.217	0.182	0.328	0.597	0.224	0.131
БС-1	2.557	0.481	0.254	0.321	0.607	0.299	0.231
БС-2	2.669	0.460	0.209	0.309	0.642	0.294	0.191
СБС	2.383	0.415	0.302	0.279	0.631	0.420	0.136
СБС-1	2.068	0.730	0.389	0.354	0.679	0.537	0.164
СБС-2	1.843	0.663	0.460	0.482	0.733	0.750	0.155

^a Степень алифатичности.

Таблица 3. Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах парафиновой фракции осадков

Образец	Положение полосы поглощения, см ⁻¹	
	720	1380
	нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см ⁻¹ , отн. ед.	
Исходный осадок	0.307	0.438
+УЗО	0.298	0.434
+БС	0.663	0.214
+УЗО + БС	0.740	0.158
+СБС	0.445	0.307
+УЗО + СБС	0.771	0.237

Структурно-групповой состав компонентов (парафиновая фракция и смолы), выделенных из осадков, исследован методом ИК-спектроскопии. БС-1 и БС-2 в составе осадков характеризуются более высокой степенью алифатичности, бóльшим содержанием (СН₂)_n-групп с $n > 4$, но меньшей степенью разветвленности, ароматичности и количеством гетероатомов по сравнению с СБС-1 и СБС-2 (табл. 2). Структурно-групповой состав бензольных смол (БС-1 и БС-2), выделенных из различных осадков, также различается. Бензольные смолы, вовлекаемые в процесс осадкообразования после комплексного воздействия (БС-2), характеризуются более высокой степенью алифатичности и разветвленности, содержанием (СН₂)_n-групп и меньшим числом гетероатомных групп по сравнению с БС-1.

Различия в структурно-групповом составе спиртобензольных смол более выражены, чем в бензольных. Значение степени алифатичности, содержание (СН₂)_n-групп с $n > 4$ в СБС-2 ниже, а степени ароматичности и разветвленности выше, чем в

СБС-1. Содержание S=O- и C=O-групп в сложных эфирах в СБС-2 ниже, чем в СБС-1, а в амидах, наоборот, выше.

По сравнению с исходными смолами (БС, СБС) степень алифатичности в БС-1 и БС-2 растет, а в СБС-1 и СБС-2 снижается, содержание ароматических структур изменяется антибатно. Спектральные коэффициенты, отражающие наличие гетероатомных структур, содержание (СН₂)_n-групп и степень разветвленности, увеличиваются для всех образцов (БС-1, БС-2, СБС-1, СБС-2) по сравнению с исходными нефтяными смолами. Различные тенденции в изменении состава нефтяных смол, выделенных из осадков, могут свидетельствовать о разном механизме действия бензольных и спиртобензольных смол.

Согласно данным ИК-спектроскопии (табл. 3) ПФО, полученные из исходного раствора и раствора после УЗО, характеризуются практически одинаковым содержанием парафиновых структур с длиной метиленовых цепочек больше 4. Смолы,

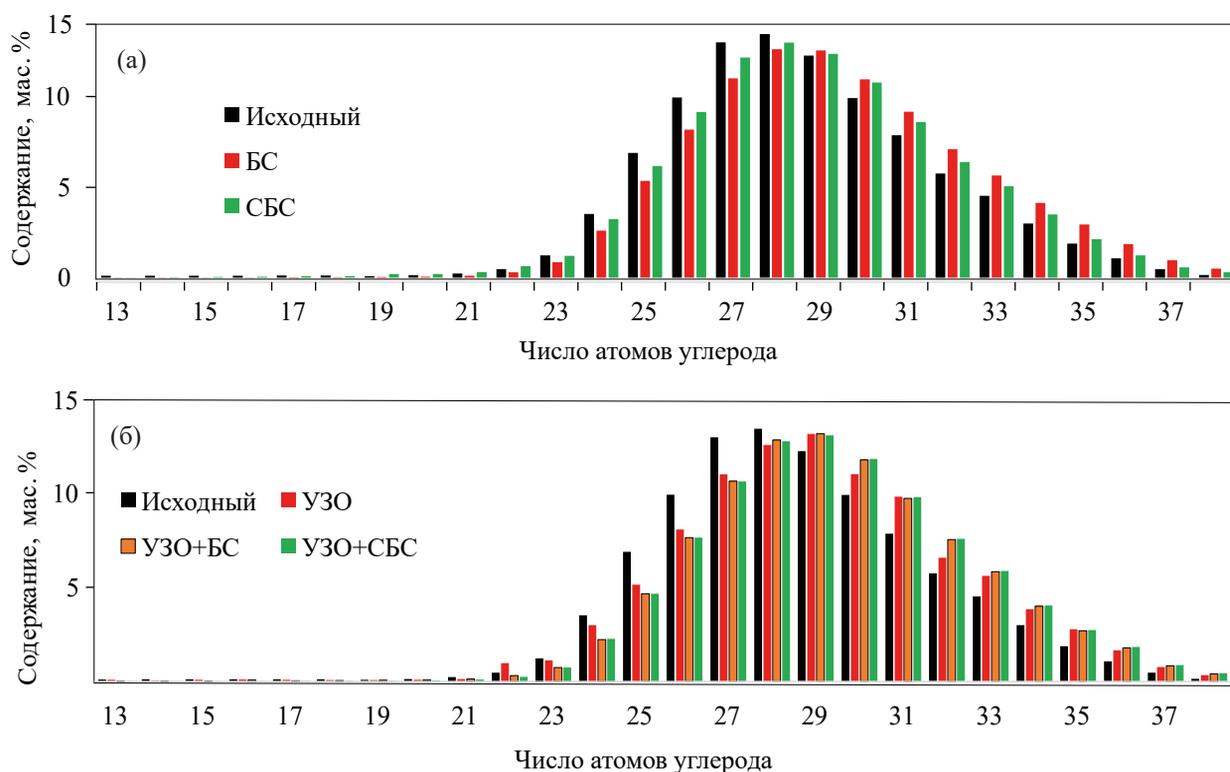


Рис. 1. Влияние условий обработки на молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в составе парафиновой фракции осадков нефтяного парафина: а – исходный осадок, +BS, +SBS; б – исходный осадок, +УЗО, +УЗО + BS, +УЗО + SBS.

добавленные в исходный раствор, приводят к изменению соотношения *n*-алканы : изоалканы – более, чем в 2 раза увеличивается содержание *n*-алканов, особенно в присутствии BS, а изоалканов – уменьшается. Такая же тенденция прослеживается после комплексной обработки раствора – содержание парафиновых структур еще в большей степени увеличивается, а разветвленных – снижается, что связано со стерическими затруднениями при кристаллизации последних.

Индивидуальный состав *n*-алканов ПФО, выделенных из осадков, исследован методом газовой хроматографии. В образцах обнаружено присутствие *n*-алканов состава C₁₃–C₃₈, характер их распределения мономодальный (рис. 1а и рис. 1б). Обработка растворов НП-д не влияет на характер молекулярно-массового распределения (ММР) *n*-алканов, однако после УЗО и комплексного воздействия на хроматограммах ПФО наблюдается смещение максимума ММР *n*-алканов на C₂₉H₆₀, а

также увеличение доли высокомолекулярных *n*-парафинов (C₂₉–C₃₈) по сравнению с исходным образцом (рис. 1б, табл. 4).

Снижение содержания *n*-алканов C₁₃–C₂₈ в ПФО и концентрирование высокомолекулярной фракции C₂₉–C₃₈ в большей степени проявляется в присутствии BS, чем после введения в исходный раствор SBS, которые, вероятно, способны удерживать в растворе более «тяжелые» молекулы *n*-алканов (табл. 4).

Свойства осадков

Обработка раствора влияет не только на массу и состав осадков, но и на их структуру. Согласно данным оптической микроскопии, приведенным ранее в работе [24], осадок исходного раствора НП-д представлен радиально-лучистыми кристаллическими агрегатами диаметром до 250 мкм и фибриллярными кристаллами длиной 30–240 мкм (рис. 2а). В присутствии BS микроструктура исход-

Таблица 4. Влияние условий обработки на содержание *n*-алканов в составе парафиновой фракции осадков

Образец	Содержание, мас. %	
	C ₁₃ –C ₂₈	C ₂₉ –C ₃₈
Исходный осадок	53	47
+УЗО	44	56
+БС	43	57
+УЗО + БС	41	59
+СБС	49	51
+УЗО + СБС	41	59

ного НП полностью разрушается с образованием осадка волокнистой неупорядоченной структуры с включениями фибрилл (рис. 2б). После добавления в раствор СБС осадок представляет собой систему параллельно ориентированных структурных единиц, расположенных хаотично (рис. 2в). После ультразвукового воздействия на исходный раствор повышается степень дисперсности агрегатов в осадке при неизменной форме кристаллов парафинов (рис. 2г). Совместное воздействие УЗО и нефтяных смол приводит к более существенному изменению структуры кристаллизующегося НП: в присутствии БС формируется осадок с элементами дендритов (рис. 2д), а при добавлении СБС – аморфный осадок с включением стержнеобразных частиц (рис. 2е).

Свойства осадков можно характеризовать такими параметрами, как температура помутнения (T_n) и застывания (T_z). Для исследуемых осадков T_n увеличивается в ряду: исходный → +УЗО → +СБС → +БС → +УЗО + СБС → +УЗО + БС и составляет 27.6, 28.1, 29.6, 30.4, 30.6, 31.9°C соответственно (рис. 3). Такая последовательность изменения температуры помутнения может быть обусловлена как увеличением доли высокомолекулярных *n*-алканов в составе ПФО (табл. 3), так и количеством и структурой введенных нефтяных смол. Согласно полученным результатам максимальная температура помутнения характерна для осадка после комплексного воздействия в присутствии БС. Этот осадок содержит наибольшее количество высокомолекулярной фракции *n*-алканов и

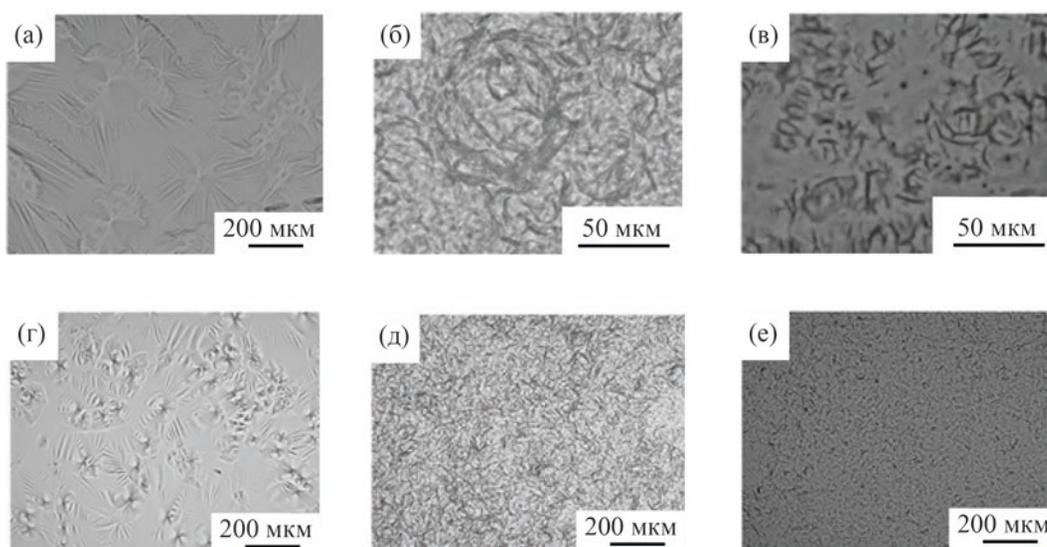


Рис. 2. Микрофотографии кристаллической структуры осадков, выделенных из растворов НП-д: а – НП-д; б – НП-д + БС; в – НП-д + СБС; г – НП-д + УЗО; д – НП-д + УЗО + БС; е – НП-д + УЗО + СБС.

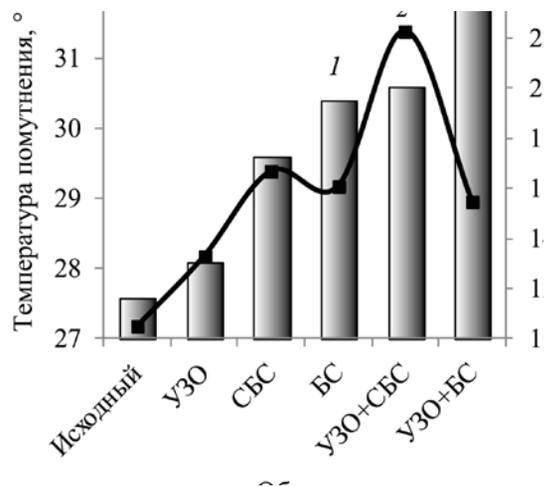


Рис. 3. Влияние условий обработки на температуры помутнения (1, столбцы) и застывания осадков (2, кривая).

смола с длинными алифатическими заместителями (табл. 1, 3, 4), способными формировать центры зародышей кристаллов по аналогии с действием синтетических присадок. Несмотря на одинаковое содержание фракции $C_{29}-C_{38}$ температура помутнения осадков после комплексной обработки раствора в присутствии СБС ниже, так как, во-первых, в парафиновых отложениях содержится меньше СБС, а, во-вторых, ниже степень их алифатичности по сравнению с БС (2.068 против 2.557).

Температура застывания углеводородных систем определяется общим содержанием парафиновых УВ, ММР и повышается с увеличением доли высокомолекулярных *n*-алканов. Температура застывания исследуемых осадков растет в ряду: исходный осадок (10.5°C) → +УЗО (13.3°C) → +УЗО + БС (15.5°C) → +БС (16.1°C) → +СБС (16.7°C) → +УЗО + СБС (22.3°C) (рис. 3). Выявленная последовательность увеличения T_3 может быть обусловлена несколькими причинами. Во-первых, увеличение доли высокомолекулярных *n*-алканов приводит к росту T_3 всех осадков по сравнению с исходным. Во-вторых, близкие значения T_3 характерны для осадков, содержащих близкие количества смол (БС и СБС) (табл. 1, рис. 3). И в-третьих, количество смол, сконцентрировавшихся в осадке, в значительной степени определяет его T_3 . Минимальное значение T_3 осадков, полученных из растворов после комплексной обработки, определено для осадка УЗО + БС, максимальное – осадка УЗО + СБС (рис. 3). В первом из перечисленных

образцов концентрация смол в 2.4 раза выше, чем во втором, при одинаковом количестве фракции $C_{29}-C_{38}$ и близких значениях $(CH_2)_n$ -групп в алифатических структурах с $n > 4$ (табл. 3). Таким образом, свойства осадков определяются как содержанием и составом парафиновых углеводородов, так и природой нефтяных смол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено влияние условий обработки на состав и свойства осадков, выделенных из раствора нефтяного парафина в декане. Исследование группового состава осадков показало, что в процесс осадкообразования более активно вовлекаются бензолные смолы, которые содержат меньше ароматических структур с более длинными и разветвленными алифатическими заместителями. В присутствии бензолных смол формируются дендритные кристаллы с высокой седиментационной устойчивостью. Концентрация спиртобензолных нефтяных смол в осадках меньше, чем бензолных. В усредненной молекуле спиртобензолных смол, выделенных из осадков, алифатические заместители длиннее, ароматичность и полярность выше, чем в исходных смолах.

Осадки, полученные из раствора нефтяного парафина в декане после УЗО, введения смол или комплексного воздействия (УЗО + смолы), имеют более высокие температуры помутнения и застывания. Максимальная температура помутнения характерна для осадка после комплексного воздействия в присутствии бензолных смол. Этот осадок содержит наибольшее количество высокомолекулярной фракции *n*-алканов и смол с длинными алифатическими заместителями. Температура застывания осадков также имеет тенденцию к росту с увеличением доли *n*-алканов фракции $C_{29}-C_{38}$. Однако при одинаковом содержании этой фракции (осадки УЗО + БС и УЗО + СБС) температуру застывания определяет концентрация смол: минимальное значение T_3 характерно для образца УЗО + БС, концентрация смол в котором максимальна.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Морозова. А.В., м. н. с., ИХН СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6381-9468>

Волкова Г.И., с. н. с., к.х.н., ИХН СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3986-8555>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдельдина О.Ж., Дарибаева Н.Г., Нуранбаева Б.М. Особенности строения и свойств парафинистых нефтей Казахстана, влияющие на эффективность мероприятий при борьбе с парафиноотложениями // Современные наукоемкие технологии. 2015. № 4. С. 100–106.
2. Яценко И.Г. Физико-химические свойства трудноизвлекаемых нефтей в зависимости от содержания парафинов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2010. № 6. С. 39–48.
3. Abramov V.O., Abramova A.V., Bayazitov V.M., Altunina L.K., Gerasin A.S., Pashin D.M., Mason T.J. Sonochemical approaches to enhanced oil recovery // Ultrason. Sonochem. 2015. № 25. P. 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.014>
4. Abramov V.O., Abramova A.V., Bayazitov V.M., Mullakaev M.S., Marnosov A.V., Ildiyakov A.V. Acoustic and sonochemical methods for altering the viscosity of oil during recovery and pipeline transportation // Ultrason. Sonochem. 2017. № 35. P. 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.017>
5. Wang Z., Zeng J., Song H., Li F. Research on ultrasonic excitation for the removal of drilling fluid plug, paraffin deposition plug, polymer plug and inorganic scale plug for near-well ultrasonic processing technology // Ultrason. Sonochem. 2017. № 36. P. 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.11.026>
6. Волкова Г.И., Ануфриев Р.В., Юдина Н.В. Влияние ультразвуковой обработки на состав и свойства парафинистой высокосмолистой нефти // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 454–460. <https://doi.org/10.7868/S0028242116050208> [Volkova G.I., Anufriev R.V., Yudina N.V. Effect of ultrasonic treatment on the composition and properties of waxy high-resin oil // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 8. P. 683–688].
7. Anufriev R.V., Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field // Key Engineering Materials. 2016. № 670. P. 55–61.
8. Агаев С.Г., Яковлев Н.С. Распределение n-алканов в продуктах электродепарафинизации дизельного топлива // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 125–129. <https://doi.org/10.7868/S0028242118020028> [Agaev S.G., Yakovlev N.S. Distribution of n-alkanes in the products of electric dewaxing of diesel fuel // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 3. P. 174–178. <https://doi.org/10.1134/S0965544118030027>].
9. Шарипов Р.Р., Фахрутдинов Р.З., Ваганов Б.Р., Куряшов Д.А., Башкирцева Н.Ю. Исследование кристаллообразования в дизельном топливе при низких температурах // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 15. С. 277–280.
10. Wang Z., Fang R., Guo H. Advances in ultrasonic production units for enhanced oil recovery in China // Ultrasonic Sonochem. 2020. V. 60. 104791. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104791>
11. Ануфриев Р.В., Волкова Г.И., Юдина Н.В. Влияние состава дисперсионной среды на свойства высокопарафинистых дисперсных систем, обработанных ультразвуком // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 4. С. 45–53.
12. Beshagina E.V., Yudina N.V., Loskutova Y.V., Krutey A.A. Paraffin blockage specifics in model petroliferous systems // Procedia Chemistry. 2014. № 10. P. 229–235.
13. Петухова А.В., Калинина Т.В., Волкова Г.И. Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства раствора нефтяного парафина в декане // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 7. С. 35–44.
14. Юдина Н.В., Небогина Н.А., Прозорова И.В. Состав смолисто-асфальтеновых компонентов межфазных слоев водонефтяных эмульсий. 2021. [Yudina N.V., Loskutova Yu.V. Formation of organic deposits in model petroleum systems // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 6. P. 693–698. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060110>].
15. Литвинцев И.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В. Эффективность присадок, ингибирующих осадкообразование в нефтегазоконденсатных смесях // Нефтяное хозяйство. 2018. № 2. С. 85–89. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-2-85-89>.
16. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Носиков Б.В. Химия минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1959. 415 с.
17. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1969. 192 с.
18. Xu J., Xing Sh., Qian H., Chen Sh., Wei X., Zhang R., Li L., Guo. X. Effect of polar/nonpolar groups in comb-type copolymers on cold flowability and paraffin crystallization of waxy oils // Fuel. 2013. V. 103. P. 600605. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.027>

19. *Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В.* Кристаллизация нефтяных парафинов в присутствии поверхностно-активных веществ // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2007. № 2. С. 1–8. http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Beshagina/Beshagina_1.pdf.
20. *Morozova A.V., Volkova G.I.* Effect of the petroleum resin structure on the properties of a petroleum-like system // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 10. P. 1153–1160. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100086>
21. *Абрютина Н.Н., Абушаева В.В., Арефьев О.А.* Современные методы исследования нефтей: Справочно-методическое пособие. Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
22. *Abramov O.V., Abramov V.O., Mullakaev M.S., Artem'ev V.V.* The efficiency of ultrasonic oscillations transfer into the load // *Acoustical Physics*. 2009. V. 55. № 6. P. 894–909.
23. *Муллагаев М.С.* Ультразвуковая интенсификация технологических процессов добычи и переработки нефти, очистки нефтезагрязненных вод и грунтов. Дис. докт. техн. наук. Московский государственный университет инженерной экологии. М., 2011. 391 с.
24. *Морозова А.В., Волкова Г.И.* Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на свойства нефтеподобной системы // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28. № 5. С. 508–514. <https://doi.org/10.15372/KhUR20202570> [*Morozova A.V., Volkova G.I.* The effect of petroleum resins and ultrasonic treatment on the properties of an petroleum-like system // *Chem. Sustain. Develop.* 2020. V. 28. P. 494–500. <https://doi.org/10.15372/CSD20202570>].