

УДК 532.135

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОСЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

© 2023 г. Д. И. Макарьев<sup>1</sup> \*, А. Н. Резниченко<sup>1</sup>, Н. А. Швецова<sup>1</sup>, А. Н. Рыбняц<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

\*E-mail: dmakarev@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Изучено влияние высокоинтенсивной ультразвуковой обработки на реологические характеристики высокомолекулярных углеводородов. Представлены зависимости изменения их кинематической вязкости от частоты в диапазоне от 15 до 87 кГц при постоянной интенсивности и длительности ультразвукового воздействия, а также от интенсивности ультразвукового воздействия при постоянных частоте и длительности. Исследованы процессы релаксации кинематической вязкости данных веществ после ультразвуковой обработки.

DOI: 10.31857/S0367676523702332, EDN: OFHKBW

Постепенное истощение запасов легкой нефти повышает интерес к добыче нефти тяжелой. При этом следует отметить, что добыча тяжелых сортов нефти существенно усложняется ее повышенной вязкостью [1]. Существует несколько методов снижения вязкости различных сортов тяжелой нефти при ее добыче. В основном, они связаны с химическим воздействием на объект добычи, в частности, с применением растворителей [2], а также с различными способами нагрева нефтеносных пластов [3, 4] и их комбинацией. Однако применение подобных методов связано с высокими материальными затратами и высокими рисками нанесения экологического ущерба. Существует еще один метод, способный изменить реологические характеристики тяжелых сортов нефти. Это высокоинтенсивное ультразвуковое воздействие [5, 6]. Оно способно снизить вязкость некоторых сортов тяжелой нефти и при этом не наносит ущерба окружающей среде [7, 8]. Кроме того, применение данного метода позволяет снизить затраты на добычу. Комбинацией этих факторов объясняется интерес к применению ультразвука при добыче тяжелой нефти. Явные преимущества, которые обещает применение ультразвука в данной области [9–12], заставляют ученых и производителей различных стран заниматься активной разработкой новых, более совершенных методов ультразвукового воздействия на тяжелые сорта нефти и высоковязкие нефтепродукты. В частности, комбинированные сонохи-

мические подходы для повышения нефтеотдачи пластов, которые описаны в работе [13]. Здесь же приведены соотношения для разрушения межмолекулярных связей и показан график релаксации вязкости нефти после ультразвуковой обработки. В работе [14] изучена кинетика водной экстракции битума из битуминозного песка и сырой нефти или остаточного мазута из модельных загрязненных почв под действием ультразвука, исследовано влияние температуры, мощного ультразвука, концентрации добавленных щелочных реагентов на скорость добычи нефти.

Ультразвуковое воздействие обычно осуществляется с помощью погруженного в скважину в район забойной зоны излучателя высокоинтенсивного ультразвука. Такое воздействие приводит к разрушению парафиновых и кольматационных пробок в забойной и призабойной зонах скважин, что способствует увеличению их дебита. Для традиционных сортов нефти влияние ультразвука на вязкость нефти незначительно и им можно пренебречь. Однако при добыче высоковязких сортов нефти это влияние может оказаться определяющим, поэтому изучение зависимости вязкости различных сортов тяжелой нефти от ультразвукового воздействия очень актуально в настоящее время. Ультразвуковое воздействие характеризуется тремя основными параметрами: мощностью, частотой и длительностью.

Целью данной работы было исследование влияния ультразвука высокой интенсивности на ки-

нематическую вязкость тяжелых сортов нефти. Исследования проводилось путем прямых измерений. На образцы воздействовали ультразвуком высокой интенсивности различной частоты и мощности, после чего изучалось изменение их кинематической вязкости. Так же проводились наблюдения изменений данной величины в процессе релаксации в течение десяти суток.

В результате были получены зависимости кинематической вязкости от частоты ультразвукового воздействия при фиксированных значениях времени и мощности воздействия, а также ее зависимости от мощности ультразвука – также при фиксированных времени и частоте воздействия. В результате ультразвукового воздействия образцы существенно нагревались. В частности, при воздействии длительностью 1200 с образцы нагревались до температуры 75–78°C. С учетом того, что температура вспышки такого близкого по параметрам вещества как мазут М-100 составляет 110°C и есть основания полагать, что данное воздействие способно снизить температуру вспышки, длительность УЗ воздействия пришлось ограничить.

Кинематическая вязкость нефти существенно зависит от температуры. После ультразвуковой обработки мы получали образцы с разными температурами в зависимости от времени ультразвукового воздействия – их остывание до температуры окружающей среды длилось несколько часов. При этом одновременно происходящие релаксационные процессы приводили к существенному изменению вязкости образцов. Попытки ускорить процесс остывания образцов неизбежно привел бы к появлению дополнительных факторов, влияющих на результат исследования.

Для того чтобы была возможность сравнить кинематические вязкости образцов с разной температурой, их вязкость приводилась к условной или приведенной вязкости, соответствующей вязкости при температуре 25°C. Использование условной вязкости было актуально для первых 5 ч после воздействия, поскольку после этого времени образцы остывали до температуры окружающей среды, которая на время экспериментов круглосуточно поддерживалась в пределах 24–25°C. По истечении 5 ч после воздействия образцы успевали остыть, и их приведенная кинематическая вязкость незначительно отличалась от фактически измеренной.

В качестве объектов исследования нами были выбраны легкие и тяжелые сорта сырой нефти с плотностями от 790 до 930 кг/м<sup>3</sup> и специально изготовленный для этих исследований акустический фантом нефти плотностью 930 кг/м<sup>3</sup>, аналогичный по химическому составу, плотности и реологическим свойствам тяжелой нефти-93. Фантом был изготовлен нами путем комбинации

различных нефтепродуктов в необходимой пропорции с последующей термообработкой, которая обеспечила нужное соответствие плотности и кинематической вязкости акустического фантома и нефти-93. В качестве источников ультразвукового воздействия была изготовлена линейка силовых излучателей системы Ланжевена на частоты  $f = 15.3, 23.6, 28.7, 36.3, 40, 63.5$  и 87.4 кГц. Мощность воздействия составляла 10, 20, 30, 40, 50 и 60 Вт, длительность воздействия – 300 с. Объем образцов составлял 200 см<sup>3</sup>, исходная кинематическая вязкость акустического фантома и нефти-93 находилась в диапазоне от 1230 до 1290 мм<sup>2</sup>/с. В лаборатории, в которой проводились эксперименты, при помощи системы климат-контроля круглосуточно поддерживалась постоянная температура 25°C. Поскольку образцы нагревались в процессе УЗ воздействия, что существенно влияло на их вязкость, измеренная кинематическая вязкость приводилась к вязкости при температуре 25°C. Измерения кинематической вязкости после воздействия проводились каждый час в течение первых 5 ч после воздействия, затем вязкость контролировалась один раз в сутки в течение первых десяти суток после воздействия.

В качестве источника ультразвука использовался преобразователь Ланжевена с указанной линейкой рабочих частот и диаметром излучающей поверхности 40 мм. Рабочая часть данного излучателя была изготовлена в виде усеченного конуса из дюралюминия марки Д16-Т. Диаметр узкой части конуса, обращенной к активным элементам, был равен 36 мм, широкой внешней части 40 мм, высота конуса составляла 18 мм. Тыльная часть излучателя представляла собой цилиндр, изготовленный из стали марки 45, диаметром 36 мм и толщиной 15 мм.

В качестве источника непрерывного сигнала нужной мощности применялся комплекс, состоящий из генератора сигналов Tektronix AFG 3022 В и усилителя PA 400-5 производства Precision Acoustics LTD. Сигнал с генератора подавался на усилитель, с усилителя через согласующий трансформатор на электроды излучателя. Измерения кинематической вязкости нефтепродукта проводились на вискозиметре ВЗ-246, имеющим объем рабочей камеры 100 мм<sup>3</sup> и сменные проливочные отверстия диаметрами 2, 4 и 6 мм. Его калибровка была проведена при температурах 22, 25, 40, 50 и 80°C с использованием глицерина высокой степени очистки в качестве эталонного вещества. Относительная погрешность измерений при калибровке составила 2.7% при диаметре проливочного отверстия 2 мм, 3% при диаметре проливочного отверстия вискозиметра 4 мм и 3.5% – при диаметре отверстия 6 мм.

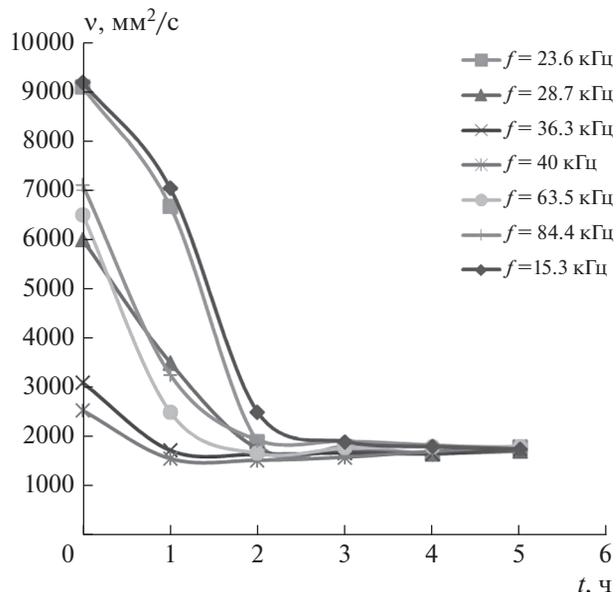
Исследование проводилось по следующей методике. Формировался образец в виде 200 см<sup>3</sup> ис-

следуемой жидкости в стакане глубиной 80 мм, измерялась температура образца. Затем  $100 \text{ см}^3$  из этого объема проливались на вискозиметре. На основании полученных данных устанавливалась исходная кинематическая вязкость жидкости. Далее образец с  $200 \text{ см}^3$  жидкости устанавливался таким образом, чтобы излучающая поверхность преобразователя полностью погружалась в жидкость на глубину 1 мм, на преобразователь подавался непрерывный сигнал нужной мощности и после ультразвуковой обработки вновь измерялась температура и кинематическая вязкость образца. Следом за этим проводился анализ полученных результатов. Процедура измерений повторялась необходимое число раз для различных частот и мощностей ультразвука. Через промежутки времени, равные 1, 2, 3, 4, 5, 48, 96, 144 и 240 ч после воздействия также проводились измерения температуры и кинематической вязкости образцов с целью проследить динамику релаксационных процессов в подвергнутой ультразвуковой обработке жидкости.

Исследования показали, что влияние ультразвукового воздействия на тяжелые сорта нефти существенно отличается от аналогичного влияния на темные сорта нефтепродуктов, таких как мазут М-100 и мазут М-60. Ультразвуковая обработка мазута приводила к существенному падению вязкости нефтепродукта, а его релаксация носила сложный характер [15, 16].

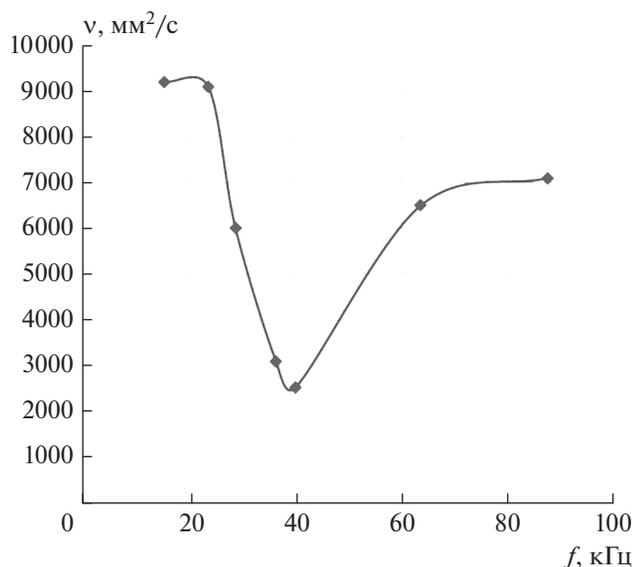
Влияние высокоинтенсивного ультразвукового воздействия на тяжелые сорта нефти, кинематическая вязкость которых существенно уступала аналогичной вязкости мазута, носило иной характер. Вязкость исследуемых образцов тяжелых сортов нефти, в частности нефти-93, а также акустического фантома – аналога этой нефти существенно возросла сразу после воздействия, а затем в ходе релаксации достаточно монотонно падала, приближаясь к исходным значениям вязкости до ультразвуковой обработки.

График зависимости кинематической вязкости образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью  $930 \text{ кг/м}^3$  после воздействия ультразвука с указанными на графике частотами мощностью 20 Вт и длительностью воздействия 300 с в течение первых пяти часов после воздействия показан на рис. 1. Учитывая, что средняя исходная вязкость указанного фантома составляла  $1250 \text{ мм}^2/\text{с}$ , можно сделать вывод, что непосредственно после воздействия приведенная кинематическая вязкость образцов возрастает до  $2500\text{--}9000 \text{ мм}^2/\text{с}$ , затем в течение 2–3 ч происходит релаксация до значений  $1500\text{--}2000 \text{ мм}^2/\text{с}$ , после чего наступает относительная стабилизация. Дальнейшие наблюдения показали, что в течение 10 сут после воздействия вязкость не меняется или слабо возрастает (не более 10%).



**Рис. 1.** Зависимость релаксации приведенной к  $25^\circ\text{C}$  кинематической вязкости ( $\nu$ ) образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью  $930 \text{ кг/м}^3$  от времени ( $t$ ) после воздействия ультразвука с указанными на графике частотами. Мощность воздействия – 20 Вт, длительность – 300 с.

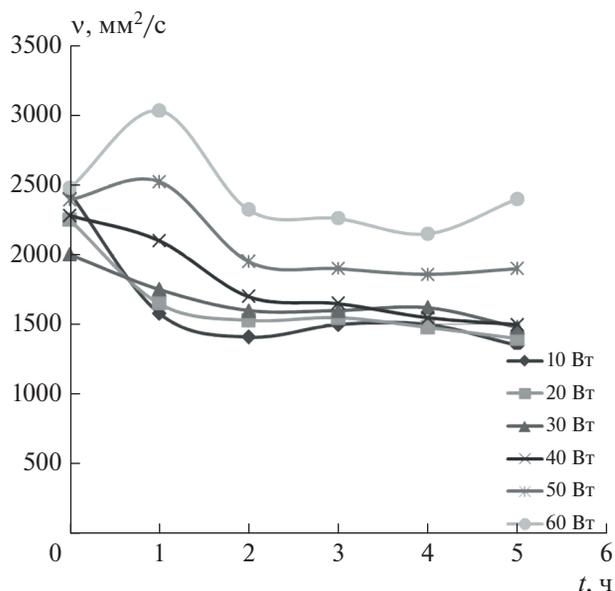
Предположительно, это связано с тем, что в тяжелых сортах нефти наиболее вязкие фракции образуют микроскопические сгустки, которые находятся в среде более легких углеводородов, обладающих меньшей вязкостью. Общая вязкость такой системы определяется, прежде всего, вязкостью среды. В результате ультразвукового воздействия происходит разрушение сложившейся структуры межмолекулярных связей, сопровождаемое разрушением сформировавшейся дефектной подструктуры жидкости. Нарушение межмолекулярных связей, с одной стороны, способствует уменьшению вязкости среды, а с другой – приводит к разрушению сгустков наиболее вязких фракций, что способствует увеличению гомогенности среды. В результате высоковязкие фракции начинают вносить более значительный вклад в кинематическую вязкость тяжелой нефти. То есть, в результате ультразвукового воздействия происходят два разнонаправленных процесса: разрушение межмолекулярных связей среды способствует уменьшению ее вязкости, а такое же разрушение межмолекулярных связей в сгустках высоковязких фракций, наоборот, способствует увеличению вязкости тяжелой нефти за счет увеличения вклада наиболее высоковязких фракций. Разрушение дефектной подструктуры приводит к “омоложению” жидкости, которое способствует общему увеличению количества межмолекулярных связей, что, в свою очередь, способствует



**Рис. 2.** Зависимость кинематической вязкости ( $v$ ) образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью  $930 \text{ кг/м}^3$  от частоты ( $f$ ) ультразвукового воздействия.

увеличению общей вязкости образцов. Однако вклад данного механизма проявляется уже после ультразвукового воздействия. Исходя из графика на рис. 1, можно предположить, что в результате воздействия вклад в изменение вязкости среды от разрушения сгустков превзошел вклад от нарушения межмолекулярных связей вне сгустков. В результате общая кинематическая вязкость образцов после воздействия ультразвуком возросла. После воздействия начался процесс восстановления межмолекулярных связей, в результате которого также началось образование сгустков наиболее высоковязких фракций. Вклад в кинематическую вязкость образования сгустков оказался более значительным, поэтому кинематическая вязкость жидкости падала на протяжении нескольких часов после воздействия. Однако появление новых межмолекулярных связей вследствие разрушения дефектной подструктуры жидкости не позволяет ее кинематической вязкости достичь прежних значений.

На рис. 2 показана зависимость приведенной к  $25^\circ\text{C}$  кинематической вязкости образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью  $930 \text{ кг/м}^3$  от частоты ультразвукового воздействия мощностью  $20 \text{ Вт}$  и длительностью  $300 \text{ с}$ . Зависимость снята непосредственно после воздействия. Из рисунка видно, что данная вязкость имеет минимум вблизи  $40 \text{ кГц}$ . Следовательно, зависимость изменения кинематической вязкости при высокоинтенсивном ультразвуковом воздействии от частоты ультразвукового воздействия в данном достаточно узком диапазоне низких ультра-



**Рис. 3.** Зависимость от времени релаксации ( $t$ ) приведенной к  $25^\circ\text{C}$  кинематической вязкости ( $v$ ) образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью  $0.93 \text{ г/см}^3$  после ультразвукового воздействия с частотой  $40 \text{ кГц}$ , длительностью  $300 \text{ с}$  и указанными на графике мощностями.

тразвуковых частот носит немонотонный характер. Предположительно это связано с зависимостью от частоты размеров и концентрации кавитационных пузырьков, возникающих в результате ультразвукового воздействия. При воздействии низкими частотами образуются более крупные кавитационные пузырьки, при увеличении частоты воздействия их размер уменьшается, но при этом может возрастать концентрация этих пузырьков. Кавитационный порог также возрастает с увеличением частоты ультразвукового воздействия. Крупные кавитационные пузырьки способны разрушать высоковязкие сгустки за счет энергии воздействия, мелкие пузырьки способны концентрироваться на границах раздела двух сред (стенках сгустков) и разрушать сгустки путем разрушения их стенок. Кавитационные пузырьки среднего размера не обладают достаточной для разрушения большинства сгустков энергией и при этом их концентрация недостаточна для создания статистически значимого эффекта. Поэтому в области средних частот возникает минимум.

График после воздействия на кинематическую вязкость образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью  $0.93 \text{ г/см}^3$  ультразвуком разной интенсивности показан на рис. 3. Здесь наблюдается разнонаправленное поведение кинематической вязкости образцов. В течение первого часа у образцов, подвергнутых воздействию ультразвука мощностью  $40 \text{ Вт}$  и ниже, кинемати-

ческая вязкость падает, у остальных возрастает. Однако в дальнейшем кинематическая вязкость всех образцов падает и к исходу пятого часа устанавливается на значениях несколько выше исходных. По-видимому, здесь также наблюдаются два разнонаправленных процесса: разрушение межмолекулярных связей среды и разрушение высоковязких сгустков. Однако в случае воздействия ультразвуком высоких мощностей (50 и 60 Вт) происходит более существенное разрушение межмолекулярных связей. Поэтому и восстановление этих связей после воздействия происходит с более высокой интенсивностью. В результате в этих случаях в течение первого часа после воздействия рост кинематической вязкости, обусловленный восстановлением межмолекулярных связей, превышает ее снижение вследствие образования новых высоковязких сгустков. Этим объясняются максимумы кинематической вязкости вблизи первого часа после воздействия ультразвуком с мощностями 50 и 60 Вт на графиках, показанных на рис. 3.

По результатам выполненных исследований можно сделать вывод, что степень влияния ультразвукового воздействия на кинематическую вязкость тяжелых сортов нефти плотностью  $0.93 \text{ г/см}^3$  существенно зависит от частоты и мощности этого воздействия. В целом, высокоинтенсивная ультразвуковая обработка тяжелой нефти приводит к существенному росту ее кинематической вязкости, а основная фаза релаксации длится до пяти часов.

Работа выполнена при поддержке научного проекта № Г30110/22-01-ЭП в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галиуллин Э.А., Фахрутдинов Р.З. // Вестн. технол. ун-та. 2016. Т. 19. № 4. С. 47.
2. Чжао Фацзунь, Лиу Юнцзянь, Чжао Синь и др. // ХТТМ. 2015. № 1(587). С. 23.
3. Петров В.А. Изменение состава тяжелых нефтей в условиях, моделирующих паротепловое воздействие на пласт. Дис. ... канд. хим. наук. Томск: Институт химии нефти СО РАН, 2008. 135 с.
4. Вахин А.В., Морозов В.П., Ситнов С.А. и др. // ХТТМ. 2014. № 6(586). С. 75.
5. Палаев А.Г., Духневич Л.Н., Чинура С.И., Джемилев Э.Р. // Colloquium-journal. 2019. № 7-2(31). С. 69.
6. Goland V. et al. // IEEE Ultrason. Symp. Proc. 2007. P. 1305.
7. Hamidi H., Mohammadian E., Junin E. et al. // Ultrasonics. 2014. V. 54. No. 2. P. 655.
8. Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V. // J. Petrol. Sci. Engin. 2015. V. 125. P. 201.
9. Муллакаев М.С., Волкова Г.И., Градов О.М. // ТОХТ. 2015. Т. 49. № 3. С. 302; Mullakaev M.S., Gradov O.M., Volkova G.I. // Theor. Found. Chem. Engin. 2015. V. 49. No. 3. P. 287.
10. Мезиков В.К. // Бурение и нефть. 2015. Т. 7–8. С. 72.
11. Никитин В.С., Ягодов Г.Н., Ненартович Т.Л. и др. // Нефтепром. дело. 2010. № 8. С. 14.
12. Волкова Г.И., Прозорова И.В., Ануфриев Р.В. и др. // Нефтеперераб. и нефтехим. Научн.-техн. достиж. и перед. опыт. 2012. № 2. С. 3.
13. Doust A.M., Rahimi M., Feyzi M. // Chem. Engin. Process. Process Intensify. 2015. V. 95. P. 353.
14. Wang Z., Xu Yu., Suman B. // Ultrason. Sonochem. 2015. V. 26. No. 11. P. 1.
15. Makarev D.I., Rybyanets A.N., Sukhorukov V.L. // Ind. J. Sci. Technol. 2016. V. 9. No. 29. P. 334.
16. Makarev D.I., Rybyanets A.N., Sukhorukov V.L. // Ind. J. Sci. Technol. 2016. V. 9. No. 42. P. 168.

## Relaxation processes of high-molecular hydrocarbons after high-power ultrasonic exposure

D. I. Makarev<sup>a</sup>, \*, A. N. Reznichenko<sup>a</sup>, N. A. Shvetsova<sup>a</sup>, A. N. Rybyanets<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

\*e-mail: dmakarev@rambler.ru

We studied the effect of high-intensity ultrasonic treatment on the rheological characteristics of high-molecular hydrocarbons. The dependences of the change in their kinematic viscosity on frequency in the range from 15 to 87 kHz are presented at a constant intensity and duration of ultrasonic exposure, as well as on the intensity of ultrasonic exposure at a constant frequency and duration. The processes of relaxation of the kinematic viscosity of these substances after ultrasonic treatment have been studied.