

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

**Г.И. Волкова, Ю.В. Лоскутова, И.В. Прозорова,
Е.М. Березина**

**ПОДГОТОВКА И ТРАНСПОРТ
ПРОБЛЕМНЫХ НЕФТЕЙ
(научно-практические аспекты)**

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

УДК 541.182+665.6/7
ББК И361.08+О 77-082
В676

**Волкова Г.И., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В.,
Березина Е.М. Подготовка и транспорт проблемных
В676 нефтей (научно-практические аспекты). – Томск :**
Издательский Дом ТГУ, 2015. – 136 с.

ISBN 978-5-94621-452-0

В монографии рассматриваются проблемы, связанные с асфальтосмо-лопарафиновыми отложениями в нефтепромысловом оборудовании в процессе подготовки и транспорта нефти. Представлены современные взгляды на природу нефтяных дисперсных систем, процессы формирования нефтяных отложений, основные способы борьбы с ними.

Для студентов, магистрантов, аспирантов, специалистов производ-ственной сферы нефтедобывающей промышленности.

УДК 541.182+665.6/7
ББК И361.08+О 77-082

Рецензенты:

Ю.В. Савиных, доктор химических наук, профессор,
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук;
Л.П. Госсен, кандидат химических наук, доцент,
Томский государственный университет

ISBN 978-5-94621-452-0 © Томский государственный университет, 2015
© Волкова Г.И., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В.,
Березина Е.М., 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	8
1.1. Нефтяные отложения при добыче и транспорте нефти. Состав и структура АСПО	8
1.1.1. Природа и состав АСПО	10
1.1.2. Процессы кристаллизации и структура парафиновых отложений	16
1.1.3. Структура смолисто-асфальтеновых компонентов нефтяных отложений	22
1.2. Процессы образования АСПО	26
1.2.1. Механизм образования АСПО	26
1.2.2. Факторы, влияющие на образование АСПО	29
2. СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ	34
2.1. Химические методы улучшения вязкостно-температурных характеристик нефтей	35
2.1.1. Депрессорные присадки для улучшения вязкостно-температурных свойств нефтей	35
2.1.1.1. Полимерные вещества	37
2.1.1.2. Органические неполимерные соединения	44
2.1.2. Комбинированные присадки и механизм их действия	46
2.1.3. Механизм действия депрессоров	46
2.1.4. Влияние среды на механизм действия депрессоров	49
2.2. Улучшение вязкостно-температурных характеристик нефтей физическими методами	52
2.2.1. Воздействие электрических полей на углеводородные и нефтяные системы	53
2.2.2. Поведение нефтяных систем в магнитных полях	56
2.2.3. Виброобработка нефтяных дисперсных систем	59

2.2.4. Использование полей ультразвукового диапазона в нефтяной промышленности	61
2.2.4.1. Понятие кавитации	62
2.2.4.2. Виды кавитации	64
2.2.4.3. Влияние ультразвука на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем	65
2.2.4.4. Ультразвуковые технологии	73
3. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, УДАЛЕНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ	76
3.1. Методы предотвращения образования АСПО	77
3.1.1. Применение гладких покрытий	79
3.1.2. Химические способы предотвращения образования АСПО	82
3.2. Методы удаления АСПО	89
3.2.1. Химические методы удаления парафиноотложений	89
3.2.2. Физические методы борьбы с АСПО	92
3.2.3. Тепловые методы удаления АСПО	95
3.2.4. Механические методы удаления АСПО	96
3.3. Основные методы разрушения и утилизации нефтешламов. Высокоэффективные способы очистки резервуаров от нефтешламов	97
3.3.1. Особенности формирования и свойства нефтешламов	98
3.3.2. Удаление нефтешлама из резервуаров	100
3.4. Предотвращение накопления донных осадков с помощью тепловой изоляции резервуаров	111
3.5. Технологии переработки и утилизации нефтешламов	112
3.5.1. Термические методы обезвреживания	116
3.5.2. Методы биологической переработки	116
3.5.3. Химические методы обезвреживания	117
3.5.4. Физико-химические методы переработки	119
ЛИТЕРАТУРА	122

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения

ВО – виброобработка

ВСМА – виброструйная магнитная активация

ИМП – источники магнитного поля

КИН – коэффициент извлечения нефти

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза

ЛКМ – лакокрасочные материалы

ММВ – межмолекулярные взаимодействия

ММР – молекулярно-массовое распределение

ММ – молекулярная масса

НДС – нефтяная дисперсная система

НКТ – насосно-компрессорные трубы

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ПАА – полиакриламид

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПВА – поливинилацетат

ПВС – поливиниловый спирт

ПИБ – полиизобутилен

ПМА-8 – полиоктилметакрилат

ПММА – полиметилметакрилат

ПМЦ – парамагнитные центры

ПП – полипропилен

ППК – полимерные покрытия

ПУ – парафиновые углеводороды

ПЭО – полиэтиленоксид

САВ – смолисто-асфальтеновые вещества

САК – смолисто-асфальтеновые компоненты

ССЕ – сложная структурная единица

УЗ – ультразвук

УЗО – ультразвуковая обработка

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительная часть добычи нефти обеспечивается включением в процесс разработки месторождений с тяжелыми, высоковязкими нефтями. Добыча и транспортировка подобных нефтей затруднены из-за высокой вязкости и температуры застывания, аномального реологического поведения. Особенность реологических свойств этих нефтей проявляется в непостоянстве их динамической вязкости, зависящей от напряжения сдвига и скорости движения жидкости [1]. При транспорте высокопарафинистых нефтей происходит интенсивная парафинизация трубопроводов, снижение их пропускной способности, что значительно усложняет эксплуатацию и ведет к росту трудовых и материальных затрат [2]. Высокопарафинистые нефти при низких температурах проявляют резко выраженные неньютоновские (вязкопластичные, вязкоупругие, тиксотропные) свойства, без учета которых невозможно организовать рациональную эксплуатацию скважин, сбор, подготовку и транспорт нефтей. При остановке процесса перекачки в нефти образуются парафиновые структуры, прочность которых зависит от содержания парафиновых фракций, времени покоя нефти, условий образования парафиновых структур и других факторов. Возобновление процесса перекачки требует иногда создания таких пусковых давлений, которые по величине значительно превышают рабочие давления трубопроводов, арматуры и оборудования.

При добыче и транспортировке нефти продолжают оставаться актуальными вопросы асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), несмотря на то, что уже разработано достаточно много различных способов их предотвращения и удаления. Практика показала, что наиболее перспективным способом предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений остается химический метод воздействия на нефть с использованием добавок (присадок) различного назначения – депрессорных (снижающих температуру

застывания нефти), ингибирующих (предотвращающих возникновение АСПО) и др. В нефтяной промышленности используют очень большое количество присадок, но наибольшее распространение получили высокомолекулярные полимерные соединения различных типов. Следует отметить, что имеющиеся присадки – регуляторы реологических свойств нефти не лишены недостатков. В ряде случаев они проявляют слабую эффективность или совсем не оказывают регулирующего действия. Поэтому актуальной научной и прикладной задачей является разработка новых полимерных композиций для регулирования вязкостно-температурных свойств нефтей.

Перспективно совместное использование нескольких способов воздействия на нефтяные дисперсные системы, например, применение различных вариантов электрических, электромагнитных, магнитных, вибрационных или акустических полей. При этом сравнительно легко достигаются эффекты, соответствующие увеличению или, наоборот, снижению упорядоченности надмолекулярной структуры веществ.

Борьба с АСПО предусматривает проведение мероприятий по двум направлениям – предотвращению выпадения отложений и их удалению. Важная экологическая и экономическая задача – сбор, транспортировка, подготовка, переработка и утилизация АСПО и нефтешламов.

Дальнейший прогресс в области транспорта и подготовки проблемных нефтей связан с достижениями в области химии нефти и разработкой новых подходов к воздействию на нефтяные дисперсные системы.

1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1.1. Нефтяные отложения при добыче и транспорте нефти. Состав и структура АСПО

Развитие нефтяной промышленности России на современном этапе характеризуется снижением качества сырьевой базы. В общем балансе разрабатываемых месторождений преобладают месторождения, вступившие в позднюю стадию разработки, вследствие чего наблюдается значительное ухудшение их структуры, увеличение доли трудноизвлекаемых запасов нефти, обводнение пластов и продукции скважин. При добыче парафинистых нефтей серьезной проблемой, вызывающей осложнения в работе скважин, нефтепромыслового оборудования и трубопроводных коммуникаций, является образование асфальтосмолопарафиновых отложений, формирование которых приводит к снижению производительности системы и эффективности работы насосных установок [3]. Образование эмульсий при выходе из скважины вместе с сопутствующей пластовой водой усиливает осадкообразование.

Нефть является сложной по химическому составу дисперсной системой, включающей компоненты, которые, в зависимости от строения и внешних условий, могут находиться в разных агрегатных состояниях. Устойчивость нефтяных дисперсных систем находится в зависимости от химической природы и количественных соотношений основных ее составляющих, а также от температуры и давления. Снижение температуры нефти вызывает изменение агрегатного состояния и приводит к образованию центров кристаллизации, росту кристаллов парафина и выделению АСПО [3].

АСПО сорбируются на поверхности труб, подземного оборудования, породы в призабойной зоне пласта. Они представляют собой сложную смесь высокомолекулярных соединений, содержащих углеводороды, масла, смолы, асфальтены, а также

неорганические включения – песок, глину, соли, воду [4]. В АСПО концентрируются полярные природные поверхностно-активные вещества и эмульгаторы нефтей, повышающие прочность их сцепления с металлическими поверхностями и облегчающие проникновение вглубь зазоров, трещин и щелей на поверхностях деталей, а также продукты коррозии и механического износа деталей, мелкие частицы горных пород. Таким образом, в АСПО переходят вещества, которые имеют большую по сравнению с нефтью плотность и осаждаются под действием гравитационных или центробежных сил, а также вещества, обладающие поверхностной активностью на границах разделов нефть – порода, нефть – металл, нефть – вода [5].



Рис. 1. Парафиновые отложения в трубах магистральных нефтепроводов

1.1.1. Природа и состав АСПО

Состав АСПО изучался многими авторами, и к настоящему времени по этому вопросу имеются довольно четкие представления. Твердые углеводороды нефти и смолисто-асфальтеновые

вещества (САВ) являются основной частью высокомолекулярных соединений нефти. АСПО представляют собой темно-коричневую или черную густую мазеобразную массу высокой вязкости, которая при повышении температуры значительно снижается. Состав АСПО изменяется в широких пределах в зависимости от многих факторов в скважинах и системах сбора нефти, они содержат (масс. %): парафина – 12–86, смол – 0,8–20, асфальтенов – 0,3–45, масел – 6,3–50, неорганических включений – 0–37. Температура плавления подобных отложений изменяется от 25 до 150°C [6]. В соответствии с современными представлениями АСПО не являются простой смесью асфальтенов, смол и парафинов, а представляют собой сложную структурированную систему [7, 8].

Основную долю АСПО составляют *парафины*. Обычно под термином «парафины» объединяют всю углеводородную часть отложений, состоящую из парафинов и церезинов. В состав нефтяных парафинов и церезинов входят алканы с числом атомов углерода больше 16, являющиеся твердыми веществами. Нефтяные парафины представляют собой смесь алканов разной молекулярной массы – от 300 до 450. Имеющиеся данные о составе церезинов недостаточны. Считается, что церезины состоят в основном из высокомолекулярных *n*-алканов (с числом атомов углерода от 36 до 55), а также циклоалканов с длинными боковыми цепями, алканов изостроения, очень небольшого количества алканоаренов. Молекулярные массы церезинов лежат в пределах от 500 до 750. Примесь церезина в парафинах практически невозможно отделить [9]. Структура парафиновых углеводородов микрокристаллическая, нафтены с длинными алкильными радикалами образуют макрокристаллическую структуру [10].

В монографии [11] приведены данные по химическому составу твердых предельных углеводородов нефти:

– в образцах парафина, имеющих температуру плавления от 40 до 60°C, преобладают парафины нормального строения с числом атомов углерода C_{24} – C_{30} ;

– содержание парафиновых углеводородов изостроения зависит от природы нефти и может достигать 25–30 масс. %, при этом преобладают малоразветвленные парафиновые углеводороды;

– с повышением молекулярной массы твердых углеводородов в их составе возрастает доля нафтеновых и ароматических структур.

Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой гетероциклические соединения сложного гибридного строения, в состав которых входят азот, сера, кислород и металлы (Fe, Mg, V, Ni, Ca, Ti, Mo, Cu, Cr и др.). До 98 масс. % САВ составляют ароматические и нафтеновые структуры.

САВ концентрируются в тяжелых нефтяных остатках – гудронах и битумах. В зависимости от природы нефти САВ составляют от 40 до 60–70 масс. % тяжелого нефтяного остатка. Старые парафинистые нефти метанового основания, как правило, содержат небольшое количество смол – до 1–4 масс. %. Наиболее богаты смолами и асфальтенами молодые нефти нафтенно-ароматического или ароматического основания (до 50 масс. %) [9].

Смолы могут иметь различную окраску – от светлой до темной. Смолы обычно представляют собой высоковязкие жидкости коричневого, черного или бурого цветов. Удельный вес нейтральных смол обычно колеблется в пределах 1–1,07, молекулярная масса – 600–800 а.е.м., иногда выше. При большом содержании смолы способны значительно влиять на вязкость нефти и, как правило, именно они обуславливают цвет нефти [12]. Смолы хорошо растворяются во всех нефтяных углеводородах, в том числе и в легких предельных углеводородах C_5 – C_6 . Смолы легко окисляются при комнатной температуре, особенно на свету. Значительное влияние на свойства смол оказывает характер их получения. Так, выделенные из нефтяных дистиллятов смолы являются жидкими или полужидкими, а из гудронов – твердыми, но пластичными. Нейтральные смолы неустойчивы и могут переходить в асфальтены.

Структура смол, характер входящих в их состав функциональных групп сложны и точно не установлены. С химической точки зрения смолы представляют собой конденсированные циклические

системы из ароматических, нафтенowych и гетероатомных систем [12]. Для смол характерно наличие гетероатомов в молекуле. Гетероатомы несут роль связующего звена, образуя соединительные кольца. О циклическом строении смол свидетельствует низкое содержание водорода. Экспериментальные данные говорят о явном наличии более 3 ароматических циклов, 1–2 нафтенowych циклах и метановых цепей. Согласно авторам [13], основой структуры молекул смол является плоская конденсированная поликарбоциклическая сетка, состоящая преимущественно из бензольных колец. В этой структурной сетке могут содержаться нафтенowych и гетероциклические кольца, количество и положение которых в конденсированной системе зависит от химической природы исходной нефти. Молекулы смол являются структурными блоками, из которых в результате реакций дегидрогенизации и конденсации строятся молекулы [14, 15].

Строение молекул смол можно представить модельными структурными формулами, приведенными на рис. 2.

Асфальтены отличаются от остальных компонентов тем, что их фрагменты имеют три ароматических или гетероароматических кольца, а молекула состоит из 4–5 фрагментов (рис. 3).

Структурные фрагменты асфальтенов имеют практически плоское пространственное строение. Рентгеноструктурным анализом было показано, что молекулы асфальтенов образуют пачки, состоящие из 4–5 параллельно расположенных плоскостей. Эти пачки являются «ядром» сложной структурной единицы нефти, которое, благодаря высокой полярности компонентов, сольватируется молекулами смол и ароматических масел [9].

Провести четкую границу между смолами и асфальтенами весьма сложно. Асфальтены состоят в генетической связи с нефтяными смолами и нефтяными маслами. При переходе от нефтяных масел к нефтяным смолам и асфальтенам увеличивается молекулярная масса соединения, возрастает число гетероатомов, возрастает доля ароматических элементов структуры и повышается степень их конденсированности, наблюдается постепенное обеднение водородом и обогащение углеродом, снижается доля нафтенowego

и алифатического углерода при одновременном увеличении доли метильного углерода, что указывает на увеличение числа парафиновых цепей при резком сокращении их длины [16].

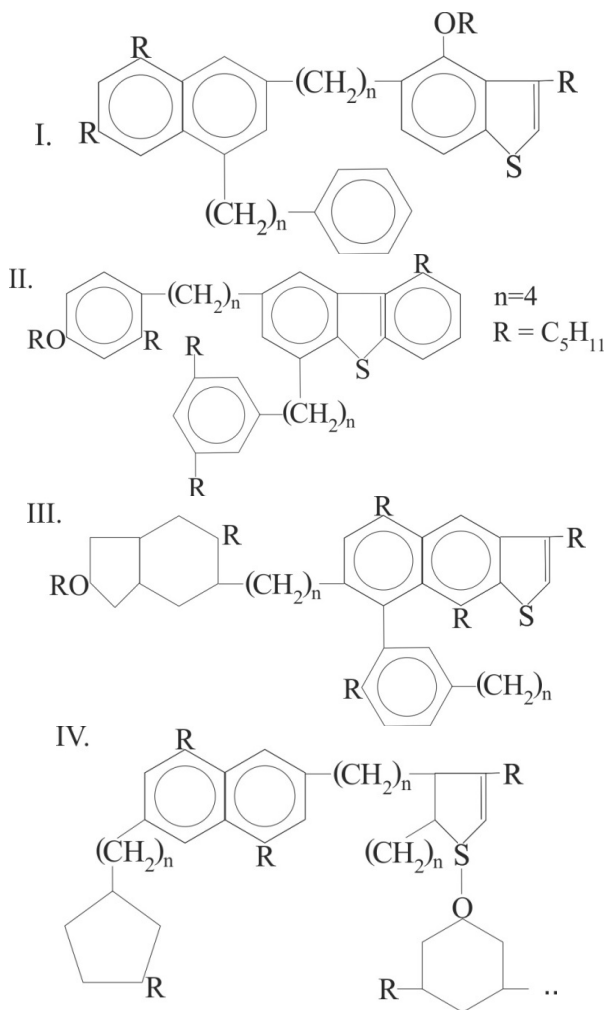


Рис. 2. Модельные структурные формулы нефтяных смол [11]

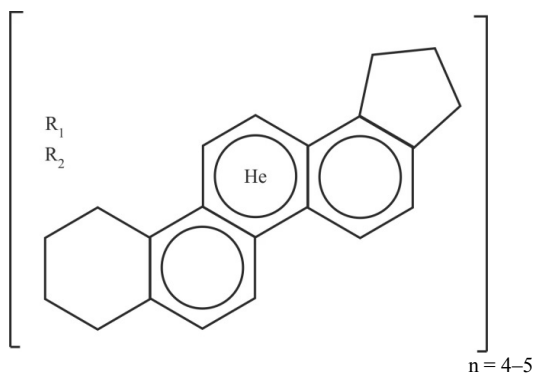


Рис. 3. Модельная структурная формула фрагмента асфальтена
($R_1 = 0 - 1 \text{ CH}_3$, $R_2 = \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_{12}\text{H}_{25}$) [9]

Представление о процентном содержании смол и асфальтенов в различных нефтях дает табл. 1 [17].

Таким образом, смолисто-асфальтеновые вещества нефти составляют основную массу так называемых неуглеводородных соединений нефти.

В зависимости от содержания парафинов (П), смол (С) и асфальтенов (А) и их соотношения в общей массе осадка $\beta = (\text{C} + \text{A}) / \text{П}$ все АСПО подразделяются на следующие типы:

- асфальтеновый, значение $\beta \geq 1,1$;
- парафиновый, значение $\beta \leq 0,9$;
- смешанный, значение $\beta \approx 0,9 - 1,1$.

Т а б л и ц а 1

Содержание смолисто-асфальтеновых веществ в различных нефтях

Месторождение	Географический район	Содержание, масс. %	
		Смолы	Асфальтены
Элленбергер	Зап. Техас	4,2	0,24
Рагуза	Сицилия	9	0,28
Грозный	РФ	8	1,5
Карами	Китай	14	1,8
Уилмингтон	Калифорния	14	5
Белаим	Египет	20	13
Баскан	Венесуэла	29	18

В работе [18] приведены примеры значений β для разных нефтей Удмуртии. Значения β важно знать при принятии решения по выбору методов депарафинизации скважин. Церезины, как наиболее тугоплавкая часть твердых углеводородов, составляющих парафиновую часть АСПО, выпадают первыми из нефтяного потока [19]. Содержание парафинов в АСПО увеличивается в направлении от забоя скважины к устью. Данные по составу АСПО из месторождений нефтей Башкирии показывают, что большинство осадков относятся к отложениям парафинового осадочного материала [20].

Анализ состава АСПО, отобранных на различных глубинах скважин, показывает, что на глубине более 1000 м содержится больше асфальто-смолистых веществ, чем парафинов [21]. Механические примеси на таких глубинах практически не участвуют в формировании отложений (их содержание не превышает 4–5 масс. %).

С уменьшением глубины скважин наблюдаются снижение содержания асфальто-смолистых веществ в АСПО, а также увеличение количества механических примесей и твердых парафинов. Чем ближе к устью скважины, тем в составе АСПО больше церезинов, и, соответственно, тем выше структурная прочность отложений.

Несмотря на то что в составе АСПО содержание асфальтенов и смол, как правило, значительно ниже, чем парафинов, их присутствие в нефти может оказывать существенное влияние как на кинетику образования парафиновых кристаллов, так и на их строение за счет адсорбции на поверхности парафиновых кристаллов или соосаждения [22–24].

1.1.2. Процессы кристаллизации и структура парафиновых отложений

Современные представления о механизме образования парафиновых отложений на скважинном оборудовании [3–7] можно условно подразделить на осадочно-объемную теорию и кристаллизационно-поверхностную. Первая предполагает, что кристаллы

парафина образуются в объеме движущейся нефти и постепенно оседают на поверхности металла и закрепляются на ней, образуя осадочный слой органических отложений. По второму механизму – парафиновые кристаллы образуются непосредственно на металлической поверхности и постепенно кристаллизуются в комплексы. Процесс кристаллизации парафина на поверхности идет за счет подпитки из нефтяного раствора. Существует еще и третий механизм – это смешанный путь, сочетающий все особенности первых двух. При этом состояние поверхности и ее природа существенным образом влияют на течение процесса образования парафиновых отложений.

Необходимыми условиями формирования парафиновых отложений являются:

- наличие в нефти высокомолекулярных соединений углеводородов – в первую очередь парафинов;
- снижение пластового давления до давления насыщения;
- снижение температуры потока до значений, при которых происходит выделение твердой фазы из нефти;
- наличие подложки с пониженной температурой, на которой кристаллизуются высокомолекулярные углеводороды с достаточно прочным сцеплением их с поверхностью, исключающим возможность срыва отложений потоком газожидкостной смеси или нефти при заданном технологическом режиме.

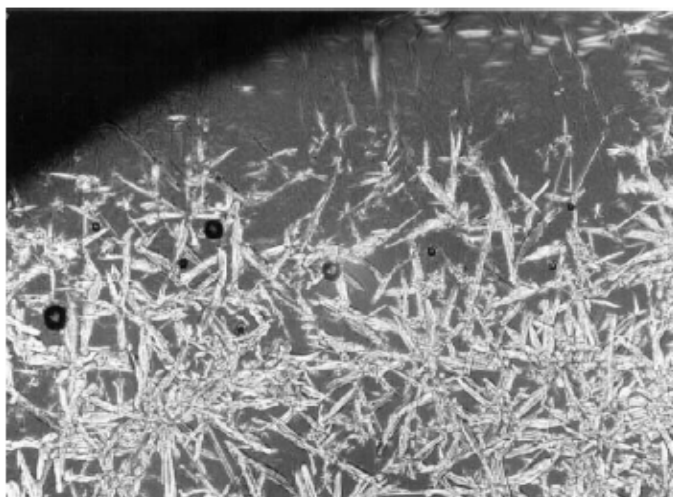
Существует множество и других факторов, способствующих или препятствующих интенсивному формированию парафиновых отложений. К наиболее существенным из них могут быть отнесены скорость потока нефти, процесс выделения газа при снижении давления в трубопроводе, наличие механических примесей, являющихся активными центрами кристаллизации, состояние поверхности оборудования, обводненность продукции скважины и др.

При изменении температуры парафиновые углеводороды претерпевают фазовые переходы – плавление, кристаллизацию, переход из одной кристаллической модификации в другую, растворение одной фазы в другой, насыщение или пересыщение одной фазы другой [6].

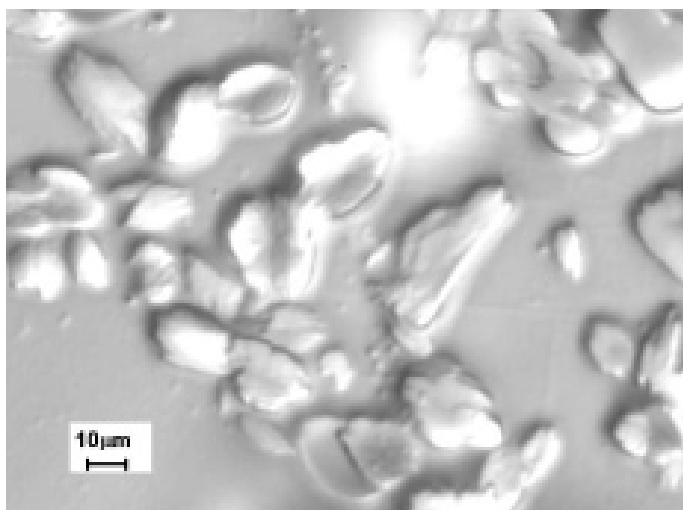
Характер кристаллизации парафинов (церезинов) при охлаждении нефти и нефтепродуктов зависит от скорости зарождения кристаллизационных центров и скорости роста кристаллов. Чем ниже температура, тем выше скорость зарождения центров кристаллизации, но меньше скорость роста кристаллов. Поэтому обычно при относительно высоких температурах образуется небольшое число крупных кристаллов, а при низких температурах – много мелких. Кроме того, на форму, структуру и количество образующейся кристаллической фазы оказывают влияние свойства кристаллизующихся компонентов (температура и теплота плавления) и среды (вязкость), их растворимость, наличие поверхностно-активных веществ и различных примесей, скорость охлаждения, степень перемешивания и др. [25].

Общая скорость кристаллизации определяется скоростью образования центров кристаллизации (или зародышей новой фазы) и скоростью роста кристаллов. Вторая стадия кристаллизации – многоступенчатый процесс, который по различным причинам может останавливаться на любой промежуточной стадии. Условия кристаллизации влияют не только на скорость этого процесса, но и на характер образующихся кристаллических структур. Монокристаллы образуются только в особых условиях. Обе стадии кристаллизации сильно зависят от температуры. Понижение температуры благоприятствует образованию зародышей кристаллизации, но в то же время уменьшает молекулярную подвижность, а вместе с ней и скорость роста кристаллов. Поэтому температурная зависимость скорости кристаллизации проходит через максимум [6, 26].

Первой ступенью процесса кристаллизации, обусловленного присутствием в нефтях парафиновых углеводородов, является выделение кристаллов из парафинов. Рост зародышей может быть одномерным, двумерным или трехмерным, при этом образуются стержни (иглы), диски (пластины) или крупные сферические образования (сферолиты), поэтому форма кристаллов парафинов различна (рис. 4).



a



б

Рис. 4. Игольчатые (*a*) и пластинчатые (*б*) кристаллы парафинов

В работе [27] также указывается, что в зависимости от условий кристаллизации парафиновые углеводороды могут кристаллизоваться либо в форме пластин, либо в виде игл, при этом пластинчатая форма является основной при кристаллизации из растворов слабой и средней концентрации, а иглы образуются при охлаждении сильно концентрированных растворов. Аналогичное наблюдение содержится в [28]. Здесь вводится понятие «концентрация изменения», под которым подразумевается та концентрация, при которой исчезают пластины и появляются иглы. Ряд исследователей, наоборот, отмечает, что форма кристаллов не зависит от условий кристаллизации, а определяется строением парафиновых углеводородов [29].

Большинство алканов имеет несколько аллотропических модификаций, кристаллизуясь в гексагональной, триклинной, моноклинной и орторомбической формах. Некоторые изоалканы, преимущественно с симметричным и компактным расположением боковых цепей в молекуле, при охлаждении застывают в стекловидную массу. Все *n*-алканы с нечетным числом атомов углерода (нечетные), начиная с C_9 , и с четным, начиная с C_{36} , относящиеся к полиморфным соединениям, могут кристаллизоваться во всех четырех формах [19]. При температуре большей, чем температура полиморфного перехода, все нечетные *n*-алканы образуют кристаллы гексагональной формы, а ниже этой температуры – ромбической. Для четных *n*-алканов, начиная с C_{24} , в высокотемпературной области характерна гексагональная кристаллическая структура, которая при понижении температуры переходит в триклинную (для C_{18} – C_{26}) и моноклинную (для C_{25} – C_{36}) [30].

Для низкомолекулярных алканов температура перехода одной кристаллической структуры в другую на десятки градусов ниже температуры плавления, в то время как для высокомолекулярных алканов этот интервал составляет всего 3–16°C, а для некоторых вообще не обнаруживается. При кристаллизации из неполярных растворителей, в том числе из неполярных фракций, образуются кристаллы орторомбической формы. Характерна ступенчатая слоистость кристаллов, т.е. каждый новый слой кристаллизуется на

предыдущем, образуя пирамиду из параллельных ромбических плоскостей [26].

Скорость выделения твердой фазы из раствора на образовавшихся центрах кристаллизации в значительной мере зависит от вязкости среды, средней длины диффузионного пути молекул к центрам кристаллизации, среднего радиуса молекул твердых углеводородов и разности между концентрацией раствора и растворимостью выделившейся твердой фазы при температуре кристаллизации [6].

В присутствии САК структура кристаллов резко изменяется. При этом влияние САК проявляется не только в диспергирующем эффекте, но и в глубоких изменениях формы и структуры самих кристаллов [30].

Асфальтены, уже находящиеся в условиях кристаллизации в твердой фазе, не могут образовывать с углеводородами совместные кристаллы или твердые растворы. Они могут участвовать в этом процессе лишь как центры кристаллизации или как частицы, способствующие агрегированию кристаллов углеводородов. Однако такое их поведение возможно лишь при предварительном разрушении их сольватной оболочки путем нагрева [31]. Таким образом, при формировании твердой фазы асфальтены выступают как компонент, способствующий укрупнению частиц, превращая их в агрегат сложной структуры.

Молекулы смол, содержащие длинные алкильные цепи, способны образовывать с парафинами совместные кристаллы за счет этих цепей. При этом полициклическая полярная часть молекул смол оказывается направленной наружу и тем самым затрудняет доступ парафиновых молекул к поверхности кристаллов и блокирует дальнейший их рост. В результате в присутствии таких смол образуются относительно мелкие кристаллы неправильной формы [32].

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 углеводородов [6]. Адсорбция таких смол

на поверхности кристаллов в процессе кристаллизации вызывает поверхностные перенапряжения, усиливающиеся в связи с одновременным ростом и сжатием кристаллов из-за снижения температуры, вследствие чего поверхность кристаллов деформируется за счет смещения слоев. Активные участки, образовавшиеся в результате таких деформаций, не блокированные в момент образования смолами, служат новыми центрами кристаллизации, что приводит к образованию дендритных кристаллов, сформировавшихся из нескольких центров кристаллизации [26]. Так, в зависимости от условий кристаллизации могут возникать различные модификации кристаллических структур: дендритная, сферолитная и смешанная – дендритно-сферолитная.

Сферолиты состоят из множества кристаллических волокон (фибрилл), которые растут радиально из общего центра. Фибриллы представляют собой лентообразные пластинки, скручивающиеся вдоль собственной оси и принимающие при этом винтообразную форму. При повышении температуры кристаллизации или при большом содержании в нефти САВ фибриллы могут собираться в обособленные пучки. Исследования показали [6], что динамика роста сферолита состоит в удлинении основных радиальных фибрилл, дающих впоследствии соответствующие ответвления в сторону жидкой фазы с более высокой концентрацией молекул парафина.

Различают две стадии процесса роста сферолитов. Первая стадия характеризуется ростом кристаллических фибрилл от центра кристаллита к периферии, в процессе которого промежуточное пространство между фибриллами заполняется нефтью. При этом на боковых гранях кристаллизация идет медленнее, но с течением времени все большее пространство заполняется кристаллическими нитями и плотность сферолитов увеличивается. На второй стадии внутри сферолита происходят процессы перекристаллизации, приводящие к общему уплотнению его структуры. Микроскопические исследования кристаллитов, возникающих в нефти, показали, что они имеют дендритно-сферолитную структуру [6].

1.1.3. Структура смолисто-асфальтеновых компонентов нефтяных отложений

Смолисто-асфальтеновые вещества могут находиться в нефти в молекулярно-растворенном, коллоидно-диспергированном состоянии или в виде макрофазы. Переход из одного состояния в другое может быть связан с изменением состава растворителя и температуры [33].

В настоящее время общепринятой модели строения асфальтеновой молекулы не существует. Базовой моделью организации надмолекулярной структуры асфальтеновых компонентов стала пачечная модель, согласно которой асфальтены рассматривались в виде «сэндвичных» структур, представляющих параллельные нафтоароматические слои, связанные между собой за счет образования комплекса с переносом заряда.

В рамках модели Йена [27] зависимость молекулярной массы асфальтенов от условий выделения и природы растворителя объясняется ассоциацией, которая предполагает четыре уровня структурной организации асфальтенов:

- 1) молекулярно-диспергированное состояние, в котором асфальтены находятся в виде отдельных слоев;
- 2) коллоидное состояние, являющееся результатом образования частиц с характерными размерами;
- 3) дисперсное кинетически устойчивое состояние, возникающее при агрегировании частиц;
- 4) дисперсное кинетически неустойчивое состояние, сопровождающееся выделением осадка [33].

Последующее развитие представлений о механизме межмолекулярного взаимодействия асфальтенов в НДС связано с исследованиями Ф.Г. Унгера, Н.Н. Красногорской, Л.Н. Андреевой. Согласно теории Унгера [18], нефти и нефтяные системы, содержащие САВ, являются термодинамически лабильными парамагнитными ассоциированными растворами. Ядра ассоциатов таких растворов образованы асфальтенами, в центре которых локализованы стабильные свободные радикалы, а окружающие ядра

сольватные слои состоят из диамагнитных молекул смол. Часть диамагнитных молекул смол способна переходить в возбужденное триплетное состояние и подвергаться гомолизу. Поэтому смолы являются потенциальным источником асфальтенов. Изменение концентрации парамагнитных центров связано с изменением строения и количества данных ассоциативных комбинаций.

Вслед за пачечной моделью развитие получила идея о центрально-симметричном устройстве частицы САВ. Д. Пфайфером и Р. Саалем была предложена статическая модель строения структурной единицы асфальтенов, согласно которой ядро структурной единицы образовано высокомолекулярными полициклическими углеводородами и окружено компонентами с постепенно снижающейся степенью ароматичности [33]. Однако в рамках статической модели САВ не удавалось найти объяснения многочисленным результатам экстремального изменения свойств нефтяных дисперсных систем под влиянием внешних факторов. Поэтому позже была предложена динамическая модель строения САВ [34], согласно которой асфальтены находятся в нефти в форме коллоидных частиц-полиассоциатов (мицелл), образующих «ядро», состоящее из высокомолекулярных полициклических конденсированных соединений и сольватированное полярными молекулами нефтяных смол (сольватный слой). Такая частица получила название сложной структурной единицы (ССЕ) нефтяной дисперсной системы [35]. Согласно данной модели размеры ядра и сольватного слоя асфальтеновой частицы зависят от влияния внешних факторов (растворителя, температуры, концентрации ПАВ и др.) и изменяются антибатно. Уменьшение размеров ядра сопровождается ростом толщины сольватного слоя и наоборот. Подобные изменения приводят к перераспределению компонентов нефти между ядром, сольватным слоем и дисперсионной средой, вследствие чего наблюдается экстремальное изменение физико-химических свойств НДС [33].

В современной литературе модель асфальтеновой молекулы, в которой единственное ядро, представляющее собой плоскую систему конденсированных ароматических колец, окружено «коро-

ной» боковых алифатических цепочек, получила название «континентальной» [36]. Среди молекул «континентального» типа, в зависимости от доли ароматического ядра, различают молекулы-«пропагаторы» – с большим конденсированным ароматическим ядром и бедным алкильным окружением, которые характеризуются пониженным отношением водорода к углероду, повышенным фактором ароматичности и высокой склонностью к агрегированию, и молекулы «терминаторы» – с небольшим ароматическим ядром и богатым алкильным окружением, характеризующиеся, соответственно, противоположными свойствами [22].

Часть исследователей [37–39] придерживается альтернативной концепции «молекулы-архипелага». В подобной асфальтеновой молекуле имеется множество небольших ароматических кластеров, в каждом из которых количество ароматических колец не превышает трех-четырех, соединенных между собой алифатическими, сульфидными, эфирными и сложноэфирными мостиками. Впервые подобная структура асфальтеновой молекулы была обнаружена в битуме Атабаски [23]. Асфальтеновые молекулы типа «архипелаг», в зависимости от количества активных центров в них, также делятся на молекулы-пропагаторы и молекулы-терминаторы. По сравнению с молекулами «континентального» типа для макромолекул типа «архипелаг» характерны совершенно иные виды надмолекулярных образований. Присутствие длинных мостиковых цепочек способствует конформационным преобразованиям в индивидуальных макромолекулах, что предопределяет возможность формирования комплексов типа гость – хозяин. Кроме того, в агрегатах из молекул асфальтенов типа «архипелаг» не все ароматические области вовлекаются в формирование агрегата, что благоприятствует формированию межагрегатных связей [22, 23].

В настоящее время доказано существование в асфальтенах молекулярных структур обоих типов. При этом преобладание молекулярных структур типа «континент» или «архипелаг» определяет размер и структуру образующихся асфальтеновых агрегатов и, соответственно, свойства НДС.

Согласно современной модели асфальтенового агрегата, ядро которого состоит из асфальтенов «континентального» типа, а периферию составляют молекулы типа «архипелаг», необходимость в сольватирующем действии смолистых компонентов не обоснована. То есть к настоящему времени не выявлено какой-либо количественной взаимосвязи между смолистыми и асфальтеновыми компонентами, что свидетельствует в пользу лиофильной модели нефтяных дисперсных систем [22, 40, 41]. Таким образом, структура асфальтеновых молекул и основные типы межмолекулярных взаимодействий, ответственных за формирование надмолекулярных структур в нефтяных дисперсных системах, в литературе подробно изучены. Поэтому в настоящее время достаточно важной задачей является выявление зависимости структуры надмолекулярных образований асфальтенов и их свойств от внешних условий, а также исследование влияния структурных преобразований асфальтенов на макроскопические характеристики нефтяных дисперсных систем.

Вопрос о роли асфальтенов в процессах образования АСПО на сегодняшний день однозначного ответа не имеет. Так, авторы [42] указывают на отсутствие каких-либо доказательств о синергетических взаимодействиях парафиновых углеводородов и асфальтенов при формировании АСПО, ссылаясь на идентичность химического состава асфальтенов, выделенных из нефти и АСПО парафинового типа. В то же время авторы [43] отмечают, что для асфальтенов, выделенных из отложений, характерна меньшая ароматичность и более высокое содержание гетероатомов по сравнению с асфальтенами, остающимися в нефти. Согласно другим исследованиям [44], свойства твердых осадков, образующихся при взаимодействии асфальтенов с парафинами, отличаются от свойств образующих их компонентов и в большой степени определяются свойствами асфальтенов, чем составом парафинов и способом формирования данного осадка.

1.2. Процессы образования АСПО

1.2.1. Механизм образования АСПО

Процесс формирования АСПО достаточно сложен, а вопрос о механизме этого процесса является одним из ключевых. Под механизмом формирования АСПО принято понимать совокупность процессов, обуславливающих накопление твердой фазы на поверхности промыслового оборудования при добыче и транспорте нефти [6]. В одной из первых отечественных работ А.Д. Амирова [7] было высказано предположение о том, что образование отложений на стенках оборудования связано с осаждением выделившейся в твердую фазу части парафина.

Известно, что основное влияние на растворяющую способность нефти оказывают ее температура и содержание легких фракций. При движении нефти от забоя скважины к устью происходит постепенное остывание нефти за счет тепловых потерь. Снижение давления приводит к выделению из нефти газа и значительному уменьшению ее растворяющей способности. Кроме того, при разгазировании нефти проявляется эффект Джоуля–Томсона [24], ведущий к снижению температуры потока. Выяснение, какой из факторов – снижение температуры нефти или ее разгазирование – в наибольшей степени влияет на выпадение твердой фазы, потребовало много времени.

Первые исследования в этой области были выполнены Рестли [6], который считал, что основной причиной выпадения парафина является уменьшение растворимости его за счет снижения температуры нефти при отдаче тепла в окружающую среду, а разгазирование нефти является второстепенным фактором. Браун развил теорию Рестли в своей работе [46]. И.И. Кравченко [24] утверждал, что основной причиной выпадения парафина из нефти в фонтанных и глубиннонасосных скважинах следует считать постепенное разгазирование нефти при ее подъеме к устью скважины. Доминирующую роль разгазирования в процессе парафинизации отмечали в своих работах и другие авторы [47].

П.П. Галонский [21] впервые указал на особую роль газовых пузырьков в формировании отложений. В исследованиях Н.Н. Непримерова и А.Г. Шарагина [30] процесс парафинизации целиком связывался с кинетикой зарождения, развития и разрушения газовых пузырьков. По мнению Н.Н. Непримерова, определяющая роль в образовании АСПО принадлежит кристаллам парафина, возникшим на поверхности пузырьков газа, которые появляются непосредственно на стенках промыслового оборудования. Утверждалось, что зарождение газового пузырька носит скачкообразный характер, в результате чего вокруг образовавшегося пузырька возникает локальная зона пониженной температуры, что приводит к выпадению парафина из раствора в непосредственной близости у поверхности пузырьков. Кристаллики парафина закрепляются на пузырьках вместе с САВ и образуют прочную смолопарафиновую оболочку. При отрыве пузырька часть твердых частиц, имевшихся на границе раздела фаз, остается на стенках труб, образуя прочные отложения. При этом автор указывает на отсутствие твердой фазы в свободном состоянии в потоке вследствие флотации всего парафина газовыми пузырьками. С.Ф. Люшин [48] придавал большое значение наличию газовых пузырьков в нефтяном потоке, образующихся не только на стенках, но и в объемной фазе и гидродинамике потока.

Работа Г.А. Бабалаяна [20] впервые ориентировала исследования в направлении раскрытия механизма парафинизации с позиций физико-химических явлений. Автор считал, что процесс образования отложений носит, прежде всего, адсорбционный характер.

В целом, все точки зрения можно разделить на три группы [6]. Первая группа авторов считала, что в образовании отложений участвуют кристаллы парафинов, образовавшиеся в нефти и затем закрепившиеся на стенках оборудования. Вторая группа признавала особую роль газовых пузырьков. Третья группа полагала, что АСПО возникают за счет кристаллов парафина, выросших непосредственно на контактирующей с нефтью поверхности.

Исследованиями В.П. Тронова [6] была показана несостоятельность теории о флотации пузырьками газа кристаллов парафина в объеме нефти. Им также были исследованы особенности механиз-

ма парафинизации поверхности в четырехфазном потоке (нефть – газ – парафин – вода) и установлено, что механизм образования АСПО заключается в зарождении и росте кристаллов парафина непосредственно на контактирующей с нефтью поверхности, а затем на образовавшейся смолопарафиновой подложке.

Согласно современным представлениям о механизме образования и роста АСПО, доминирующая роль принадлежит транспорту частиц парафина в пограничном ламинарном слое под действием молекулярной диффузии [49–51]. В результате охлаждения нефти под воздействием более низких температур окружающей среды в тонком пристенном слое возникает радиальный температурный градиент, существование которого приводит к образованию градиента концентрации растворенного парафина и движению растворенных частиц парафина к стенкам оборудования [52]. В пограничном слое, благодаря броуновскому движению, частицы непрерывно соударяются со стенкой трубы, и когда удерживающие частицу силы на поверхности превосходят инерционные силы, она закрепляется на подложке [53], т.е. происходит кристаллизация и выделение парафинов из НДС. Кристаллизация парафинов начинается с наименее растворимых углеводов, имеющих относительно большую молекулярную массу. Выделяющиеся кристаллы парафинов, соединяясь между собой, образуют прочную структурную решетку, в ячейках которой заключена жидкая фаза нефти.

Скорость роста твердых отложений на стенке трубопровода за счет молекулярной диффузии определяется уравнением диффузии Фика [52]

$$dG/dt = AD_m dC/dy,$$

где G – общий объем отложений парафина, A – площадь поверхности, D_m – коэффициент молекулярной диффузии, dC/dy – производная от объемной доли растворенных в нефти частиц парафина по расстоянию от стенки трубы.

Из приведенного уравнения следует, что интенсивность формирования отложений определяется концентрацией частиц парафина в единице объема и толщиной диффузионного слоя.

В работе [54] отмечается важность такой стадии процесса образования АСПО, как износ сформировавшегося отложения в результате трения между поверхностью отложения и потока движущейся нефтяной системы. Осаждение крупных частиц приводит к искажению поверхности, делая ее все более неровной, шероховатой [55]. Выступы и отдельные гранулы, непрочно сцепленные с поверхностью, могут быть смыты потоком нефти. Такое последовательное разрушение и новое нарастание слоя АСПО воспринимается как снижение интенсивности парафинизации со временем.

В технической литературе отложения часто именуются как «парафиновые», а накопление отложений на поверхностях нефтепромышленного оборудования обозначается термином «парафинизация» вследствие преобладания в отложениях парафиновой фракции. Однако авторы [56] указывают на необходимость принятия во внимание смолисто-асфальтеновой части АСПО наравне с парафиновой компонентой при изучении процесса осадкообразования. Это обусловлено тем, что чисто парафиновые отложения характеризуются хрупкостью и низкой сцепляемостью с поверхностью промышленного оборудования и чаще всего не представляют серьезной проблемы. В присутствии же САВ образуются плотные АСПО, прочно сцепленные с металлической поверхностью, т.е. происходит усиление структурно-механических свойств осадков. Таким образом, присутствие САВ, как поверхностно-активной части нефти, способно играть существенную роль в процессах адсорбции и адгезии твердых компонентов.

1.2.2. Факторы, влияющие на образование АСПО

Многочисленные промысловые исследования позволили к настоящему времени подтвердить выводы, сделанные на основании лабораторных исследований, а также выделить следующие факторы, влияющие на процесс образования АСПО [6]:

- нарушение гидродинамического равновесия газожидкостной системы в результате снижения давления по стволу скважины ни-

же давления насыщения нефти газом и последующее разгазирование нефти;

- снижение температуры нефтяного потока до температуры начала кристаллизации парафина и ниже;
- компонентный состав нефти;
- обводненность нефти и объемное соотношение фаз;
- гидродинамический режим течения скважинной продукции;
- шероховатость стенок труб и наличие механических примесей.

Интенсивность образования АСПО зависит от преобладания одного или нескольких факторов, которые могут изменяться от забоя до устья скважины, что приводит к тому, что количество, состав и свойства АСПО не являются постоянными [3].

По мнению большинства ученых, основным фактором, определяющим процесс парафинизации промышленного оборудования, является понижение температуры НДС при ее движении по трубопроводам и от забоя до устья скважины [3, 6, 57]. Снижение температуры нефти уменьшает свободу действия молекул. В результате их сближения возникает большое число групп связанных молекул; плотность нефти повышается, а ее растворяющая способность понижается [24]. Характер распределения температуры по стволу скважины определяется главным образом условиями теплоотдачи окружающим породам. Влияние температурного фактора на процесс осадкообразования исследовалось в работах [58–60].

При снижении температуры нефти до величины температуры насыщения нефти парафином и менее начинается процесс формирования микрокристаллов АСПО. Температура насыщения нефти парафином, на величину которой значительно влияет газонасыщенность пластовой нефти и ее разгазирование, определяет глубину начала кристаллизации АСПО в скважине и интервал осадкообразования [6]. При подъеме нефти в скважинах температура насыщения, с одной стороны, уменьшается из-за снижения давления, с другой – увеличивается по мере выделения растворенного в нефти газа в свободную фазу. Влияние второго фактора обычно

является преобладающим, поэтому температура насыщения нефти парафином в поверхностных условиях практически всегда выше, чем для пластовой нефти [61].

В работе [3] показано увеличение интенсивности формирования АСПО при газовыделении в результате флотации газовыми пузырьками взвешенных частиц парафина и откладывания их на стенках труб.

Таким образом, понижение температуры и разгазирование приводит к перенасыщенности нефти парафином, что обуславливает образование зародышей, рост и агломерацию кристаллов.

Существенное влияние на образование АСПО оказывает химический состав нефти и, в частности, содержание в ней твердых углеводородов. Наличие в нефти полярных соединений, таких как САВ, способно изменить характер кристаллизации высокомолекулярных парафинов. Зависимость температуры кристаллизации парафина от соотношения концентраций САВ и парафина носит линейный характер – с увеличением соотношения САВ : парафины температура начала кристаллизации снижается [3, 59, 61].

По характеру влияния на кристаллизацию парафина смолы действуют как присадки-депрессаторы объемного действия, а асфальтены – как присадки поверхностного действия [3]. Депрессорное действие САВ связано с тем, что они, адсорбируясь на кристаллах парафина, снижают его поверхностное натяжение, что приводит к десольватации кристаллов и изменению характера кристаллизации [62]. Между кристаллами значительно ослабляются силы коагуляционного сцепления, что препятствует образованию объемной структурной сетки, и кристаллы парафина остаются в подвижном состоянии [54]. Депрессорное действие асфальтенов может протекать и по другому механизму. Мицеллы и микрочастицы асфальтенов служат центрами кристаллизации парафина, который в этом случае кристаллизуется в виде компактных друз, выпадающих из раствора, вследствие чего объемная структурная решетка парафина не образуется [63, 64]. Совместное осаждение САВ с твердыми ПУ приводит к формированию отложений, имеющих в своей структуре значительную долю аморфных зон, что отражается на свойствах АСПО [50].

В исследованиях Тронова [6] показано, что протекание процессов адсорбции САВ на поверхности кристалла парафина приводит к возникновению дендритных структур большого объема и низкой плотности, свободные полости которых заполнены нефтью. Следует отметить, что смолы адсорбируются парафинами тем лучше, чем выше молекулярная масса парафинов. Кристаллы легкоплавких углеводородов из-за невысокой удельной поверхности обладают меньшей адсорбционной способностью [24].

В работе [6] установлено, что при увеличении содержания асфальтенов в нефтяной системе наблюдается увеличение доли имобилизованной дисперсной фазы в составе АСПО в 3–6 раз.

Наличие в нефти частиц песка, глины и других механических примесей также способствует связыванию кристаллов парафина, смол и асфальтенов в агломераты и осаждению их на стенках оборудования.

Из гидродинамических факторов наибольшее влияние на отложения парафина оказывают скорость потока и качество поверхности [3, 54]. Прежде всего, скорость потока влияет на рост кристаллов за счет непрерывного контакта с порциями нефти с повышенной концентрацией твердых углеводородов (процессы массообмена) и на темп охлаждения нефти [3, 59].

При ламинарном характере течения, т.е. низких скоростях потока, формирование АСПО происходит достаточно медленно. При турбулизации потока интенсивность отложений вначале возрастает. Дальнейший рост скорости движения газожидкостной смеси ведет к уменьшению интенсивности отложения АСПО, так как большая скорость движения смеси позволяет удерживать кристаллы парафина во взвешенном состоянии и выносить их из скважины. Кроме того, движущийся поток срывает часть отложений со стенок труб, чем объясняется резкое уменьшение отложений в интервале 0–50 м от устья скважины [3, 59]. При больших скоростях движения поток смеси охлаждается медленнее, чем при малых, что также замедляет процесс образования АСПО. Максимум интенсивности образования отложений наблюдается при значениях критерия Рейнольдса, характерных для области перехода из зоны

гладкого трения в зону смешанного трения, когда толщина диффузионного подслоя становится сопоставимой с высотой выступов шероховатости стенки. Интенсивность образования АСПО возрастает с уменьшением размера частиц парафиновых углеводородов [3, 47, 54].

Состояние внутренней поверхности материала труб и оборудования определяет скорость формирования АСПО, их толщину, конфигурацию, форму, структуру и плотность. Первым из отечественных ученых на этот факт обратил внимание П.П. Галонский [21].

Микронеровности являются очагами вихреобразования, разрыва слоя, замедлителями скорости движения жидкости у стенки трубы. Это служит причиной образования центров кристаллизации отложений, прилипания кристаллов парафина к поверхности труб, блокирования их движения между выступами и впадинами поверхности [53]. Влияние шероховатости выражается не только в способности механического закрепления соприкасающихся с поверхностью частиц, но и во влиянии на смачиваемость с соприкасающейся жидкостью. Этот фактор является определяющим в вопросе физической адсорбции и адгезии материалов на поверхностях осаждения. Чем более гидрофобна поверхность, тем больше степень ее шероховатости, тем интенсивнее процесс парафиноотложения при прочих равных условиях. Следует отметить, что нефтяные ПАВ способны модифицировать поверхности различной природы. Они существенно меняют свойства гидрофильных поверхностей, снижая их гидрофильность, и практически не оказывают влияния на гидрофобные поверхности.

2. СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ

В настоящее время в балансе добываемого углеводородного сырья существенно возросла доля высокопарафинистых и высокосмолистых нефтей и высокопарафинистых газовых конденсатов, отличающихся высокими температурами застывания. В этой связи возникают проблемы их добычи, подготовки, транспорта и переработки, обусловленные значительным повышением вязкости, а также потерей текучести при пониженных температурах окружающей среды. В этих условиях рассматриваемые типы углеводородного сырья проявляют аномальные реологические свойства. Характер их течения приобретает ярко выраженные неньютоновские свойства. При этом одной из проблем, приобретающих исключительно острый характер, является транспорт подобных углеводородных систем. Необходимы прогнозные данные по поведению смесей в процессе их перекачки и переработки, а также разработка комплекса мероприятий, позволяющих в возникших конкретных климатических условиях осуществить транспорт, переработку и хранение сырьевых композиций [65]

Для снижения температуры застывания и улучшения реологических характеристик добываемой нефти на месторождениях с тяжелой, высоковязкой нефтью нефтяники используют целый ряд технологий: термическая обработка и другие методы физического воздействия, разбавление легкими фракциями нефти или различными растворителями, а также введением присадок, регулирующих вязкоупругие свойства нефти.

2.1. Химические методы улучшения вязкостно-температурных характеристик нефтей

Для улучшения реологических свойств высокопарафинистых нефтей используются химические методы обработки нефтей с применением депрессорных, ингибирующих и моющих присадок. В настоящее время в нефтяной промышленности используют очень большое количество присадок, но наибольшее распространение получили высокомолекулярные полимерные соединения различных типов [66].

2.1.1. Депрессорные присадки для улучшения вязкостно-температурных свойств нефтей

Депрессорные присадки к нефтям представляют собой нефтерастворимые синтетические полимерные продукты, введение которых в небольших количествах в высокопарафинистую нефть способно существенно изменять реологические свойства последней (температуру застывания, вязкость, напряжение сдвига) и предотвращать отложения парафина. Улучшение реологических свойств нефти под влиянием присадки позволяет решить практические задачи трубопроводного транспорта: снижает энергозатраты на перекачку, способствует увеличению производительности нефтепроводов, гарантирует надежность пуска нефтепровода после длительных остановок, а также уменьшает отложения парафина на стенках трубопровода и в резервуарах и т.д. [67]. Основным достоинством применения присадок является стабильность улучшения реологических свойств нефти на всем пути движения от забоя скважины до НПЗ в сложных климатических условиях.

В настоящее время описаны сотни соединений, в той или иной мере обладающих депрессорным действием: гетероорганические полимеры, сополимеры, блок-сополимеры и привитые сополимеры; некоторые углеводороды, состоящие из ароматических колец и

алкильных заместителей различной длины; смолистые природные высокомолекулярные соединения, содержащиеся в нефтях.

Полимерные вещества представлены в основном следующими гомо- и сополимерами: сополимеры этилена с полярными мономерами; полиолефины и их модификации; полимеры алкил(мет)акрилатов; полимеры производных малеиновой и фумаровой кислот.

Органические неполимерные соединения можно разделить на следующие: алкилароматические соединения, смолисто-асфальтеновые вещества, сложные эфиры, азотсодержащие соединения.

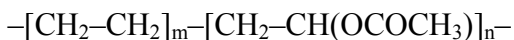
В жидких углеводородных смесях при достаточно высоких температурах *n*-алканы существуют в молекулярно-дисперсном состоянии. По мере охлаждения и приближения к температуре кристаллизации образуются подвижные конгломераты молекул нормальных алканов. При дальнейшем понижении температуры появляются первые кристаллы *n*-алканов, возникает коллоидно-дисперсное состояние (суспензия), образуются крупные кристаллы, которые в дальнейшем агломерируются, формируя пространственный каркас [68]. На всех этих этапах существует взаимодействие *n*-алканов и алкильных групп депрессора. Механизм этого взаимодействия путем образования комплекса-ассоциата *n*-алкана с депрессором имеет место во всех случаях, когда *n*-алкан находится в растворе. По-видимому, именно склонностью *n*-алканов к образованию ассоциированных комплексов *n*-алкан – депрессор объясняется способность последних снижать динамическую вязкость и облегчать прокачиваемость нефтей. Нефти, при температурах несколько выше температуры начала кристаллизации нормальных алканов, обладают четко выраженной структурной вязкостью. Образование ассоциированных комплексов *n*-алкана с депрессором препятствует созданию разветвленной структуры в жидкой углеводородной системе и тем самым способствует снижению ее динамической вязкости. При температуре ниже температуры начала кристаллизации *n*-алканов взаимодействие их с молекулами депрессоров, по-видимому, идет по механизму поверхностной сокристаллизации. Наиболее эффективное взаимодействие депрессора и *n*-алкана имеет место, когда депрессор вы-

деляется из раствора одновременно с *n*-алканом. В зависимости от растворимости и температуры выделения сополимер может играть роль собственно депрессора, когда он выделяется при температуре ниже температуры начала кристаллизации *n*-алканов, или зародышеобразователя, когда он выделяется при температуре выше температуры начала кристаллизации *n*-алканов [69].

2.1.1.1. Полимерные вещества

Сополимеры этилена с полярными мономерами. В разработке депрессорных присадок и их композиций к нефтям основное место занимают вещества на основе сополимеров этилена – самого распространенного и дешевого нефтехимического сырья, удешевляющего производство присадок [67]. Широкое применение в транспорте нефти находят сополимеры этилена с винилацетатом. Они производятся под различными торговыми названиями («Парадин-70», «Эватан», «Севафлюкс», разработанные в СССР ВЭС-501, ВЭС-502 и др.).

Полимерной основой многих присадок служат сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВИЛЕН) с массовой долей винилацетата 5–20 масс. %:



Полярные винилацетатные звенья обеспечивают значительные адгезионные свойства полимеров.

Значительное количество работ посвящено изучению сополимеров этилена с винилацетатом в качестве депрессора вязкости и температуры застывания [68–74]. Авторы [68] исследовали влияние этих сополимеров на вязкостно-температурные характеристики пяти иранских нефтей различного компонентного состава. Были выбраны высокопарафинистые нефти (>10 масс. % ПУ) с одинаковым ММР парафинов, но с различным содержанием асфальтенов. В термостатированные при 50°C нефти вводили присадки в коли-

чествах 0,05, 0,1 и 0,2 масс. %. Реологические данные получены в температурном интервале от 5 до 40°C. Показано, что с увеличением скорости сдвига значительно уменьшается эффективная вязкость, причем при высоких скоростях сдвига она имеет практически постоянные значения. Для нефти с низким содержанием асфальтенов вязкость изменяется от 580 мПа·с при скорости сдвига 70 с⁻¹ до 265 мПа·с при 300 с⁻¹, а для нефти с высоким содержанием асфальтенов уменьшается с 910 до 620 мПа·с при тех же скоростях сдвига. Результаты свидетельствуют о том, что работа депрессора зависит от молекулярной массы нефти и содержания асфальтенов. Хорошую эффективность присадки наблюдали на нефтях с низким содержанием асфальтенов и высокой молекулярной массой нефти, а также на высокопарафинистой нефти с низкой молекулярной массой. Известно, что асфальтены, являясь природными депрессантами нефтей, препятствуют образованию больших кристаллов, концентрируясь на гранях кристаллов парафинов. Скорость роста кристаллов этих парафинов намного меньше, чем в отсутствие асфальтенов. Введение присадок дополнительно понижает скорость их роста.

Полиолефины и их модификации. В качестве полимерной составляющей депрессорных присадок используются гомо- и сополимеры олефинов [75–79].

Синтезированы сополимеры малеинового ангидрида с различными сложными ненасыщенными эфирами с длиной заместителя C₂₂, которые затем модифицированы двумя ненасыщенными жирными спиртами [76]. Структуры сополимеров приведены на рис. 5. В ходе исследований выявлено, что присадка 22-OMR на основе сополимера малеинового ангидрида и α-олефина показала себя как хороший депрессор температуры застывания и вязкости. Сополимер состоит из четырех алифатических цепей разной длины, наличие различных аморфных и кристаллических областей и гидрофильно-липофильного равновесия делает эту присадку более эффективной по сравнению с остальными. Внесение 0,1 масс. % присадки способно снизить температуру застывания нефти на 12°C.

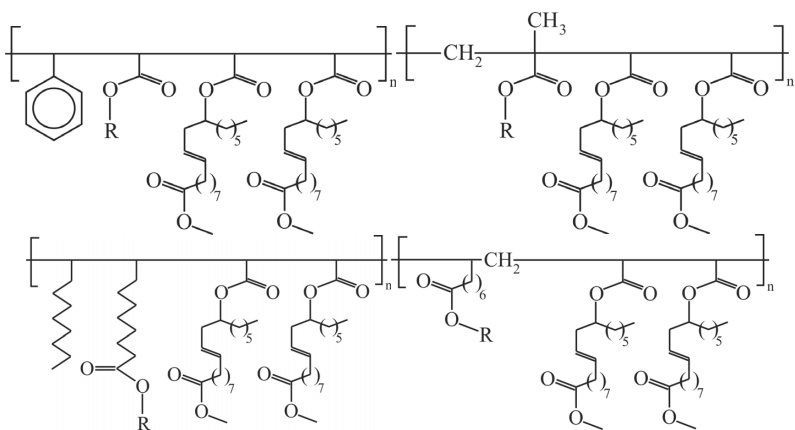


Рис. 5. Структуры синтезированных сополимеров малеинового ангидрида и α -олефина ($R = C_{22}H_{45}$)

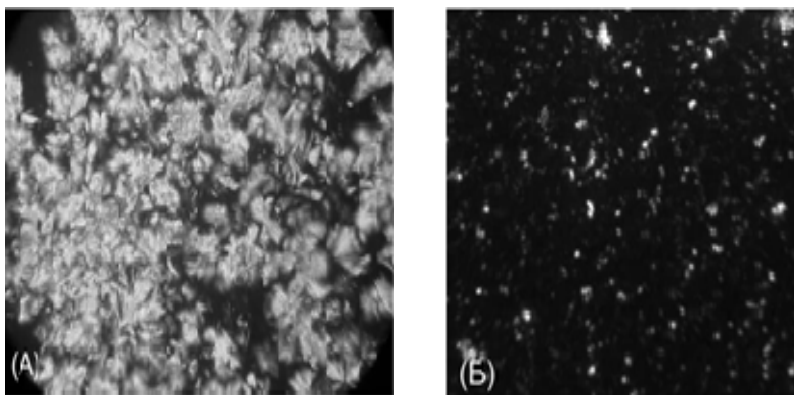


Рис. 6. Микрофотографии кристаллов парафинов исходной нефти (А) и при добавлении присадки 22-OMR (Б)

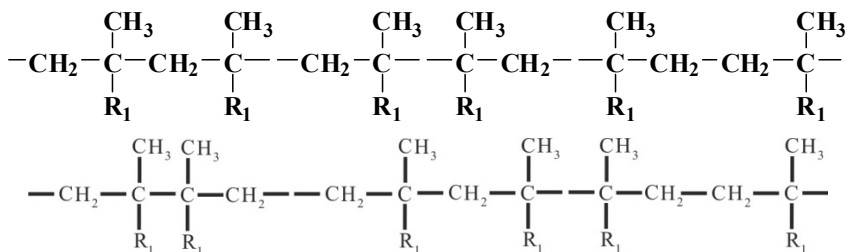
На рис. 6 представлены микрофотографии парафинов исходной нефти и нефти с добавлением 0,1 масс. % присадки 22-OMR. Кристаллы парафинов в исходной нефти имеют перистую структуру. При понижении температуры рост кристаллов усиливается вокруг

одного центра кристаллизации. При добавлении присадки происходит диспергирование парафинов, количество центров кристаллизации увеличивается, перистая структура переходит в сферолитную, что и приводит к уменьшению температуры застывания и вязкости нефти.

Полимеры алкил(мет)акрилатов. В качестве депрессорных присадок широкое распространение получили полимеры высших метакрилатов [80–85]. Синтезированы и охарактеризованы сополимеры, полученные сополимеризацией алкилметакрилатов высших жирных спиртов с длиной алифатического заместителя C_{14} , C_{16} , C_{18} и метилметакрилата (ММА) при следующих соотношениях мономеров: 30 : 70, 50 : 50, 70 : 30 [80]. Все полученные образцы проявляют хорошие депрессорные свойства. Наиболее эффективна присадка, содержащая 70% октадецилметакрилата и 30% ММА: введение в дизельное топливо 0,005 масс. % полимерной присадки позволило снизить температуру застывания на 22°C.

Эффективность товарных полиметакрилатов в качестве депрессорных присадок в значительной степени зависит от длины и степени разветвленности углеводородной цепи, природы и месторасположения алкильных заместителей.

Полиалкилметакрилаты с длинными боковыми цепями входят в группу «гребнеобразных» полимеров [67]. Их синтез проводят при повышенных температурах, расположение мономерных звеньев в цепях носит флуктуационный характер, т.е. под влиянием температуры звенья могут соединяться не только по типу «голова-к-хвосту», но и «хвост-к-хвосту» или «голова-к-голове» с образованием «дефектных» (слабых) связей:



Повышение стойкости полимеров к деструкции достигается сополимеризацией алкилметакрилатов и α -олефинов с получением сополимеров с регулярно чередующимися олефиновыми и эфирными звеньями.

Присадки, обладающие повышенной устойчивостью к термическим воздействиям, получены сополимеризацией алкилметакрилатов со стиролом, акрилонитрилом и арилалкеновой фракцией 130–190°C [67]. Депрессорная присадка, полученная сополимеризацией смеси метакрилатов (10–20 масс. % метил- и 80–90 масс. % этилизомеров) и 0,5–30 масс. % стирола, снижает температуру застывания нефтяного масла на 10°C.

Широко известны ингибиторы на основе сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот, которые в СССР были разработаны под торговыми названиями ДН-1 и ДН-МА [86]. Их близким аналогом по строению и применению является ингибитор осадкообразования марки Flexoil WM 1470 («Серво-Чемпион», Англия) [87].

Полимеры производных малеиновой и фумаровой кислот. Полимеры производных малеиновой и фумаровой кислот исследованы в качестве депрессоров вязкотемпературных параметров парафинистых нефтей [85, 88–92]. В работе [88] синтезированы сополимеры с различной длиной углеводородных заместителей (рис. 7). Максимальная депрессия температуры застывания в 30°C наблюдается при добавлении 1 масс. % присадки с длиной заместителя $C_{18}H_{37}$. Минимум депрессии (21°C) выявлен при введении образца с самой короткой боковой цепью. Также обнаружено снижение эффективной вязкости нефти при 27°C с 6,0 до 0,5 Па·с. Однако следует заметить, что такие впечатляющие результаты получены при использовании очень высоких концентраций присадки, тогда как в работах [89–92] добавка присадки была в 100 раз меньше.

Производные полиизобутилена. В качестве депрессорных присадок используют производные полиизобутилена, полученные реакцией с малеиновым ангидридом (полиизобутиленсукцинангидрид, торговая марка C5A) (рис. 8) и реакцией конденсации алкилсукцинангидрида с различными аминами (полиизобутиленсукцинимид, торговая марка СИМ-ДП) (рис. 9).

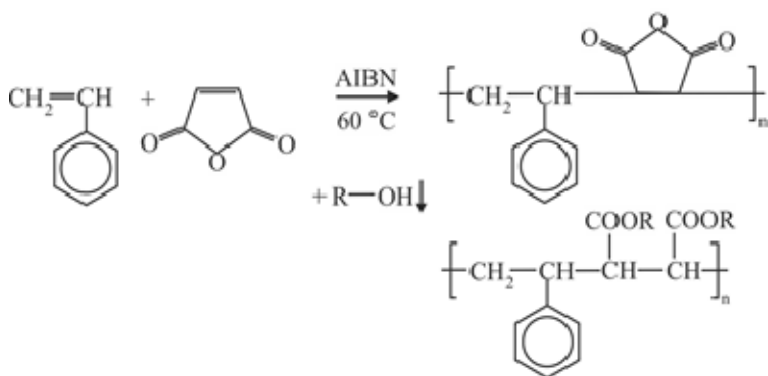


Рис. 7. Схема синтеза сополимеров стирол-малеиновый ангидрид в присутствии азобисизобутиронитрила (AIBN)

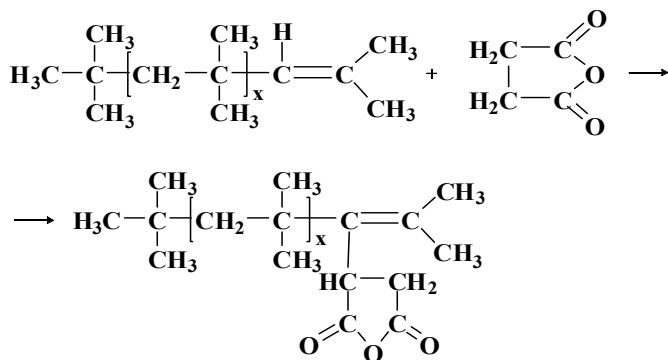


Рис. 8. Схема синтеза полиизобутиленисукцинангидрида

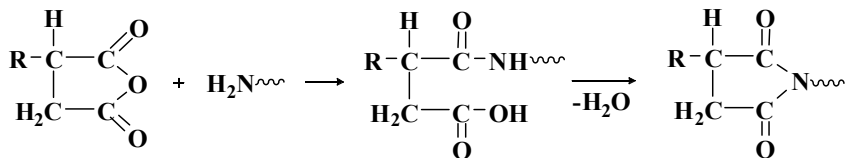


Рис. 9. Схема синтеза полиизобутиленисукцинимидида

На примере нефти Верхнечонского месторождения показано, что добавление 0,05 масс. % присадки СИМ–ДП способствует снижению эффективной вязкости в 1,4–2 раза, причем отмечается, что эффективность действия присадки возрастает с понижением температуры и депрессорный эффект сохраняется в течение 8 суток [94].

2.1.1.2. Органические неполимерные соединения

Сложные эфиры. Сложные эфиры различного состава исследованы в качестве депрессоров вязкостно-температурных свойств нефтей [95–97]. Авторами [95] синтезированы моно-, ди- и тризамещенные сложные эфиры этерификацией гексатриэтанолamina с олеиновой кислотой. В качестве объектов исследования выбраны две парафинистые нефти с различным содержанием асфальтенов. Полученные сложные эфиры позиционируются как присадки к дизельным топливам и депрессоры температуры застывания. Для нефти, содержащей 2,1 масс. % асфальтенов и 11,2 масс. % парафинов, лучшую эффективность показала присадка на основе моноолеатгексатриэтанолamina, которая понизила температуру застывания на 12°С при введении 0,1 масс. %. Добавка 0,1 масс. % присадки E_3T_6 (триолеат гексатриэтанолamin), имеющей высокую молекулярную массу, снижает температуру застывания нефти, содержащей 0,22 масс. % асфальтенов, на 18°С.

Смолисто-асфальтеновые компоненты нефтей – природные депрессоры температуры застывания. Сложность и разнообразие химического строения смолисто-асфальтеновых компонентов не позволяют описать их общими химическими формулами. Это наиболее высокомолекулярные соединения нефти и нефтепродуктов, а по химическому строению – конденсированные ароматические и нафтоароматические системы с алкильными боковыми цепями, связанные с пяти- и шестичленными гетероциклами, содержащими кислород, серу и азот. Асфальтены являются продуктами конденсации смол и превосходят их по молекулярной массе [98].

Олиго- и соолигомеры. Одним из способов улучшения транспортных свойств высоковязких и высокозастывающих нефтей является ввод в их состав синтетических компонентов, в качестве которых могут быть использованы низкомолекулярные олефины, длинноцепные α -олефины и их соолигомеры [67]. При этом носителями депрессорных свойств выступают длинноцепные алкильные радикалы, ароматические углеводороды с длинными алкильными радикалами и гетероциклические соединения. Чем длиннее углеродная цепь парафиновых углеводородов депрессорной присадки, тем большую депрессию температуры застывания они вызывают. Депрессия температуры застывания присадки с 15–19 атомами углерода составляет 35°C, а с 19–22 повышается до 55°C. Они по структуре близки к нефтяным маслам. Главное их преимущество состоит в их лучших низкотемпературных и вязкостно-температурных характеристиках.

2.1.2. Комбинированные присадки и механизм их действия

В настоящее время значительный интерес приобретают комбинированные депрессоры, включающие поверхностно-активный и полимерный компоненты. Вследствие различия структурно-механических свойств нефти, обусловленного разными физико-химическими свойствами, для каждого типа нефти необходимо подобрать свою присадку. В связи с этим для преодоления специфичности присадок актуально использование композиционных присадок [67].

Разработки 2–4-компонентных композиционных присадок имеют целью не только использование синергетического эффекта, но и возможность достижения сбалансированных свойств присадки как по снижению температуры застывания и реологических характеристик, так и по увеличению степени ингибирования парафиноотложения. В этой связи наиболее привлекательны композиционные присадки, содержащие поверхностно-активные

вещества [67]. Среди новых разработок в этой области следует отметить, что наиболее часто в качестве ПАВ используются моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов («Синтанол»), оксиалкилированные аминсоединения («Дипроксамин», «Оксамин») и оксиалкилированные алкилфенолы. Предлагаемые ингибиторы не отличаются большим разнообразием, включая в свой состав различные синтетические ПАВ (или их смеси) или естественные ПАВ из отходов различных производств [67].

Предлагается следующий вариант теоретического обоснования действия комбинированных депрессорных присадок. При понижении температуры наличие молекул поверхностно-активного вещества способствует двум взаимно независимым процессам. Во-первых, возможно образование новых центров кристаллизации, которые активно связывают молекулы кристаллизующихся твердых углеводородов, уменьшая их локальную концентрацию и нарушая налаживание прочных связей между ними. Во-вторых, молекулы поверхностно-активного вещества могут сорбироваться на поверхности растущего кристалла, что приводит к образованию в системе более рыхлых пространственных структур дендритного типа. Структуры, образующиеся в присутствии ПАВ, но при отсутствии в системе полимерного компонента, склонны к интенсивным взаимодействиям кристалл – кристалл, кристалл – ПАВ – кристалл, кристалл – ПАВ – ПАВ – кристалл. Крупные молекулы полимера создают стерические затруднения для подобных взаимодействий или, по крайней мере, сдвигают их в область более низких температур при достижении структурными образованиями размеров, соизмеримых с полимерными молекулами. В общем случае в отношении ПАВ наиболее вероятным представляется сорбционно-десорбционный механизм действия модификаторов структуры, согласно которому действие поверхностно-активных молекул сводится к их сорбции на гранях зародившегося кристалла. Сорбированные молекулы ПАВ уменьшают удельную поверхностную энергию граней кристалла, оказывающую прямое действие на скорость его роста, и, соответственно, препятствуют

дальнейшему осаждению вещества из раствора [67]. Характерной особенностью смешанных присадок является, с одной стороны, возможность использования эффекта синергизма, когда компоненты присадки взаимно усиливают депрессорные свойства друг друга, с другой стороны, их многофункциональность, когда один из компонентов, не уменьшая депрессорную эффективность другого, позволяет расширить функциональное действие присадки в целом.

Таким образом, при всем многообразии присадок можно выделить следующие общие признаки [67]:

*– все присадки обладают молекулярной массой, которая в несколько раз превосходит молекулярную массу наиболее тяжелых *n*-алканов, содержащихся в нефти или нефтепродуктах;*

– макромолекулы депрессорных присадок представляют собой сочетание полиметиленовой цепи с полярными группами. Парафиновая часть, представляющая смесь линейных алкильных цепей C_{14} – C_{25} , кристаллизуется совместно с парафинообразующими компонентами нефти. Полярный компонент, чаще всего ацетат или акрилат, ограничивает кристаллизацию. В большинстве случаев такие полимеры при адсорбции на растущий кристалл парафина пространственно затрудняют его рост, в результате чего образуются более мелкие кристаллы.

2.1.3. Механизм действия депрессоров

Механизм воздействия депрессоров на НДС находится в стадии активной разработки. В связи со сложностью объектов исследования механизм должен учитывать процессы формирования кристаллов *n*-алканов в многокомпонентной среде, кинетику и термодинамику кристаллизации, изменение физических свойств, межмолекулярные взаимодействия депрессоров с нормальными алканами и другими компонентами нефти и т.д.

Современные представления о механизме действия депрессорных присадок базируются на работах Т.П. Жузе, Н.И. Черножукова, Л.Г. Гурвича, П.А. Ребиндера и др.

Сторонником *адсорбционной теории* был Т.П. Жузе, который считал, что депрессор адсорбируется на гранях кристаллов нормального алкана, причем полярные фрагменты молекул депрессора обращены к поверхности кристаллов *n*-алканов, а неполярные – к углеводородной среде [99]. Такая адсорбция депрессора приводит к изменению формы и размера кристаллов *n*-алканов, что изменяет в целом структуру углеводородной среды, препятствующей образованию каркаса и застыванию нефтепродукта.

Сторонники *теории сокристаллизации* (Н.И. Черножуков, Л.Г. Гурвич, П.И. Санин и др.) считали, что депрессоры влияют не только на поверхность пакетов, образующихся при кристаллизации парафинов, но и на их объем [100–102]. По теории сокристаллизации, депрессоры являются не только центрами кристаллизации, но и одновременно сокристаллизуются с *n*-парафинами.

П.А. Ребиндером рассматривалась модель действия депрессорных присадок, основанная на *теории комплексов* [103]. Молекула депрессора в углеводородной среде сцепляется своими полярными концами, образуя мицеллы. Углеводородные фрагменты этих мицелл направлены наружу, в углеводородную среду и вовлекают в сольватные оболочки большие количества углеводородов, что и вызывает задержку образования пространственной сетки из кристаллов нормальных алканов при понижении температуры. П.А. Ребиндер также предложил механизм действия депрессорных присадок, который сочетает как концепцию адсорбции, так и концепцию комплексов – все зависит от изначального соотношения содержания *n*-алканов и изо-алканов в нефти. Считается, что при малых концентрациях *n*-алканов имеет место образование ассоциированных комплексов молекул депрессора, при больших – происходит адсорбция депрессора на кристаллах нормальных алканов. Согласно положениям кристаллизационной теории действие депрессоров рассматривается как поверхностное, так и объемное. Поверхностное действие заключается в том, что депрессор образует центры кристаллизации, на поверхности которых группируются кристаллы *n*-алканов, формируя скопления в виде друз.

Наибольшую популярность в настоящее время приобрели **сольватационная и мицеллярная теории**. Согласно мицеллярной теории смесь углеводородов представляют как сильно ассоциированную жидкость, в которой при ассоциации молекул образуются мицеллы [3]. С учетом того, что реакции ассоциативного взаимодействия протекают только в растворе, становится понятным, что процесс образования мицелл происходит при температуре выше температуры застывания углеводородной смеси. По мере понижения температуры происходит процесс иммобилизации большей части углеводородов, и система теряет свою подвижность. Сольватационная теория предусматривает взаимодействие кристаллов *n*-алканов, например, дизельного топлива с другими углеводородами, содержащимися в дизельных топливах. При понижении температуры из-за существующей разницы в температурах плавления парафинов с различной длиной углеродной цепи наиболее тяжелые из них начинают кристаллизоваться, и вокруг них за счет ориентации молекул жидкой фазы образуется сольватная оболочка, которая иммобилизует часть дисперсионной среды, и система теряет подвижность.

Несколько позже возникла теория, которая получила название **кристаллизационной**. Согласно этой теории, застывание дизельных топлив происходит из-за образования кристаллической фазы, возникающей при понижении температуры. Образующиеся кристаллы при дальнейшем понижении температуры растут, слипаются между собой и образуют кристаллическую сетку в виде каркаса, в который втягивается жидкая фаза, в результате чего топливо теряет подвижность [67]. Кристаллизационная теория чаще всего используется при изучении низкотемпературных свойств нефтей и нефтепродуктов.

Существует **квантово-химический подход** к решению вопроса о механизме депрессорного действия присадок [18]. Авторы данной теории учитывают спиновый механизм явлений в нефтеподобных системах и доказывают, что все процессы, происходящие в нефтяных дисперсных системах, есть следствие спиновых эффектов, а не зарядовых. При взаимодействии парамагнитной молеку-

лы (асфальтенов) с диамагнитными (парафиновые углеводороды) обменные эффекты между ними не возникают, и остается зарядовое отталкивание электронов периферии молекул, что приводит к взаимному их отторжению. Однако в условиях близости плотностей двух типов молекул энергетически наиболее выгодно перпендикулярное расположение *n*-алканов, оказавшихся в окрестности парамагнитной молекулы. Таким образом, образуется структура типа «ежа» с максимально возможным в жидкой среде удалением молекул *n*-алканов от парамагнитного центра. Подобная структура не может быть стабильной и будет постоянно возникать и разрушаться, обеспечивая тем самым депрессорный эффект нефтяной присадки. Разрушая таким воздействием зародыши образования парафиновых кристаллитов, депрессорный эффект будет появляться до замедления скорости молекулы присадки, близкой к нулевой, когда само парафиновое окружение присадки становится центром кристаллизации и начинают «замерзать» и расти в размерах сферические «ежи». С большой степенью вероятности можно через этот механизм объяснить действие всех депрессорных присадок.

Улучшение реологических свойств нефти под влиянием присадки позволяет решить практические задачи трубопроводного транспорта, в том числе снизить энергозатраты на перекачку, способствует увеличению производительности нефтепроводов, гарантирует надежность пуска нефтепровода после длительных остановок, а также снижает отложения парафина на стенках трубопровода и в резервуарах и т.д. Основным же достоинством применения присадок является стабильность улучшения реологических свойств нефти на всем пути движения от забоя скважины до нефтеперерабатывающих заводов даже в сложных природно-климатических условиях.

2.1.4. Влияние среды на механизм действия депрессоров

Все концепции и экспериментальные исследования механизма действия депрессорных присадок базируются на том или ином

взаимодействии депрессоров с *n*-алканами нефтепродуктов и нефтей, т.е. для появления депрессорного действия присадок в нефтях обязательно наличие в них *n*-алканов. В отсутствие последних депрессоры не действуют даже в случае остаточных топлив.

В нефтях наряду с *n*-алканами кристаллизуются также изоалкановые, алкилнафтоновые, алкилароматические и нафтоароматические углеводороды с длинными *n*-алкильными группами (число атомов углерода в молекуле более 20).

По мере увеличения температур выкипания фракций одной и той же нефти содержание твердых *n*-алканов уменьшается, в то время как содержание алкилциклических углеводородов растет. Наличие в этих углеводородах длинных алкильных групп обуславливает сходство их с *n*-алканами в характере кристаллизации и взаимодействия их с депрессорами. Поэтому в случаях нефтей и высококипящих нефтяных фракций депрессоры воздействуют на многокомпонентную смесь твердых углеводородов.

Депрессорные присадки эффективны до определенных пределов содержания *n*-алканов в нефтепродуктах. При увеличении общего содержания *n*-алканов увеличивается количество образующихся кристаллов *n*-алканов (при переходе от сравнительно легких нефтяных фракций к тяжелым), для обеспечения максимального действия депрессоров необходимо увеличение их молекулярной массы или максимальное взаимодействие молекул депрессора с *n*-алканами.

Определенную роль играет и дисперсионная среда, в частности ее полярность. Полиаллилметакрилатный депрессор наиболее эффективен в неполярной углеводородной среде, а в полярных растворителях неактивен. Влияние полярности среды связывают с конформационным состоянием молекулы депрессора. Для сокристаллизации последнего с кристаллами *n*-алкана необходимо, чтобы алкильные группы полиалкилметакрилатов имелись бы на поверхности макромолекулярных клубков. В растворе полимера в полярной среде молекулы его свернуты так, что алкильные группы сосредоточены внутри молекулярного клубка, а эфирные группы с основ-

ной цепью обрамляют клубки по границе с полярным растворителем, что обуславливает отсутствие депрессорной активности. В неполярной углеводородной среде алкильные группы депрессора направлены в углеводородную среду, т.е. они могут взаимодействовать с кристаллами *n*-алканов и влиять на их кристаллизацию.

Таким образом, полиакрилметакрилаты обладают слабой депрессорной активностью в среде с преобладающим содержанием ароматических углеводородов ввиду их большей полярности в сравнении с *n*-алканами.

Механизм действия депрессорных присадок, по-видимому, будет существенно зависеть и от содержания в нефтях и нефтепродуктах асфальтенов, смол и высокомолекулярных микрокристаллических парафиновых углеводородов. Взаимодействие этих компонентов обуславливает появление верхней и нижней температуры застывания. Суть этого явления заключается в следующем: если парафинистую нефть нагреть до 100°C и затем охладить со скоростью 1°C/мин, то она застывает при верхней температуре, которая может быть на 40°C выше температуры, определенной по стандартной методике. Объясняется это тем, что при нагревании до 100°C растворяются все парафиновые углеводороды, которые при охлаждении кристаллизуются в определенной форме и образуют сплошную сетку зацеплений, вызывая застывание нефти.

При хранении нефти при комнатной температуре в течение некоторого времени образуются центры кристаллизации, которые в отличие от основной массы парафиновых углеводородов не растворяются при нагревании до 46°C. Эти центры изменяют форму парафиновых кристаллов, образующихся при охлаждении, и тем самым являются причиной повышения температуры застывания. При введении в нефть депрессорных присадок в условиях переменной скорости охлаждения и колебаний температуры эффективность депрессоров иногда падает. Кроме того, благоприятная структура кристаллов *n*-алканов, возникающая в присутствии депрессора, при прохождении через перекачивающий насос в результате сдвиговых усилий разрушается и образуется более тонкая и менее благоприятная кристаллическая структура.

Одним из эффективных способов улучшения вязкостно-температурных характеристик НДС и борьбы с парафиноотложениями признано применение депрессорных присадок. Современные разработки в области депрессорных присадок направлены на создание композиций, включающих два или более активных вещества, и совмещают в себе моющее, депрессорное и ингибирующее действие. В новых составах используются ставшие уже классическими сополимеры олефинов с виниловыми эфирами моно- и дикарбоновых кислот (в частности винилацетатом) или гомо- и сополимеры эфиров акриловой и (или) метакриловой кислот.

2.2. Улучшение вязкостно-температурных характеристик нефтей физическими методами

В последние годы велик интерес исследователей к низкоэнергетическим, или низкоэнергетическим, или малоэнергетическим воздействиям на системы с целью изменения их свойств. Изучается возможность применения физических методов воздействия на отложение неорганических солей [104, 105], на коррозионную активность промышленных сред [106–108], на водонефтяные эмульсии и асфальтосмолопарафинистые отложения (АСПО) [109–111]. Оказалось, что при надлежащем выборе типа вещества и характера воздействия можно без заметных внешних энергетических затрат или с использованием внутренних резервов перестраивать его структуру в нужном направлении. В качестве воздействий, управляющих структурой вещества, обычно используются различные варианты электрических, электромагнитных, магнитных, ультразвуковых, пульсационных, вибрационных, акустических полей или их различные комбинации. При этом сравнительно легко достигаются эффекты, соответствующие увеличению или, наоборот, снижению (процесс разрушения) упорядоченности его надмолекулярной структуры.

2.2.1. Воздействие электрических полей на углеводородные и нефтяные системы

В литературе широко обсуждаются вопросы, затрагивающие механизмы процессов структурообразования в нефтяных дисперсных системах (НДС) под воздействием внешних факторов и их взаимосвязь с реологическими свойствами. Повышенный интерес исследователей связан с тем, что только глубокие и всесторонние знания природы дисперсий в нефтяных системах позволяют разработать физико-химические основы технологии регулирования реологических свойств высоковязких и высокозастывающих нефтей в условиях добычи, транспорта и хранения.

Во второй половине XX в. опубликованы первые работы, посвященные взаимодействию электрических полей с углеводородами [112–114]. В работе [114] исследовалось воздействие электрических полей высоких напряженностей на индивидуальные углеводороды. Авторы считают, что результатом воздействия переменных электрических полей является нарушение гомогенности структуры слабопроводящих жидкостей. Этот эффект может быть связан с инжекцией электрического заряда в двойной приэлектродный слой и возникновением объемного заряда в слабопроводящей жидкости. В жидкости возникают ионы и иономолекулярные комплексы, которые, по мнению авторов, могут приводить к изменению структуры жидкой слабопроводящей среды и заметно влиять на вязкость. Изменение частоты электрического поля оказывает на вязкость большее влияние, чем изменение амплитуды напряженности поля. Максимальное изменение относительной вязкости происходит при небольших частотах переменного электрического поля. Исследователи предполагают, что минимум на кривых относительного изменения вязкости связан с достижением критической частоты электрического поля в режиме накопления заряда в двойном электрическом слое жидкости. Поэтому если частота поля больше критической, инжекции заряда нет. При этом критическая частота определяется выражением

$$f_{\text{кр}} = \sigma U_{\text{max}} / 2\pi d,$$

где σ – удельная электропроводность жидкости, U_{max} – амплитуда напряжения на электродах, d – величина межэлектродного промежутка.

Можно предложить следующий механизм, объясняющий взаимодействие переменных электрических полей с молекулами углеводов:

1. Под действием **внешнего электрического поля** электронные орбитали С–С- и С–Н-связей молекул углеводородов, которые можно представить как упругие связи, обладающие различной жесткостью, вытягиваются вдоль вектора напряженности поля (рис. 10).

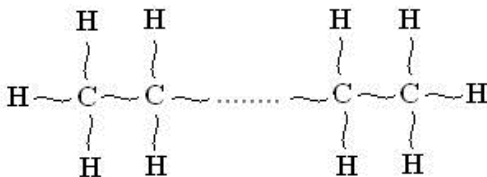


Рис. 10. Интерпретация химических связей С–С и С–Н в виде упругих связей

Таким образом, поляризуются не только молекулы в целом, но и отдельные межатомные связи, которые под действием переменного электрического поля приобретают периодические деформации. В этих деформациях участвуют как отдельные атомные группы С–С и С–Н, так и более обширные атомные группировки и молекулы в целом. В результате интерференции всех деформационных колебаний могут возникать низкочастотные моды колебаний. В связи с этим может возникнуть стохастический резонанс между низкочастотным электрическим полем и низкочастотными модами деформационных колебаний молекул или их частей, в результате которого может происходить деструкция углеводородных молекул.

2. Под **воздействием переменного электрического поля** могут разрываться водородные связи молекулярных комплексов (класте-

ров), в результате чего высвобождается энергия связи этих комплексов, уменьшается вязкость нефтяных углеводородных систем.

Наиболее вероятно воздействие на углеводороды обоих процессов – разрушение полем как молекулярных комплексов, так и отдельных молекул.

Увеличение концентрации ароматических и насыщенных углеводородов, которое наблюдается после обработки углеводородного сырья электрическим полем, может объясняться распадом молекул более тяжелых насыщенных углеводородов, находящихся в возбужденном метастабильном состоянии. Кроме того, после прекращения действия поля возможна рекомбинация некоторой части образовавшихся радикалов.

Р.З. Сюняев в работе [4] отмечает, что в электрическом поле вследствие пространственного распределения зарядов в НДС, на поверхности ядер сложных структурных единиц (ССЕ), формируется двойной электрический слой. При внешних воздействиях возможен разрыв двойного электрического слоя и изменение баланса зарядов в результате изменения геометрических размеров ССЕ. С поляризацией в НДС связаны ориентация и структурообразование, самопроизвольное вращение частиц дисперсной фазы, в основе которого лежит наведение в определенных условиях дипольного момента, ориентированного против поля, и диэлектрофорез – движение поляризованных частиц в неоднородном электрическом поле. Поэтому при наложении электрического поля кристаллы парафиновых углеводородов в растворе движутся к отрицательному электроду, образуя на нем отложения, после снятия напряжения их движение прекращается.

При рассмотрении влияния как однородного, так и переменного электрического поля на поведение нефти показано, что движение нефти по промысловым коммуникациям сопровождается электрокинетическими явлениями [115, 116]. Однако в работе [117] утверждается, что электризация (накопление объемного статического заряда) потока по пути движения нефти не оказывает существенного влияния на парафинизацию промыслового оборудования.

Воздействие электрического поля на нефтяной поток уменьшает интенсивность запарафинивания поверхности, так как на заряженной частице в потоке вследствие электростатической индукции возникает дополнительный заряд [118]. На частицу со стороны электрического поля будет действовать сила, отклоняющая ее в сторону области зарядов и взаимодействия заряженных частиц в потоке.

По мнению авторов [119] энергия, сообщаемая электрическими полями, идет на разрушение связей пространственной структуры нефти, а асфальтены представляются как полярные электрически чувствительные компоненты данной структуры.

Под действием электрического поля в НДС появляются возбужденные молекулы, радикалы смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) нефти и атомарный водород, образующийся при деструкции углеводородных молекул, которые уменьшают энергию активации окисления. Эти процессы приводят к укорачиванию углеродных скелетов и уменьшению разветвленности цепей окисленных молекул и, как следствие, снижению структурно-реологических характеристик нефтяных систем.

2.2.2. Поведение нефтяных систем в магнитных полях

В настоящее время широко исследуется поведение НДС в магнитных полях. В работе [119] изучено влияние магнитной обработки нефтей на электрокинетические свойства ее основных компонентов. Изменение свойств основывается на различии электрической поляризуемости и магнитной восприимчивости основных компонентов нефти. Под действием поля в нефти происходит изменение внутренней структуры нефтяных ассоциатов, разрушение их оболочки и появление в объеме потока многочисленных субмикроскопических центров кристаллизации. При движении нефтяного потока в меняющихся термодинамических условиях АСПО кристаллизуются в объеме, а не на стенках труб. В таких условиях в объеме поддерживается высокая концентра-

ция САК и наблюдается снижение температуры начала кристаллизации.

Объясняя механизм влияния магнитного поля на нефть, авторы [120] считают, что на твердой границе двойного электрического слоя нефтяного потока в скважине устанавливается электрический ток, заряды которого сосредоточены в узком диффузионном слое вблизи поверхности трубы. Внутри потоков плотность зарядов крайне низка, соответственно незначительна напряженность электрического поля. Условия резко меняются при пропускании потока через постоянное магнитное поле, достаточное для ориентации диполей и изменения характеристик выпадения кристаллов на поверхности труб [121]. На эффективность магнитной обработки влияет содержание в потоке САК, механических примесей, газа, капель воды, т.е. любых включений, создающих границу раздела с нефтью и, соответственно, двойной электрический слой.

Напротив, в статье [122] утверждается, что ввиду малой магнитной восприимчивости углеводородов под действием слабых магнитных полей с магнитной напряженностью 104–105 А/м невозможно изменить структуру кристаллов или условия равновесия нефть – парафин. С другой стороны, показано значительное влияние САК нефти на характеристики выпадающих кристаллов парафинов в постоянном и переменном электрических полях.

В работах В.И. Лесина [113, 124] утверждается, что после прохождения нефти в зазоре между стенкой трубы и поверхностью магнитного устройства за счет физико-химической модификации металлосодержащих микропримесей образуется огромное число дополнительных центров кристаллизации АСПО, представляющих собой газовые электрически заряженные микропузырьки, сформированные на коллоидных микропримесях.

Согласно квантово-химическому подходу к рассмотрению модели о сферически-симметричном строении нефтяного ассоциата, парамагнитные молекулы НДС в жидкой углеводородной среде имеют наименьшую контактную зону с парафино-нафтеновыми углеводородами, которые ориентируются при этом относительно парамагнитного центра в виде «игл ежа» [18, 125]. В пластовых

условиях все спины в нефтяной системе имеют определенное направление. При попадании нефтяной системы в трубу растет скорость слипания ассоциатов из-за увеличения вероятности их столкновения за счет увеличения скорости потока в определенном направлении. Скорость слипания коллоидных частиц замедляется, если в трубопровод помещено достаточно интенсивное магнитное поле, ориентирующее спины в одном направлении. Омагниченная жидкость имеет другие энергетические свойства до тех пор, пока броуновское движение не изменит направление спинов всех молекул. Поэтому за пределами действия ориентирующего магнитного поля магнитоактиватора вновь начинается слипание частиц, и его можно предотвратить, вновь ориентируя спины новым магнитным полем.

По данным ЯМР-спектров нефтей и нефтяных фракций было выявлено, что САК играют решающую роль при определении физико-химических свойств нефтей [126, 127]. В процессах формирования АСПО они выступают как основные центры адсорбции кристаллизующихся парафинов. При магнитном воздействии на нефти САК являются основными микропримесями, несущими свободные поверхностные заряды, взаимодействующие с внешним магнитным полем. Магнитное поле изменяет поверхностную активность САК так, что окружающие их молекулы углеводородов образуют на них более упорядоченную, уплотненную упаковку. В результате снижается энергия взаимодействия САК с кристаллизующимися парафинами (за счет уменьшения экранирующего эффекта) и создаются условия для более свободного обмена молекулами между двумя группами углеводородов. С одной стороны, это заторможенные молекулы, находящиеся в пределах радиуса действия САК с более короткими временами спин-решетчатой релаксации, а с другой – молекулы углеводородов с более длинными временами спин-решетчатой релаксации, находящиеся вне сферы действия САК.

2.2.3. Виброобработка нефтяных дисперсных систем

Любой вид физического воздействия на структурированную нефтяную систему, дисперсная фаза которой представлена молекулярными кристаллами нефтяных парафиновых углеводородов (ПУ) и ассоциатами САК, приводит к трансформации этих образований и, как следствие, к сильному изменению структурно-реологических свойств [33]. Одним из самых эффективных механических воздействий является вибрация, ускоряющая различные процессы. Она увеличивает массо- и теплообмен, снижает механическое сопротивление, ускоряет химические реакции, позволяет достигать очень низких значений эффективной (структурной) вязкости [128]. При виброобработке (ВО) основные процессы структурообразования протекают в надмолекулярной структуре НДС и характеризуются разрушением и / или образованием кристаллической решетки ПУ [129, 130]. При этом важную роль в нефтяной системе играет соотношение компонентов дисперсной фазы (ПУ и САК) и дисперсионной среды, состоящей из жидкофазных компонентов (масла, низшие углеводороды) [131, 132]. В начальный период ВО, за счет разрыва слабых дисперсионных связей, происходит разрушение кристаллической структуры ПУ и, возможно, частичное растворение ПУ, что вызывает значительное снижение напряжения сдвига и вязкости. С увеличением времени ВО существенно повышается вязкость, это может быть связано как с появлением инерционной (ближней) коагуляции, так и с «эффектом вибрационного упрочнения структуры» [133].

Метод виброструйной магнитной активации (ВСМА) успешно применяется для подготовки высоковязких нефтей к транспорту, очистки резервуаров от донных осадков, при приготовлении буровых и цементных растворов, полимерных составов и водонефтяных эмульсий. В процессе виброструйной обработки нефть, нефтепродукты или нефтяной осадок прокачиваются через воздушный зазор электромагнита и одновременно подвергаются воздействию электромагнитного поля, вибрации, сдвиговым напряжениям и периодической декомпрессии. Воздействие

осуществляется на частоте собственных колебаний механической системы, зависящей, в том числе, и от механических свойств среды: плотности, вязкости, статического напряжения сдвига. Высокая эффективность данной технологии определяется интенсивным комплексным воздействием физических полей на среду и резонансным режимом работы системы даже при относительно невысоких значениях частоты воздействия ($f = 50$ Гц). ВО разрушает существующую в НДС коллоидно-дисперсную нефтяную структуру, что приводит к значительному изменению реологических свойств [134, 135].

Нефть Западно-Майского месторождения (содержание парафиновых углеводородов 9 масс. %, смолисто-асфальтеновых компонентов – 4,7 масс. %, температура застывания $+12^{\circ}\text{C}$) обрабатывали при комнатной температуре в течение 5, 10 и 15 минут на лабораторном аналоге прибора ВЭМА-0.3 [136]. При этом после 5 минут ВО наблюдалось снижение вязкости в 4,2 раза. Виброструйная обработка приводит не только к снижению реологических параметров, но и к изменению фракционного состава нефти при атмосферной перегонке. После 5 минут ВО температура начала кипения ($T_{\text{нк}}$) снижается на 13°C – от $65,4$ до $52,4^{\circ}\text{C}$, а общий объем светлых фракций ($V_{\text{отгона}}$), выкипающих до 350°C увеличивается на 13,8 масс. %, а фракции, выкипающей при температуре выше 280°C , – на 9,8 масс. % (с 18,8 до 28,6 масс. %) (рис. 11).

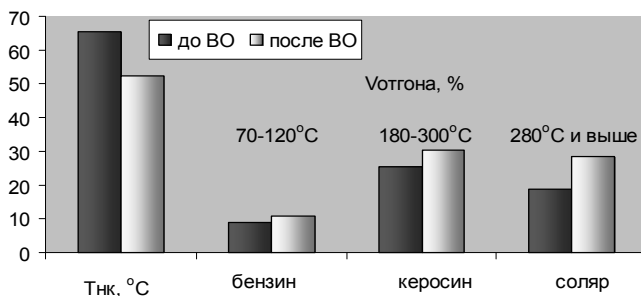


Рис. 11. Влияние ВО на фракционный состав нефти

Показано положительное влияние магнитогидромеханических полей на структурно-механические характеристики высокопарафинистой малосмолистой нефти Ондатрового месторождения [137]. В зависимости от времени ВО нефти, охлажденной до 5°C, вязкость снижается в 1,2–1,6 раза, а температура застывания на 4,5–14,5°C. Полевые испытания показали, что для максимального эффекта нефть необходимо обрабатывать в проточном режиме при температурах ниже температуры застывания на 5–7°C.

2.2.4. Использование полей ультразвукового диапазона в нефтяной промышленности

Ультразвук (УЗ) нашел широкое применение в различных областях науки и техники. Ультразвуковое воздействие приводит к деструкции молекул полимеров, оказывает диспергирующее и коллоидно-химическое действие, ускоряет протекание химических процессов. До 1970-х гг. большинство исследователей считали, что звукохимические реакции могут осуществляться только в водных растворах. Первые успешные работы по звукохимии неводных систем проведены в 1963 г. Было показано, что для неводных систем также характерно значительное увеличение скорости и повышение селективности звукохимических реакций. В настоящее время довольно широко исследуется возможность применения ультразвуковой обработки для нужд нефтяной отрасли: ультразвуковая обработка скважин и пластов; повышение коэффициента нефтеотдачи; очистка емкостей, резервуаров, деталей нефтяного оборудования от отложений; разработан ряд приборов, применяемых при транспортировке нефти. Ультразвуковая обработка препятствует выпадению парафина и асфальтосмолистых отложений. Ультразвуковое воздействие направлено на изменение как физических, так и химических свойств нефтей, что позволяет проводить более глубокую ее переработку, увеличивать извлечение легких фракций.

Акустические колебания с частотой выше 15–20 кГц принято называть ультразвуковыми [138, 139]. Распространение ультразву-

ковых или акустических волн любого частотного диапазона связано с изменением состояния среды (возмущением) и переносом энергии, причем при этом практически не переносится вещество.

Акустические волны характеризуются частотой колебаний (f), периодом колебаний T_0 – временем, за которое совершается один цикл колебания, и длиной волны (λ_0):

$$T_0 = 1/f, \lambda_0 f = c,$$

где c – скорость распространения акустической волны.

Основные физико-химические и химические эффекты, которые возникают в жидкости под действием акустических полей, обусловлены главным образом нелинейными эффектами, из которых наиболее важным является кавитация. Одна из характерных особенностей ультразвуковой кавитации состоит в том, что она является весьма своеобразным и эффективным механизмом локального концентрирования относительно невысокой средней энергии акустического поля в очень малых объемах, что приводит к созданию исключительно высоких плотностей энергии.

2.2.4.1. Понятие кавитации

Кавитация – это разрыв жидкости при создании в ней отрицательных давлений. В отличие от газа жидкость, так же как и твердое тело, можно растягивать, и при определенном напряжении жидкость должна разрываться, образуя полости, в которые достаточно быстро проникают пары жидкости и растворенные в ней газы. Прочность жидкостей к растягивающим напряжениям должна быть весьма велика. Например, для образования в воде полости с радиусом порядка кинетического радиуса молекулы воды ($\approx 10^{-8}$ см) теоретически необходимо создать отрицательное давление порядка $2\sigma/r \approx 1,5 \cdot 10^9$ Па. По теории Зельдовича [140], спонтанное образование тепловых флуктуаций в однородной жидкости приводит к разрыву жидкой фазы в «слабых» точках, и при этом прочность на разрыв уменьшается не менее чем на порядок, по сравнению с

предельной прочностью. Однако многочисленные эксперименты показали, что прочность реальных жидкостей на разрыв не на один, а на 3–4 порядка ниже теоретического значения: в определенных условиях акустическая кавитация возникала уже при амплитудах звукового давления до 10 кПа, и лишь для специально подготовленных образцов воды достигнута кавитационная прочность 27,5 МПа [141].

Подобно тому, как прочность твердых тел на разрыв значительно понижается вследствие присутствия в них микронеоднородностей, нарушений кристаллической решетки, дислокаций и т.д., относительно малую прочность реальных жидкостей к растягивающим нагрузкам также связывают с присутствием в них различных неоднородностей, нарушающих сплошность среды, главным образом микроскопических пузырьков, которые являются зародышами кавитации. Другой тип кавитационных зародышей – микроскопические твердые частицы, в большом количестве присутствующие в жидкости и содержащие адсорбированные газы.

Для возникновения кавитации обычно бывает достаточно присутствия хотя бы одного микрзародыша в исследуемом объеме. Кавитационная прочность жидкостей зависит от способа приготовления образца, природы растворенных веществ, концентрации растворенного газа, объема жидкости и т.д. Подвергая исследуемую жидкость высоким статическим давлениям, можно получить более однородные образцы вследствие растворения части присутствующих в них микропузырьков.

Исследователи сталкиваются с парадоксом: при возникновении кавитации практически не осуществляется разрыв жидкости. Чаще всего происходит рост уже имеющихся в жидкости пузырьков зародышей и резко возрастает поверхность раздела между жидкостью и кавитационными пузырьками. Уже при небольших интенсивностях в жидкости образуются многочисленные пульсирующие пузырьки, движение которых обуславливает большинство физико-химических и химических эффектов. Эти пузырьки, не образовавшиеся при разрыве жидкости, тем не менее обычно называются кавитационными.

Таким образом, первоначальное определение кавитации практически не отражает физическую сущность явления, наблюдаемого в большинстве экспериментов. Для преодоления этого затруднения Г. Флин [138] предложил называть кавитацией совокупность явлений, характеризующихся движением пузырьков в звуковом поле, вызывающим такие эффекты, как химические реакции, эрозия, сонолюминесценция и излучение звука. Хотя это определение основано на изучении ряда эффектов, которые осуществляются независимо друг от друга и возникают при различных условиях, в разные моменты времени и т.д., оно больше отражает реальные процессы, чем рассуждения о разрыве однородной жидкости.

В отличие от движения обычных пузырьков, которые могут либо спонтанно образовываться (кипение, протекание химической реакции с выделением газа), либо искусственно барботироваться в жидкость, для кавитационных пузырьков должна существовать фаза, и когда давление внутри них становится выше, чем давление в жидкости, они расширяются. Если в жидкости создаются акустические колебания, то и упомянутые выше обычные равновесные пузырьки с размером порядка резонансного могут пульсировать синфазно с полем и становиться кавитационными пузырьками, участвующими в осуществлении физико-химических и химических процессов.

2.2.4.2. Виды кавитации

Понижение давления, приводящее к возникновению кавитации, может осуществляться различными способами – созданием потока жидкости при обтекании препятствия, а также высокой скорости твердых тел относительно жидкости; растяжением жидкости поршнем; быстрым отрывом поршня от жидкости; передачей в жидкость ударных нагрузок; охлаждением жидкости в полностью заполненном замкнутом сосуде и т.д. Распространение в жидкости акустических волн также может приводить к возникновению кавитации вследствие возникновения в жидкости отрицательных дав-

лений. Соответственно, в жидкости возникает гидродинамическая или акустическая кавитация. При гидродинамической кавитации парогазовые пузырьки, которые иногда называют полостями или кавернами, могут достигать больших размеров (нескольких сантиметров) [142, 143]. В отличие от гидродинамической кавитации при распространении ультразвуковых волн давление меняет знак с удвоенной частотой поля, и поэтому кавитационные пузырьки весьма малы (10^{-5} – 10^{-1} см, что соответствует и резонансным размерам пузырьков).

2.2.4.3. Влияние ультразвука на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем

Первые успешные работы по звукохимии неводных систем [144, 145] дали толчок для большого количества новых исследований, в которых наблюдали значительное увеличение скорости и повышение селективности звукохимических реакций.

Нефть, ее фракции и остатки в обычных условиях представляют собой не молекулярные растворы, а коллоидно-дисперсные системы. Для нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов характерны аномалии вязкости, электрофизических и других свойств в одних и тех же температурных диапазонах [146, 147]. Исследовано воздействие ультразвука на нефти разной химической природы и остатки их перегонки с разной глубиной отбора фракции. Показана эффективность ультразвукового воздействия как способа регулирования степени дисперсности нефтяного сырья во всех процессах его переработки. Ультразвуковое воздействие на нефтяные и другие системы может вызвать не только диспергирование, но и химические реакции. Выделение энергии в локальных микроскопических областях системы под действием ультразвука и последующее быстрое охлаждение системы приводят к резкому локальному повышению скорости химической реакции, а также к последующей «закалке» образующихся продуктов. Поскольку вся жидкость во время обработки остается практически холодной,

дальнейшего разложения целевых продуктов не происходит, т.е. селективность процесса возрастает. Под действием ультразвука возможно разрушение свободных высокомолекулярных молекул линейного и разветвленного строения и алкилароматических углеводородов с длинными боковыми цепями. Разрушение вызывают силы трения, возникающие между жидкостью, колеблющейся в ультразвуковом поле, и инертными макромолекулами, амплитуда ускорения которых во много раз превосходит ускорение силы земного тяготения. Разрыв молекул происходит в местах, где энергия связи меньше действующей на нее силы. Для молекул алкана таким местом является С–С связь, находящаяся ближе к центру, для алкилароматических углеводородов – β -связь боковой цепи. В результате такого разрыва в исследуемой системе образуются свободные радикалы различной молекулярной массы и различного строения. Эти радикалы обладают высокой реакционной способностью и в силу своей природы вступают в реакции инициирования с молекулами других углеводородов или рекомбинируют с другими свободными радикалами, образовавшимися под действием ультразвука. Вследствие таких реакций возможно образование высокомолекулярных компонентов, в дальнейшем формирующих новые центры (ядра) сложных структурных единиц. При столкновении свободные радикалы способны образовывать новые углеводороды меньшей молекулярной массой по сравнению с исходной молекулой. Эти углеводороды в зависимости от своей природы по окончании ультразвуковой обработки могут стать компонентами дисперсионной среды или попасть в имеющиеся или вновь образующиеся сольватные оболочки дисперсных частиц.

На примере ароматической западносибирской нефти показано [146], что при разрыве алкилароматических углеводородов образуются как свободные радикалы линейного строения, так и радикалы, содержащие ароматическое кольцо (или кольца). По окончании ультразвукового воздействия реакции в системе прекращаются и, вероятно, образуются новые парафино-нафтенные и конденсированные ароматические углеводороды, а также смолы и, возможно, асфальтены, т.е. увеличивается концентрация

дисперсной фазы и снижается растворяющая способность дисперсионной среды. Этим можно объяснить увеличение средних размеров частиц дисперсной фазы.

Высоковязкая нефть Усинского месторождения (табл. 2) подвергалась ультразвуковому воздействию в течение 1–5 мин (рис. 12) [148]. Оптимальное время воздействия на эту нефть составило 2 мин, при этом удалось снизить эффективную вязкость на 28%. Более длительное время обработки неэффективно. Температура застывания (T_z) усинской нефти после УЗ обработки снизилась на 5°C.

Т а б л и ц а 2

Характеристики исследуемых нефтей [48]

Месторождение	Вязкость (при 9 с^{-1} , 20°C), $\text{мПа}\cdot\text{с}$	T_z , $^\circ\text{C}$	Содержание, масс. %		
			Масла (в том числе н-УВ)	Смолы	Асфальтены
Усинское	5 800	–19	59,0 (1,1)	31,1	9,9
Северо- Покурское	22	–8,3	77,7 (5,9)	15,5	6,8
Крапивинское	7,2	–18	73,5 (2,8)	21,9	4,6
Альметьевское	78	–28	81,3 (2,2)	15,4	3,3

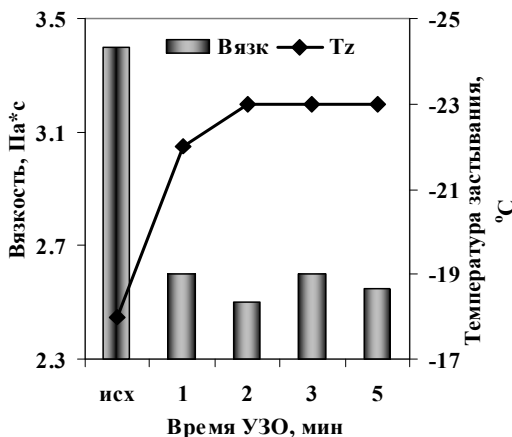


Рис. 12. Влияние времени УЗО на эффективную вязкость (скорость сдвига 145 с^{-1} , температура 20°C) и температуру застывания усинской нефти

Депрессорное влияние ультразвуковой обработки (УЗО) в большей степени проявляется в более легких нефтях. При оптимальном времени воздействия (4 мин) вязкость парафинистой северо-покурской нефти снижается в 2 раза, а температура застывания – на 2,5°C (рис. 13).

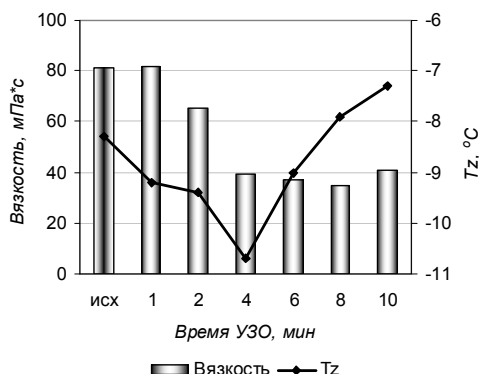


Рис. 13. Влияние продолжительности УЗО на эффективную вязкость (скорость сдвига $8,4 \text{ с}^{-1}$, 10°C) и температуру застывания северо-покурской нефти

По сравнению с северо-покурской, крапивинская нефть менее парафинистая (2,8 масс. %), но более смолистая (табл. 2). Снижение вязкости этой нефти проходит через минимум. Иначе влияет УЗО на температуру застывания: в исследуемом временном интервале T_z постепенно снижается и после 15 мин обработки ΔT_z составляет 20°C (рис. 14).

Максимальная депрессия вязкости и температуры застывания достигнута на образце смолистой парафинистой нефти Альметьевского месторождения (табл. 2) [148]. Ультразвуковое воздействие на нефть в течение 15 минут позволило снизить температуру застывания на 16°C , вязкость – в 6 раз. Релаксация вязкостно-температурных характеристик нефти протекает в течение нескольких суток, причем нефтяная система полностью не восстанавливается, тем самым частично сохраняя влияние ультразвукового воздействия.

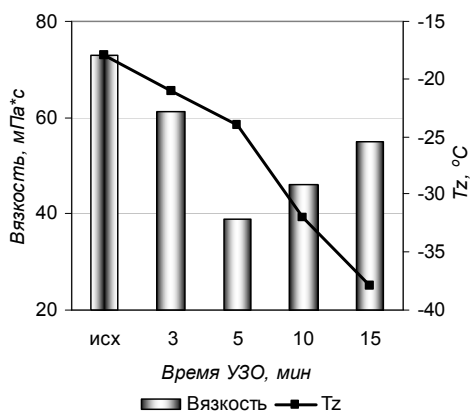


Рис. 14. Влияние продолжительности УЗО на эффективную вязкость (скорость сдвига 145 с^{-1} , температура 5°C) и температуру застывания крапивинской нефти

Показана эффективность ультразвукового воздействия на парафинистые нефти месторождений Казахстана [149]. При транспортировке таких нефтей по трубопроводу в условиях низких температур вследствие кристаллизации парафина повышается их вязкость, образуются парафиновые пробки, затрудняющие перекачку нефти. Для предотвращения этих явлений нефть можно нагревать, смешивать с низкопарафинистой нефтью или другими растворителями, либо вводить в нее депрессорные присадки, снижающие температуру застывания. Однако эти методы малоприменимы в северных районах Казахстана. Весьма прогрессивным направлением при перекачке нефтей по трубопроводам в зимний период является использование энергии мощных ультразвуковых колебаний. Проведены исследования по обработке в ультразвуковом поле нефти Кумольского месторождения и полученного из него мазута при помощи магнитострукционного преобразователя, который включается в ультразвуковой диспергатор УЗДН-1 при следующих параметрах процесса: частота 35 кГц , мощность $0,4$ и $0,5 \text{ А}$; продолжительность обработки исходной нефти $1\text{--}8 \text{ мин}$. Показано, что с увеличением времени обработки и мощности ульт-

тразвукового излучения плотность и кинематическая вязкость заметно уменьшается. Температура застывания при мощности ультразвука 0,5 А и времени обработки 5 мин снизилась с +8°С до –6°С. С увеличением времени хранения кинематическая вязкость снижается, температура застывания увеличивается, что обусловлено, по-видимому, стабилизацией углеводородов обработанной ультразвуком нефти.

В работе [150] показано воздействие ультразвука на топливо. Ультразвуковая обработка приводит к повышению степени дисперсности коллоидных частиц и гомолитическому разрыву слабых химических связей, подтверждаемому увеличением числа парамагнитных центров (ПМЦ). Воздействие ультразвука не приводит к полной термодинамической необратимости процесса перестройки дисперсной системы. В первые 60 с в системе происходят необратимые процессы зарождения ПМЦ и изменения коллоидной структуры с частичной релаксацией к равновесному состоянию. Увеличение времени воздействия не сказывается на дальнейшем состоянии системы. Следовательно, система релаксирует к равновесному метастабильному состоянию за 60 с. Это время можно считать оптимальным. Процесс формирования коллоидной структуры под воздействием ультразвука энергетически более выгоден в маловязких системах и сопровождается разрывом слабых химических связей. Более сложная картина изменения термодинамической стабильности коллоидных систем наблюдается в топливных смесях. Она зависит от соотношения в них содержания высоко- и маловязких компонентов. Высоко- и маловязкие топлива различаются динамикой изменения коллоидной структуры. Наиболее термодинамически устойчивы к ультразвуковому воздействию высоковязкостные системы. Маловязкие системы наиболее метастабильны. Смешивая маловязкие топлива и воздействуя на них ультразвуком, можно добиваться необходимых концентрационного и температурного порогов формирования устойчивой коллоидной структуры.

В работе [151] также установлено, что воздействие ультразвукового поля приводит к снижению вязкости нефтей при температуре 25°С до значений, характерных для данных нефтей нагретых

до 40–50°C. Наиболее интенсивное увеличение текучести высоковязких нефтей происходит при воздействии волнового поля продолжительностью до 1 ч (вязкость снижается в 6 раз).

Предлагается способ [152] повышения эффективности процесса перекачивания жидкостей за счет понижения вязкости под действием комбинации ультразвуковых колебаний высокой интенсивности и теплового воздействия. Способ перекачивания вязких жидкостей включает предварительную обработку ультразвуковыми колебаниями на рабочей частоте 22 кГц.

В технологии SonoCracking компании SulphCo используется мощный ультразвук для того, чтобы изменить молекулярные структуры в воде и углеводородах [153]. Технология использует энергию мощного ультразвука для обработки смеси сырой нефти и воды в соединении с катализаторами, разработанными компанией SulphCo. Результатом применения этой технологии является снижение содержания серы в нефти и разрыв цепочек высокомолекулярных молекул. Энергетическое воздействие на нефть и нефтепродукты позволяет увеличить выход легколетучих фракций при ее перегонке. Применяя импульсное энергетическое воздействие, из тяжелой нефти можно получить 20–30% бензина, 40–50% дизельного топлива, 20–30% мазута, битума и других тяжелых товарных продуктов. Кавитационная обработка ускоряет диффузию нефти в полости парафина, интенсифицирует процесс его разрушения. Ускорение растворения парафина идет за счет интенсификации перемешивания нефти на границе нефть – парафин и действия импульсов давления, которые как бы разбрызгивают частицы парафина. Кавитация разрывает непрерывную цепочку, разрушая связи между отдельными частями молекул, влияет на изменение структурной вязкости, т.е. на временный разрыв ван-дер-ваальсовых связей. Под воздействием кавитации большой интенсивности на протяжении длительного времени разрушаются С–С связи в молекулах парафина, вследствие чего происходят изменения физико-химического состава (уменьшение молекулярной массы, температуры кристаллизации и др.) и свойств нефтепродуктов (вязкости, плотности, температуры вспышки и др.) [154, 155].

Особенно перспективной считается разработка реакторов кавитационного типа. В них кавитационные пузырьки выполняют роль реакторов с высокими внутренними температурой и давлением. Основным условием термического крекинга (термолиза), а также окисления молекулярным кислородом (автоокисление) углеводородов в классических технологиях является повышение температуры реагентов минимум до 400–600°C и давления до 2–3 МПа во всем обрабатываемом объеме. Данное условие не является обязательным для реакторов кавитационного типа, так как аналогичные процессы могут идти внутри и вблизи схлопывающихся пузырьков, содержащих реагирующий субстрат в газовой фазе. Пузырек ведет себя как реактор, в котором периодически (десятки тысяч раз в секунду) температура поднимается до уровня, намного превышающего необходимый для реакции. Достигаемые условия длятся доли микросекунды. Однако, несмотря на короткое время воздействия и малое количество реагирующего в отдельном пузырьке вещества, при определенных условиях общий выход продуктов реакции может составить заметную величину. На примере *n*-декана и *n*-октана показана принципиальная возможность эффективного протекания процессов химической деструкции углеводородов по типу термического крекинга в условиях воздействия импульсных нагрева и высокого давления в зоне кавитации при дополнительном воздействии сильным электрическим полем ($E > 10 \text{ kV/cm}$) и дозированной подаче в кавитационную зону водных растворов электролитов [156].

Энергия разрыва связей изменяется в углеводородах в широких пределах, примерно от 40 до 400 кДж/моль [157]. Прочность связи C–H в метиленовых группах меньше, чем C–H в метильных группах, т.е. атом водорода легче оторвать в середине молекулы нормального парафина, чем с конца. Энергия разрыва C–C связей в молекулах нормальных парафинов также несколько уменьшается к середине углеродной цепи, таким образом, длинные углеводородные молекулы будут предпочтительно разрываться в средней части. При гомолитическом разрыве образуются радикалы, которые рекомбинируют с радикалами в реакционной среде. При недостат-

ке свободных радикалов молекулы с ненасыщенной связью могут образовать циклические или ароматические соединения. Кроме процесса ароматизации в кавитационном активаторе можно осуществлять алкилирование, изомеризацию и другие процессы переработки нефти и нефтепродуктов. Данный способ позволяет осуществлять синтез легких нефтепродуктов из углеводородных газов [158].

2.2.4.4. Ультразвуковые технологии

Центр ультразвуковых технологий POWER US [159] разрабатывает лабораторное и промышленное ультразвуковое оборудование. POWER US имеет опыт использования ультразвука в различных технологических процессах в разных областях: металлургия, машиностроение, химическая и биохимическая технологии, защита окружающей среды, пищевая промышленность, сельское хозяйство, деревообрабатывающая и бумажная промышленность, кожевенная промышленность, коммунальное хозяйство. В нефтяной и газовой промышленности ультразвуковые установки применяются при транспортировке и переработке нефти и газа.

ООО «Центр ультразвуковых технологий» [160] разрабатывает и производит научно-техническую продукцию различного назначения. Кроме широкого спектра серийного производства, Центр разрабатывает и поставляет любое ультразвуковое технологическое оборудование по индивидуальному техническому заданию.

ООО «АнтИс» представляет интересы Hielscher Ultrasonics в России, выступая в качестве уполномоченного дистрибьютора. Hielscher Ultrasonics располагается в городе Телтоу недалеко от Берлина (Германия). Её деятельность в основном сосредоточена на создании концепций, разработке и производстве ультразвуковых устройств для применения в лабораторных условиях и промышленных установках.

НПО «ТехМаш» на Самотлоре проводил в 2010 г. испытания первого автономного реактора комплексного воздействия на угле-

водородные смеси в процессе нефтедобычи. Эксперимент по акустической обработке призабойной зоны проводился более 18 месяцев. Наблюдалась деструкция нефти и полностью устранялись АСПО с помощью вихревого гидродинамического ультразвукового реактора (ВГУР), установленного на насосно-компрессорных трубах [161]. Результаты лабораторных и промышленных испытаний подтверждают надежность и эффективность устройства. Надежность устройства выше надежности насосного агрегата скважины.

ООО «ЗВЭК» разработана новейшая ультразвуковая технология для целей уменьшения затрат и экологических потерь при транспортировке нефти путем внедрения комплексов на базе ультразвуковых систем [162]. В результате использования этой технологии достигаются следующие эффекты: существенно снижается вязкость нефти (на 35–40%); снижается коэффициент трения потока нефти о стенки трубопровода; активируются депрессорные присадки и удлиняется срок их жизни; уменьшается статическая энергия сдвига на 74%; парафины эмульгируют в нефть, что уменьшает их выпадение в трубе на 20%; предотвращается налипание парафинов на стенки трубопроводов; снижается влияние сульфатно-восстановительных бактерий на коррозию металла. Ультразвуковой генератор работает на частоте 20–40 кГц.

Специалисты НПЦ «ИНТЕХ» разработали принципиально новую технологию переработки нефтесодержащего сырья с применением ультразвукового облучения исходного сырья, обеспечивающего резкое снижение вязкости и снижение рабочего давления технологического процесса, а следовательно, и рабочего давления применяемого оборудования [163].

Легкий термоакустический висбрекинг («висбрекинг – Термакат» [164] позволяет с высокой эффективностью решить проблему максимального (до 93%) отбора бензино-дизельных дистиллятов из мазутов. Нововведением в аппаратурное оформление висбрекинга явилось применение аппаратов-диспергаторов кавитационно-акустического воздействия, что позволило значительно снизить температуру крекинга (с 500 до 420°C) и давление процесса (с 2,5

до 0,5 МПа). Пониженное в 5 раз давление позволяет более чем в 2 раза снизить металлоемкость оборудования. Низкие температура и давление позволяют проводить процесс при низких энергозатратах, а также подавить нежелательные процессы «закоксовывания» технологического оборудования, что является одним из препятствий широкому распространению традиционного висбрекинга.

Многие нефти, добываемые в настоящее время, характеризуются повышенным содержанием парафинов, что ухудшает их низкотемпературные свойства и создает определенные трудности при транспортировке и хранении. Для улучшения вязкостно-температурных свойств нефтей применяют различные физические методы воздействия. Одним из таких способов обработки нефти является ультразвуковое воздействие. Ультразвуковое воздействие направлено на изменение как физических, так и химических свойств нефти. В результате ультразвуковой обработки нефтей интенсивным акустическим полем может происходить разрыв меж- и внутримолекулярных связей, что объясняется возникновением кавитационных процессов в нефтяной дисперсной системе. Обработка парафинистых нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов приводит к улучшению структурно-механических параметров при оптимальном времени, температуре и давлении.

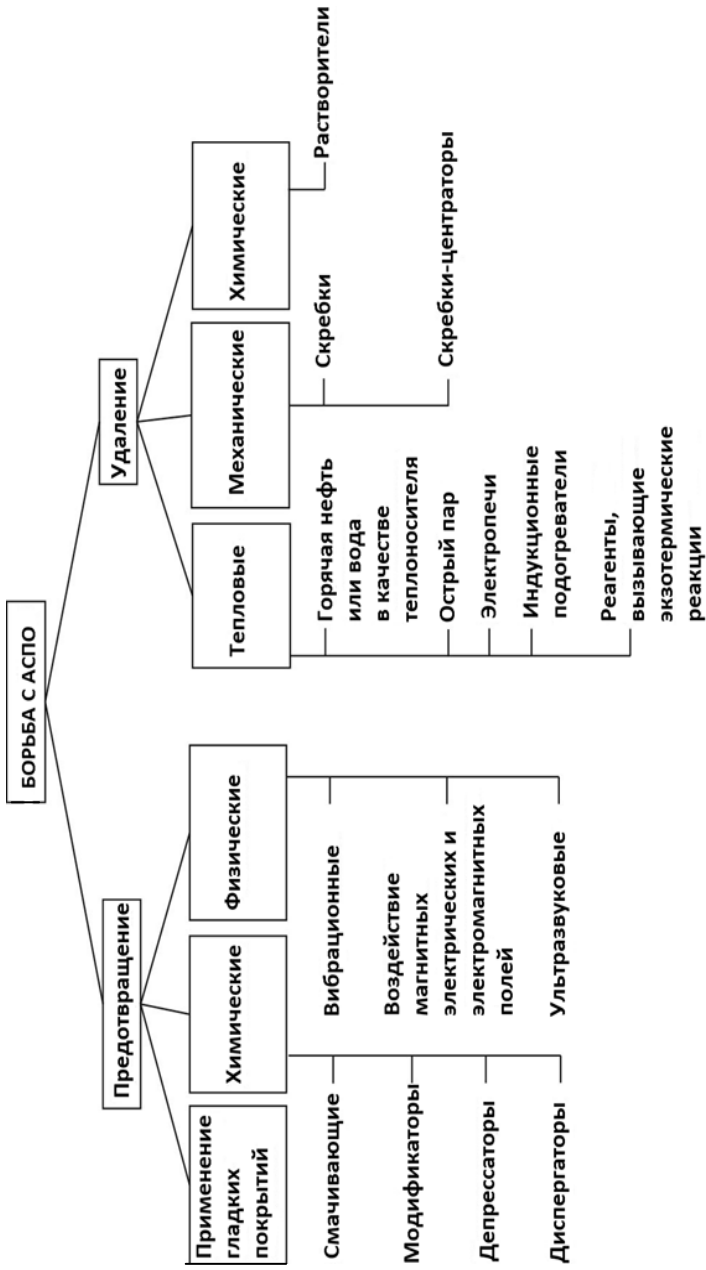
3. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, УДАЛЕНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

В настоящее время четко определена тенденция развития нефте- и газоперерабатывающей отрасли в условиях сочетания гибкости рыночной экономики, способной на быструю сырьевую переориентацию, с дальновидной государственной поддержкой, стимулирующей максимальное использование ресурсной ценности отходов в совокупности с уменьшением их негативного воздействия на окружающую среду. Одной из первоочередных задач, направленных на сокращение негативного воздействия отходов на окружающую среду и улучшение ресурсообеспечения экономики, является переработка и обезвреживание ряда видов твердых отходов, а также отходов, улавливаемых средозащитными сооружениями в процессе очистки сбросов в водные объекты и выбросов в атмосферу.

Борьба с АСПО предусматривает проведение мероприятий по двум направлениям [3, 6] (см. схему).

Предупреждение (замедление) образования отложений.
К таким мероприятиям относятся:

- применение гладких (защитных) покрытий;
- теплоизоляция трубопроводов;
- подогрев нефти;
- повышение растворяющей способности нефти за счет использования нефтяных растворителей;
- химические методы (смачивающие, модификаторы, депрессаторы, диспергаторы);
- физические методы (вибрационные, ультразвуковые, воздействие электрических и электромагнитных полей).



Удаление АСПО.

К таким мероприятиям относятся:

- тепловые методы (промывка горячей нефтью или водой в качестве теплоносителя, острый пар, электропечи, индукционные подогреватели, использование реагентов, при взаимодействии с которыми протекают экзотермические реакции);
- механические методы (скребки, скребки-центраторы);
- химические (растворители и удалители).

3.1. Методы предотвращения образования АСПО

Практика показала, что предотвращение отложения тяжелых органических соединений является менее дорогостоящим методом, чем их постоянное удаление. При этом достигается наиболее устойчивая и безаварийная работа оборудования, снижаются затраты на перекачку углеводородного сырья, сокращаются простои оборудования. Перед проектированием систем транспортировки углеводородного сырья необходимо проводить комплекс лабораторных исследований и моделирование возможных процессов образования АСПО, полученные результаты которых следует учитывать для минимизации проблем, связанных с отложением тяжелых органических соединений [65].

Практически во всех трубопроводах, транспортирующих нефть без применения соответствующих мер, существует проблема образования асфальтосмолопарафиновых отложений и солеотложений. Они существенно снижают пропускную способность трубопроводов, увеличивают энергозатраты на перекачку продукта и затрудняют внутритрубную диагностику. В процессе эксплуатации периодически проводится очистка внутренней поверхности трубопроводов от отложений.

3.1.1. Применение гладких покрытий

Для предотвращения парафиноотложения важно состояние внутренней поверхности труб. Существуют три главных фактора, способствующих образованию отложений на внутренней поверхности труб:

- шероховатость внутренней поверхности;
- наличие статического напряжения на внутренней поверхности труб при движении нефти;
- перепад температуры на стенке насосно-компрессорных труб (НКТ).

Заряды статического электричества трения возникают при движении нефтепродуктов по трубопроводам, сливно-наливных операциях, заполнении или опорожнении резервуаров, электризации ременных передач и потоков воздуха или газов. Значение возникающих зарядов зависит от скорости движения нефтепродуктов и его турбулентности, степени шероховатости внутренней поверхности труб и резервуаров, а также от степени загрязнения нефтепродуктов примесями.

Несмотря на то что глянцевая поверхность полимерных покрытий не исключает процесс осадкообразования в первую очередь на начальной стадии парафинизации, из-за низкой адгезии парафина к гидрофильным полимерным материалам, формирующийся рыхлый осадок будет быстро срываться потоком углеводородной жидкости [3].

Само покрытие и способ его нанесения должны обладать стойкостью к агрессивным средам, сплошностью, хорошей адгезией к металлу и водонепроницаемостью для предотвращения коррозии внутренней поверхности труб, стойкостью к истиранию при воздействии потока взвешенных частиц; сохранением требуемых характеристик покрытия в широком интервале температур.

Указанные проблемы полностью или частично можно решить с помощью внутренних полимерных покрытий (ППК), которые в зависимости от назначения условно можно разделить на две группы: гладкостные и антикоррозионно-гладкостные.

Гладкостные покрытия на основе эпоксидных материалов предназначены для снижения шероховатости внутренней поверхности трубы и, как следствие, увеличения производительности трубопровода и снижения затрат на транспортировку перекачиваемого некоррозионно-активного продукта. Толщина гладкостных ППК, как правило, составляет 60–150 мкм для эпоксидных материалов, и еще выше – для полиуретановых. История использования гладкостных ППК при транспортировке некоррозионно-активных газов насчитывает более 50 лет. Доказано, что затраты на внутренние ППК газопроводов многократно окупаются в процессе эксплуатации.

Одним из ключевых факторов, определяющих эффективность гладкостных ППК, является шероховатость поверхности. В табл. 3 представлены показатели шероховатости трубы с ПК и без него.

Таблица 3

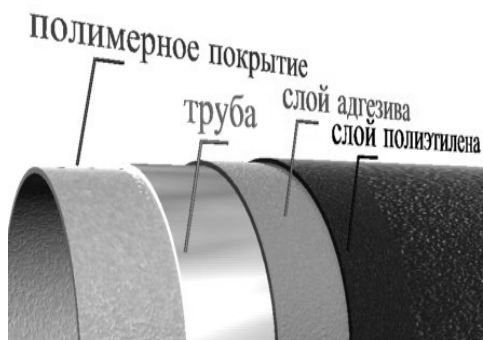
Шероховатость внутренней поверхности труб нефтяного сортамента

Поверхность трубы	Шероховатость, мкм
Новая углеродистая сталь	45
Углеродистая сталь, бывшая в эксплуатации	90
Полимерное покрытие	4

Для максимального гидравлического эффекта желательна шероховатость поверхности порядка 5–10 мкм. Для получения гладкостных ПК используют лакокрасочные материалы (ЛКМ), как растворимые, так и порошковые.

Антикоррозионно-гладкостные покрытия внутренней поверхности нефтепромысловых трубопроводов выполняют сразу несколько функций, обеспечивая защиту от коррозионного воздействия эксплуатационных сред; защиту от гидроабразивного и коррозионно-механического износа; предотвращение или значительное снижение АСПО и солей; чистоту продуктов при их транспортировке.

Критериями выбора ЛКМ для внутренней изоляции труб являются условия эксплуатации трубопровода, защитные и физико-механические свойства ППК, а также технологические свойства



ЛКМ. Наиболее подходящими для внутренней изоляции труб по всем параметрам являются ЛКМ на основе эпоксидных, модифицированных эпоксидных и фенолоформальдегидных смол. Из порошковых полимеров широко применяются эпоксидные ЛКМ, нанесенные по грунтовке

на основе жидких фенолформальдегидных смол. Толщина антикоррозионных ПК, как правило, составляет 300–600 мкм для фенолформальдегидных смол.

Для антикоррозионных ППК труб могут использоваться традиционные жидкие ЛКМ с высоким сухим остатком и порошковые полимеры. Недостатки применения жидких материалов очевидны: увеличение трудоемкости процесса, снижение производительности линии внутренней изоляции, возможность повреждения покрытия штангой при нанесении последующих слоев [66, 67, 16]. Применение ЛКМ с высоким сухим остатком позволяет полностью исключить вышеперечисленные недостатки. Недостатками порошковых полимеров являются необходимость дополнительных энергозатрат за счет формирования ППК при температурах 180–230°C и их взрывоопасность.

В лаборатории реологии нефти Института химии нефти СО РАН исследовано осадкообразование на полимерных стержнях. Типы стержней:

- № 1 – полиэтилен ГОСТ 18599-83;
- № 2 – полипропилен тип 3 (PPRC);
- № 3 – полиэтилен ГОСТ 18599-83 с присадкой Prayag 10% (присадку добавляют в полиэтилен для снижения адгезии парафина на поверхности полиэтиленовых труб);
- № 4 – полиэтилен ГОСТ 18599-83 с присадкой Tosaf 10%;
- № 5 – полиэтилен ГОСТ 18599-83 с присадкой Tosaf 15%.

В табл. 4 приведены результаты осадкообразования высокопарафинистой нефти (20% парафина) на полимерном (ст. № 1–5) и металлическом стержнях.

Таблица 4

Осадкообразование высокопарафинистой нефти

Температура нефти / температура стержня, °С	Масса осадка на стержне, г/100 г нефти					
	Металл	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
30/15	34,8	31,1	27,1	25,2	22,7	15,6
50/15	7,3	0,5	1,0	0,6	0,5	0,5
70/15	0	0	0	0	0	0

При температуре нефти 30°С и температуре стержня 15°С на стержне № 5 количество осадка снижается в 2 раза по сравнению с металлическим стержнем. При температурном градиенте 50/15°С на всех полимерных поверхностях адсорбируется значительно меньше осадка, чем на металлической поверхности.

3.1.2. Химические способы предотвращения образования АСПО

Одним из перспективных и выгодных способов борьбы с запарафиниванием трубопроводов является *химический метод*, так как он имеет высокую эффективность, несложную технологию проведения работ, эффект действия реагентов имеет пролонгированный характер [68].

Химические методы базируются на дозировании в продукцию химических соединений, уменьшающих, а иногда и полностью предотвращающих образование отложений. В основе действия ингибиторов парафиноотложений лежат адсорбционные процессы, происходящие на границе раздела фаз: органическая жидкость – поверхность металла трубы, органическая жидкость – дисперсная фаза [69].

Для *предотвращения* парафиноотложений применяют разнообразные композиции химических веществ, существенно различающихся по механизму воздействия на образование смолопарафиновых отложений на поверхности оборудования.

В настоящее время ингибиторы АСПО условно разделяют на группы по предполагаемому механизму действия. В табл. 4 приведена современная классификация химических реагентов, предотвращающих отложения АСПО.

В последнее время наметилась тенденция к разработке присадок комплексного действия, что достигается за счет создания композиции присадок с различным спектром действия. Химреагенты, используемые для предотвращения образования АСПО, во многих случаях комплексно выполняют следующие функции:

- разрушение устойчивых эмульсий;
- защита оборудования от коррозии;
- защита от солеотложений;
- формирование оптимальных структур газожидкостного потока.

Исходя из основных положений механизма парафинизации оборудования, все способы борьбы с парафиновыми отложениями целесообразно классифицировать с учетом решающих физико-механических свойств взаимодействующих фаз (нефть – парафин – поверхность оборудования), а именно растворимости парафиновых отложений в нефти, особенностей структуры и прочности парафиновых отложений, энергии взаимодействия кристаллов парафинов, взвешенных в объеме нефти, друг с другом и поверхностью оборудования, энергии межмолекулярных связей между кристаллами парафина и поверхностью, на которой они возникают.

В общем случае любая группа способов борьбы с парафиновыми отложениями может оказаться перспективной, если они основаны на использовании таких свойств взаимодействующих фаз, на которые легко воздействовать в необходимом направлении современными техническими средствами.

Проблему борьбы с отложениями парафина можно решить на наиболее высоком уровне, применив способы четвертой группы. Это достигается путем использования защитных покрытий, имеющих низкую сцепляемость с нефтяными парафинами, а также путем добавления в нефть химических присадок, придающих аналогичные свойства поверхности нефтепромыслового оборудования.

Необходимость использования защитных покрытий и химических присадок в дополнение или вместо других методов защиты оборудования от парафинового осадка целесообразно определить в процессе эксплуатации трубопроводов с учетом уточненных данных по свойствам образующихся АСПО и технологических характеристик эксплуатируемого нефтепровода.

Исходя из состава АСПО, который зависит от состава нефти, прежде всего ее высокомолекулярной части, и гидро- и термодинамических условий формирования отложений производится выбор химических реагентов, удаляющих или предупреждающих отложения (табл. 5).

Таблица 5

Классификация химических реагентов, предотвращающих АСПО

Группа ингибитора	Основной компонент	Основной принцип действия
Смачиватели	Полиакриламид; кислые органические фосфаты; силикаты щелочных металлов; водные растворы синтетических полимерных ПАВ	Адсорбируются на поверхности и образуют гидрофильную пленку, препятствующую адгезии гидрофобных кристаллов парафина к внутренней поверхности труб
Диспергаторы	Соли металлов; соли высших СЖК; силикатно-сульфенольные растворы; сульфатированный щелочной лигнин	Воздействуют на процесс кристаллизации твердых компонентов нефти на макромолекулярном уровне с образованием адсорбционного слоя из молекул реагента на мелких зародышевых кристаллах углеводородов, препятствуя их слипанию
Модификаторы	Атактический полипропилен (ММ = 2000–3000); низкомолекулярный полиизобутилен (ММ = 2000–3000); сополимеры этилена и сложных эфиров; тройной сополимер этилена с винилацетатом и винилпирролидоном	Изменяют форму и поверхностную энергию кристаллов парафина, в результате этого снижается склонность кристаллов к взаимному объединению или налипанию к стенкам оборудования

Группа ингибитора	Основной компонент	Основной принцип действия
Депрессоры	Сополимеры этилена с винилацетатом (ВЭС); поли(алкил)метакрилаты (ПМА«Д»); парафлоу; алкилфенолы	Адсорбируются на кристаллах парафинов, что затрудняет способность последних к агрегации и накоплению. Молекулы депрессора в углеводородной среде сцепляются своими полярными концами, образуя мицеллы
Реагенты комплексного действия	Реагенты марки СНПХ, комплексные реагенты бинарного действия	Комплексное действие

Поверхностно-активные вещества. Композиции, состоящие из ПАВ, являются *смачивателями* поверхности оборудования и *диспергаторами* АСПО. При постоянной дозировке такого химпродукта на поверхности оборудования создается *гидрофильная* пленка, препятствующая формированию на ней отложений. Одновременно такой реагент оказывает диспергирующее действие на твердую фазу асфальтосмолопарафиновых веществ, что способствует беспрепятственному выносу их потоком жидкости [67].

Депрессоры. Для предупреждения отложений парафина применяются химреагенты-депрессоры, предотвращающие рост кристаллов и образование структур с плотной упаковкой молекул твердых углеводородов [69–72].

Модификаторы. Отложениям парафина препятствуют также химреагенты-модификаторы, изменяющие кристаллическую структуру парафинов в процессе их фазового перехода. Основное требование успешного применения экспериментально подобранных химреагентов – подача реагента в поток продукции до места начала кристаллизации парафина.

Каждый способ предотвращения отложений парафина в процессе добычи нефти имеет свою область эффективного применения [69, 73].

Ингибиторная защита отличается технологической эффективностью, во многом не зависящей от гидродинамических и термодинамических условий транспорта (при подаче ингибитора до начала кристаллизации парафина).

Химические соединения и химреагенты, используемые в качестве ингибиторов парафиноотложений, по механизму действия можно разделить на группы:

- адгезионного (смачивающего, гидрофилизирующего, покрывающего) действия;
- модифицирующего (депрессорного) действия;
- моющего (комплексного, многофазного детергентного действия).

Механизм действия *ингибиторов адгезионного действия* заключается в гидрофиллизации металлической поверхности оборудования полимерным полярным адсорбционным слоем. Этот слой является как бы смазкой для неполярной парафиносодержащей нефтяной фазы, обеспечивающей сокращение отложений на поверхности оборудования.

Актуально расширение ассортимента ингибиторов АСПО путем создания дешевых полимерных композиций на водной основе – композиций карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), поливинилового спирта (ПВС), полиакриламида (ПАА). При движении по трубопроводу водорастворимые полимеры образуют пристенное адсорбционное покрытие, которое обеспечивает минимальное пристенное трение нефти и воды и предотвращает образование кристаллических отложений на стенке трубы. Кроме того, водные растворы полимеров разрыхляют пристенные отложения и облегчают их последующий отрыв [67]. Важнейшими критериями при выборе водорастворимых полимеров как высокомолекулярной основы ингибирующих составов является невысокая стоимость, доступность, отсутствие токсического действия на организм, химическая инертность по отношению к конденсату и материалу труб [16].

Технология имеет ряд недостатков: периодические остановки, смыв слоя со стенок водонефтяным потоком, ограничение эффек-

тивной защиты участком обработки, загрязнение оборудования и продукта реагентом.

Ингибиторы модифицирующего действия изменяют кристаллическую структуру парафинов в момент возникновения твердой фазы. В результате образуются дендритные недоразвитые кристаллы парафина, структурно несоединенные друг с другом. Действие ингибиторов моющего типа заключается в следующем:

1) ингибитор растворяется в нефти непосредственно или через контакт фаз вода – ингибитор – нефть;

2) алкановые блоки ПАВ внедряются в парафиноотложения в момент фазового перехода в твердое состояние и сокристаллизуются с ними;

3) гидрофильные блоки концентрируются на поверхности раздела фаз в воде, стенках оборудования;

4) гидрофобные блоки концентрируются на поверхности раздела фаз в нефти;

5) полярные анионные и катионные группы ПАВ воздействуют на зарождение, рост кристаллов и величину частиц дисперсии асфальтосмолопарафиновых отложений;

6) ингибиторы непрочно адсорбируются на металле и легко смываются потоком пластовой воды или нефти;

7) двигаясь с потоком продукции скважин, ингибиторы поддерживают парафиноотложения в мелкодисперсном состоянии, обеспечивая отмыв зародышей кристаллов со стенок нефтепромыслового оборудования.

Действие **детергентов-удалителей парафиноотложений** заключается в следующем. При температуре плавления асфальтосмолопарафиновых отложений (50–80°C) ПАВ способствует отмыву, диспергированию, а также предотвращает повторное отложение парафина при охлаждении нефтяного потока.

В основе технологии применения **ингибиторов адсорбционного действия** лежит периодическая обработка поверхности трубопроводов водным раствором реагента с последующим осаждением его на трубах в течение определенного времени.

Технология применения ингибиторов модифицирующего действия основана на понижении температуры застывания и улучшении реологических свойств нефти. Процесс осуществляется при условии непрерывной подачи реагента в нефть (не требуется остановка и разгрузка нефтепровода) при температуре выше температуры начала кристаллизации парафина, что является большим преимуществом данного метода над методом отмыва АСПО с помощью моющих составов. Кроме того, использование ингибиторов модифицирующего действия позволяет существенно улучшить вязкостно-температурные характеристики транспортируемых нефтепродуктов при условии низкой концентрации присадки в нефтяной системе (0,01–0,1 масс. %). Основным недостатком данного метода является необходимость проведения комплексных лабораторных исследований по индивидуальному подбору эффективного реагента, что связано со сложным и изменяющимся в процессе добычи и транспорта составом нефтяной системы.

Технология использования ингибиторов моющего действия предусматривает диспергирование и отмыв зародышей кристаллов, образующихся как в объеме, так и на стенках оборудования при условии непрерывной подачи реагента в нефть при температуре выше температуры начала кристаллизации парафина. Концентрация реагента в нефтяной среде по данной технологии может колебаться в зависимости от состава нефтяной системы от 0,1 до 3 масс. %. Данный метод позволяет по мере возникновения существенного запарафинивания поверхности оборудования эффективно осуществлять его очистку без остановки технологического процесса. Недостатком метода также является необходимость индивидуального подбора ингибитора для определенного состава нефти и нефтепродукта.

3.2. Методы удаления АСПО

3.2.1. Химические методы удаления парафиноотложений

Сущность химических методов удаления АСПО заключается в предварительном их разрушении или растворении с последующим удалением. Для этих целей используются: органические растворители с высокой растворяющей способностью не только твердых углеводородов, но и асфальтосмолистых веществ; водные растворы ПАВ, которые при контакте с парафиновыми отложениями проникают в их толщу и, диспергируя смолопарафиновую массу, снижают их прочность вплоть до разрушения.

Одним из наиболее эффективных способов ликвидации отложений парафина является *использование растворителей*, объем которых определяется количеством и растворимостью парафина в имеющемся растворителе [74]. Растворимость парафина зависит от температуры его плавления $t_{пл}$, температуры кипения растворителя t_k , температуры растворения t и описывается соотношением

$$\ln K = -0,133 (t_{пл} - t) - 0,0058 t_k + 7,4673,$$

где K – растворимость парафина в растворителе, кг/кг.

Анализ ассортимента растворителей АСПО, который описан в отечественной и зарубежной литературе, показал, что все составы можно разделить на несколько классификационных групп [75]:

- индивидуальные органические растворители [76, 77];
- смесь одного или различных классов органических соединений производств нефтехимии и нефтепереработки [78];
- растворители различных классов органических соединений природного характера [79, 80];
- органические смеси с добавками ПАВ [81, 82];
- удалители на водной основе и многокомпонентные смеси [82].

Среди индивидуальных растворителей наибольшую эффективность проявляют ароматические соединения, такие как бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, хлорбензол [83]. Однако применение

этих реагентов ограничено из-за их высокой токсичности и пожароопасности.

В последние годы наметилась тенденция в поиске более дешевого углеводородного сырья из числа вторичных ресурсов химии, нефтехимии и нефтепереработки (табл. 6).

В этой группе следует выделить такие реагенты, как этил- и бутилбензольная фракция (бутиленбензол, изопропилбензол, полиалкилбензолы, СевКавНИПИнефть), толуольная (толуол, изопентан, *n*-пентан, изопрен) и ксилольная фракции.

Таблица 6

Растворители АСПО

Растворитель	Растворяющая способность, масс. %
Легкая смола пиролиза	78
Газовый бензин	82
Кубовый остаток производства бутанолов	46
Нефрас-П-150/330	64

В качестве удалителей АСПО применяются и углеводородные продукты нефтехимии, такие как Нефрас, керосиновая фракция, нефтяной сольвент, уайт-спирит. Химический состав удалителей этой группы представлен в основном легкими фракциями парафиновых углеводородов C_3-C_6 , что ограничивает их использование классом АСПО парафинового типа. Их эффективность при удалении АСПО смешанного и асфальтенового типа невысока, так как смолы, а тем более асфальтены, входящие в состав осадка, плохо растворимы в низкомолекулярных нормальных углеводородах.

Авторы [84] считают, что наиболее эффективными органическими растворителями-диспергаторами в ряду испытанных реагентов для удаления отложений парафинового типа являются прямгонные углеводородные фракции (табл. 7). Действие прямгонных фракций основано на диспергировании массы АСПО за счет избирательного растворения компонентов.

Растворимость АСПО парафинового типа [84]

Растворяющий агент-растворитель	Растворимость АСПО, масс. %
Фракция 30–120°C	42,2
Фракция 60–180°C	26,9
Фракция 150–200°C	44,1

По эффективности растворения АСПО чаще всего эти составы незначительно отличаются от растворителей природного характера, а в некоторых случаях оказываются даже менее эффективными.

Наибольшее распространение получили удалители АСПО природного характера, сопутствующие нефтедобыче, такие как газоконденсат, газовый бензин, смесь сжиженных нефтяных газов, легкая нефть. Несомненным достоинством таких растворителей является их доступность. Они, как правило, добываются или получают в нефтяных районах, имеют низкую стоимость, не влияют на дальнейшие процессы переработки нефти.

Для увеличения эффективности удалителей АСПО часто предлагаются составы, содержащие углеводородный растворитель и различные ПАВ, ввод которых в составы до 3 масс. % повышает поверхностную активность растворителей и эффект диспергирования АСПО. К таким ПАВ относятся композиционные присадки, полиалкилбензолная смола (ПАБС), смола пиролизная тяжелая (СПТ), термогазойль (ТГ) каталитического крекинга, азотсодержащий блоксополимер (БП) оксида этилена и оксида пропилена с молекулярной массой 5 000 и фенолформальдегидные смолы [80–83].

В качестве растворителей, приготовленных на водной основе, используются реагенты производства ООО «Нефтепромхим»: СНПХ-7р-1 – смесь парафиновых углеводородов нормального и изостроения, ароматических углеводородов; СНПХ-7р-2 – углеводородная композиция, состоящая из легкой пиролизной смолы и гексановой фракции; СНПХ-7200 и СНПХ-7400 – сложные смеси оксиалкилированных ПАВ и ароматических углеводородов [81], раствор соды кальцинированной, раствор щелочи, тринатрийфосфата, композиционная смесь, состоящая из ПАВ, фосфатов, карбо-

натов, сульфатов и силикатов. Также применяются ПАВ на основе фенолформальдегидных смол [83].

Растворители и растворы композиций ПАВ более эффективно действуют при повышенной температуре. На практике нередко химические методы удаления парафиновых отложений применяются в сочетании с тепловыми и механическими методами. При этом достигается наибольший технологический и экономический эффект в результате существенного ускорения процесса и полноты удаления АСПО. Особых ограничений для применения методов удаления АСПО нет. Вместе с тем при использовании химических методов в сочетании с тепловыми и механическими методами необходимо соблюдать осторожность. Интенсивное удаление таких отложений из сильно запарафиненных объектов может вызвать образование парафиновых пробок в трубопроводе. Такие объекты целесообразно обрабатывать в два-три этапа: вначале с помощью удалителя при обычной температуре, а затем, для более полного удаления смолопарафиновых отложений, при повышенной температуре (60–70°C). Легкие углеводородные растворители используются, как правило, без подогрева.

Установлено, что добавка реагента увеличивает растворимость и диспергируемость АСПО до 10 % от общей массы осадка за счет проявления ПАВ «расклинивающего» эффекта. Оптимальное массовое содержание растворителя, при котором увеличиваются и стабилизируются равновесная растворимость и диспергируемость, составляет 20% от общей массы АСПО.

3.2.2. Физические методы борьбы с АСПО

Методы, относимые к физическим, основаны на воздействии механических и ультразвуковых колебаний (вибрационные методы), а также электрических, магнитных и электромагнитных полей на добываемую и транспортируемую продукцию.

Акустические способы борьбы с отложениями представлены вибрационными методами, используемыми на практике как

для предотвращения, так и для удаления АСПО; они позволяют создавать высоко-(ультразвуковые) и низкочастотные колебания в области парафинообразования, которые, воздействуя на кристаллы парафина, вызывают их микроперемещение, что препятствует осаждению парафина на стенках труб [85]. Так автономное электрическое устройство (АЭУ) – виброакустическая установка производства НПП «ЭНЕРГОМАГ» Акустического института им. академика Н.Н. Андреева – используется для предотвращения и ликвидации отложений на металле, ликвидации пробок, восстановления и интенсификации потока нефти. Рабочие частоты находятся в пределах 40–60 Гц. Механическая мощность составляет 600–1000 Вт.

Для очистки резервуаров акустическим способом также предлагается применять *технология виброструйной магнитной активации (ВСМА)* жидких сред, при которой воздействие на придонный осадок осуществляется мощными акустическими облучениями, создаваемыми специальной аппаратурой ВЭМА-0.3 (ОАО СКБ «Сибэлектромотор», г. Томск). После завершения этого процесса можно осуществить откачку нефти для дальнейшей переработки [85, 86]. Новизна предлагаемого метода заключается в замене прямого механического воздействия на извлекаемый осадок воздействием акустического поля.

Технология ВСМА используется на установке активации нефти (УАН, рис. 15), которая подсоединяется к основному трубопроводу по байпасной схеме к имеющимся у него фланцевым ответвлениям. Подача нефти из основного трубопровода осуществляется открытием задвижек 31 и 32, при этом задвижка основного трубопровода 33 должна быть перекрыта.

УАН способна обрабатывать до 5 тыс. т нефти в сутки. Удельные затраты электроэнергии при этом составляют 0,15 кВт·ч/т. Учитывая способность обработанной нефти сохранять низкую эффективную вязкость в течение не менее 60 ч и скорости перекачки нефти по трубопроводу не менее 1 м/с, появляется возможность сократить количество тепловых станций, а также снизить мощность промежуточных насосных станций магистральных трубопроводов.

Технология магнитной защиты (предотвращения и / или удаления нефтяного осадка) от АСПО является безреагентным средством (устройством) многоразового использования без каких-либо энергетических, технических или технологических затрат [87–92].

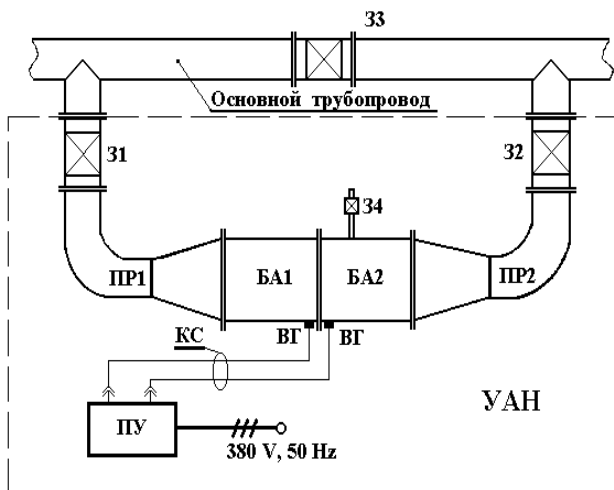


Рис. 15. Установка УАН: блок активации БА; пульт управления и контроля ПУ; задвижки З; переходы трубопровода ПР; кабель силовой КС

Многолетний опыт эксплуатации магнитных аппаратов, разработанных в России в последнее десятилетие на уровне мировых стандартов, показал, что коэффициент успешности их использования достаточно высок – достигает 90%. Предельная простота и удобство применения магнитных аппаратов на промыслах, высокие средние показатели технологической эффективности работы каждой скважины с магнитными аппаратами, а также рост этих показателей с каждым последующим годом их работы позволяют оценить экономию средств на содержание скважин от внедрения технологии магнитной обработки и являются гарантией получения значительной прибыли в целом по всем месторождениям в течение многих лет. Наряду с низкой стоимостью эти аппараты отличаются

надежной конструкцией, обеспечивающей их многолетнюю эксплуатацию в скважинных условиях при высокой эффективности действия. На сегодняшний день магнитные аппараты широко используют для борьбы с соле- и парафиноотложениями не только при добыче нефти, но и при транспорте нефти и нефтепродуктов по наземным трубопроводам [93–96].

3.2.3. Тепловые методы удаления АСПО

В нефтяной промышленности используют тепловые методы удаления АСПО. Тепловые методы основаны на способности парафина плавиться при температурах выше 50°C и стекать с нагретой поверхности. Для создания необходимой температуры требуется либо специальный источник тепла, который может быть помещен непосредственно в зону отложений, либо теплоагент. В настоящее время часто используют технологии с применением:

- горячей нефти или воды в качестве теплоносителя;
- острого пара;
- электропечей;
- электродепарафинизаторов (индукционных подогревателей), осуществляющих подогрев нефти;
- реагентов, при взаимодействии которых протекают экзотермические реакции [97].

Основным недостатком методов, основанных на протекании экзотермических реакций, являются их высокая энергоемкость, электро- и пожароопасность. Это выражается в неконтролируемости процессов из-за выделения огромного количества тепла и образования азота из азотсодержащих реагентов в виде пены с хлористыми солями, негативно сказывающихся на товарных свойствах нефтепродуктов. Этот метод обычно используют на месторождениях для очистки небольших по объему открытых резервуаров, содержащих обводненные нефте-шламы, так как в данном случае образовавшийся солевой раствор можно утилизировать, например, повторно закачав в нагнетающую скважину.

3.2.4. Механические методы удаления АСПО

Механические методы предполагают удаление уже образовавшихся отложений АСПО в скважине и на нефтепроводе. Для этой цели разработана целая гамма скребков различной конструкции. По конструкции и принципу действия скребки подразделяют на следующие типы:

- пластинчатые со штанговращателем, имеющие две режущие пластины, способные отчищать АСПО только при вращении. Для этого используют штанговращатели, подвешенные к головке балансира станка-качалки. Вращение колонны штанг и, следовательно, скребков происходит только при движении вниз. Таким путем скребок срезает АСПО с поверхности НКТ;
- спиральные, возвратно-поступательного действия.

Использование такого метода борьбы с АСПО значительно осложняется тем, что для его применения часто необходима остановка работы скважины и предварительная подготовка поверхности труб (для некоторых видов скребков). Кроме того, возможно застревание скребков, обрыв их крепления и некоторые другие осложнения [98, 99].

В последние годы вместо металлических пластинчатых скребков используют пластиковые скребки (рис. 16). Они одновременно играют роль центраторов.

Скребки, предназначенные для очистки внутренних поверхностей трубопроводов от парафиносодержащих отложений, мусора, металлических предметов и продуктов коррозии, помещаются в очищаемый трубопровод и двигаются вместе с потоком перекачиваемого продукта, производя очистку внутренней поверхности трубопровода.

В последние годы при введении трубопроводов в эксплуатацию все чаще используются *гелеобразные составы* в качестве разделителей в трубопроводах различных сортов нефти или нефтепродуктов, для очистки полости трубопроводов от загрязнителей, распределения в них ингибиторов коррозии, вытеснения скопившегося конденсата или застрявших скребков. Эксплуатационники призна-

ли, что гелеобразные поршни могут также выполнять большинство функций обычных твердых скребков или разделителей, в том числе и очистку от парафиновых отложений, и, что еще более важно, они не выходят из строя в процессе их прогона, как механические скребки [94].

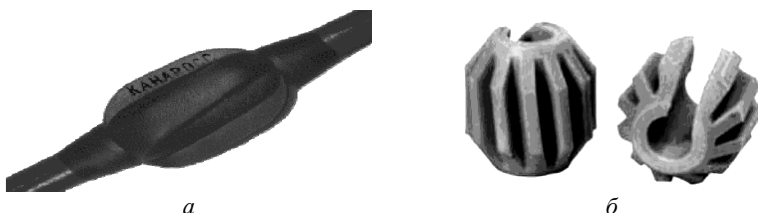


Рис. 16. Скребки-центраторы: *а* – неподвижные скребки «Канаросс»; *б* – скребки-центраторы завода «Радиоприбор» (Альметьево)

Все вышеописанные способы борьбы с отложениями парафина при умелом применении уже сегодня позволяют эффективно бороться с отложениями парафина при добыче и транспорте нефти и газоконденсата. Для каждого конкретного случая может применяться тот или иной способ депарафинизации.

3.3. Основные методы разрушения и утилизации нефтешламов. Высокоэффективные способы очистки резервуаров от нефтешламов

Решающим фактором, определяющим загрязняющие свойства шламов, а также направления их утилизации и нейтрализации вредного воздействия на объекты природной среды, является состав и физико-химические свойства. Выбор способа переработки зависит от качества шлама и состава содержащихся в нем нефтепродуктов и механических примесей. Нефте содержащие отходы можно условно разделить на утилизируемые, которые после регенерации могут быть использованы на производстве, и не утилизи-

руемые, подлежащие обезвреживанию из-за своих физико-механических свойств. По некоторым данным к не утилизируемым нефтесодержащим отходам относятся нефтешламы, образующиеся при очистке емкостей, резервуаров, участков нефтепроводов, шлам реагентной очистки сточных вод, а также замазученный песок или грунт и др. [100–102].

3.3.1. Особенности формирования и свойства нефтешламов

При всем многообразии характеристик различных нефтяных отходов в самом общем виде все нефтешламы могут быть разделены на три основные группы в соответствии с условиями их образования: грунтовые, придонные и резервуарного типа. Первые образуются в результате проливов нефтепродуктов на почву в процессе производственных операций либо при аварийных ситуациях. Придонные шламы образуются за счет оседания нефтеразливов на дно водоемов, а нефтешламы резервуарного типа – при хранении и перевозке нефтепродуктов в емкостях разной конструкции.

В наиболее упрощенном виде нефтешламы представляют собой многокомпонентные устойчивые агрегативные физико-химические системы, состоящие главным образом, из нефтепродуктов, воды и минеральных добавок (песок, глина, окислы металлов и т.д.). Главной причиной образования резервуарных нефтешламов является физико-химическое взаимодействие нефтепродуктов в объеме конкретного нефтеприемного устройства с влагой, кислородом воздуха и механическими примесями, а также с материалом стенок резервуара. В результате таких процессов происходит частичное окисление исходных нефтепродуктов с образованием смолоподобных соединений и коррозия стенок резервуара. Попутно попадание в объем нефтепродукта влаги и механических загрязнений приводит к образованию водно-масляных эмульсий и минеральных дисперсий [164–166].

Состав и физико-химические характеристики шламов неоднородны, поскольку любой шлам образуется в результате взаимодействия с конкретной по своим условиям окружающей средой и в течение определенного промежутка времени. По результатам многих исследований в нефтешламах резервуарного типа соотношение нефтепродуктов, воды и механических примесей (частицы песка, глины, ржавчины и т.д.) колеблется в очень широких пределах: углеводороды составляют 5–90%, вода 1–52%, твердые примеси 0,8–65%. Следствием столь значительного изменения состава нефтешламов является то, что диапазон изменения их физико-химических характеристик тоже очень широк. Плотность нефтешламов колеблется в пределах 830–1700 кг/м³, температура застывания от –3°С до +80°С. Температура вспышки лежит в диапазоне от 35 до 120°С.

При длительном хранении резервуарные нефтешламы со временем разделяются на несколько слоев с характерными для каждого из них свойствами.

Верхний слой представляет собой обводненный нефтепродукт с содержанием до 5% тонкодисперсных механических примесей и относится к классу эмульсий типа «вода в масле». В состав этого слоя входит 70–80% масел, 6–25% асфальтенов, 7–20% смол, 1–4% парафинов. Содержание воды не превышает 5–8%. Довольно часто органическая часть свежееобразованного верхнего слоя нефтешлама по составу и свойствам близка к хранящемуся в резервуарах исходному нефтепродукту. Средний, сравнительно небольшой по объему слой, представляет собой эмульсию типа «масло в воде». Этот слой содержит 70–80% воды и 1,5–15% механических примесей.

Следующий слой целиком состоит из отстоявшейся минерализованной воды с плотностью 1,01–1,19 г/см³.

Наконец, придонный слой (донный ил) обычно представляет твердую фазу, включающую до 45% органики, 52–88% твердых механических примесей, включая окислы железа. Поскольку донный ил представляет собой гидратированную массу, то содержание воды в нем может достигать до 25%.

3.3.2. Удаление нефтешлама из резервуаров

Очистка резервуаров является одной из важных проблем эксплуатации резервуаров. На днищах резервуаров с течением времени при длительной эксплуатации накапливается осадок, сокращающий полезную емкость и затрудняющий эксплуатацию резервуаров. Осадок по площади распределяется неравномерно, наибольшая его толщина создается в участках, удаленных от приемо-раздаточных патрубков, что не позволяет точно замерять фактическое количество нефти в резервуаре. Со временем осадок уплотняется и в отдельных зонах трудно поддается размыву. Для надежной эксплуатации резервуаров их необходимо периодически очищать от накопившегося осадка. На рис. 17 представлено распределение нефтешламов и характерные зоны по уровню коррозионного поражения нижнего пояса стенки резервуара РВСПК-50000.

Из приведенных данных по составу и свойствам разных типов нефтешламов резервуарного происхождения следует, что в процессе зачистки и переработки шламов могут быть применены различные технологические приемы в зависимости от их физико-механических характеристик. В большинстве случаев основная часть резервуарных нефтешламов состоит из жидковязких продуктов с высоким содержанием органики и воды и небольшими добавками механических примесей. Такие шламы легко эвакуируются из резервуаров и отстойников в сборные емкости с помощью разнообразных насосов.

Самым распространенным в 1920-е гг. являлся ручной способ зачистки, часто сочетающийся с использованием различных механизмов. Он весьма трудоемок и вреден, требовал проведения дополнительных мероприятий по обеспечению безопасности ведения работы для рабочего персонала, а также вывода емкости из эксплуатации. При ручном способе очистки емкость после удаления твердых остатков пропаривают, промывают горячей (30–50°C) водой из пожарного ствола при давлении 0,2–0,3 МПа. Промывочную воду с оставшимся нефтешламом откачивают насосом. В по-

следующем множество недостатков этого способа позволили отнести его в разряд бесперспективных [167, 168].

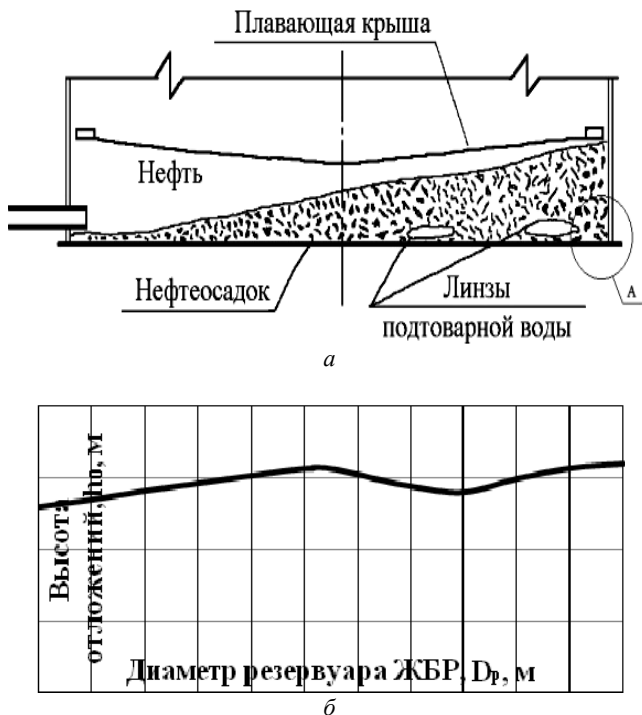


Рис. 17. Профили донных отложений по сечению дна в резервуарах:
а – распределение осадка по днищу резервуара типа РВС;
б – распределение осадка по днищу резервуара типа ЖБР

Механизированный способ очистки широко применяется в нашей стране и за рубежом. Механический способ зачистки нефтяных емкостей производится с помощью различных переносных технических средств, мини-тракторов, бульдозеров. Применялся в основном для удаления тяжелых мазутных осадков из резервуаров большой емкости. Этот способ позволял значительно сократить время на производство работ, но имел ряд существен-

ных недостатков: большие капитальные затраты при низком качестве очистки дна, необходимость доочистки резервуара вручную, нарушение целостности резервуара, повреждение дна. С учетом современных существующих технологий этот способ является устаревшим и неэффективным [169].

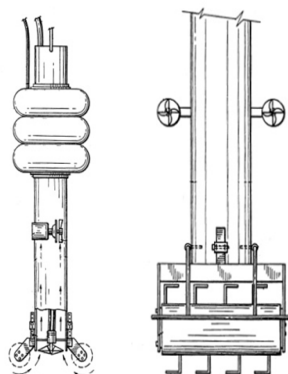


Рис. 18. Внешний вид плавающего очистного устройства

Несмотря на указанные выше недостатки, в 1993 г. братья В. Стейплс и Р. Стейплс (США) изобрели вертикально плавающее устройство (рис. 18), снабженное гидравлическими моторами с пропеллерами, создающими вертикальную и горизонтальную тягу, произвольно передвигая зачистное устройство рядом с дном резервуара. Режущие головки дробили твердый осадок, и с помощью импеллера образовавшаяся эмульсия удалялась из резервуара. Так как пропеллеры не обеспечивали достаточной управляемости, в 1996 г. зачистное устройство усовершенствовали, основной акцент был сделан на систему управления. Для использования этого устройства требовалось изменение конструкции крыши резервуара, что не позволило данному устройству получить широкое применение.

Механизированный способ очистки значительно сокращает время очистки, уменьшает простой резервуара, уменьшает объем

тяжелых операций, вредных для здоровья человека, и снижает стоимость процесса очистки резервуара. К недостаткам механизированного способа очистки резервуаров следует отнести большой расход тепловой энергии на подогрев холодной воды, необходимость очистки загрязненной воды, сравнительно большие потери легких фракций из нефтеостатков.

Химико-механизированный способ очистки резервуаров с применением растворов моющих средств способствует повышению качества очистки, интенсивности процесса очистки, характеризуется незначительной степенью применения ручного труда. Основными недостатками способа, ограничивающими возможности его практического применения, являются необходимость использования специального реагента и дальнейшая очистка растворов моющих средств от нефтешламов (нефтеостатков).

Современные технические моющие средства (ТМС), используемые при очистке резервуаров, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- обеспечение в относительно короткие сроки высокого качества очистки поверхности металла;
- многократное использование по системе замкнутого цикла;
- взрывобезопасность и негорючесть в условиях использования;
- биологическая разлагаемость и нетоксичность;
- отсутствие коррозии металла;
- возможность регенерации промывочных растворов и утилизации отмытых нефтеостатков.

С применением нефти в качестве моющего средства исключается применение специальных химических реагентов и решается проблема регенерации промывочного раствора и утилизации нефтеостатков путем сбора их в системе транспорта нефти.

К наиболее рациональным из всех существующих способов борьбы с нефтяными отложениями можно отнести ***гидравлический***. Универсальность этого метода заключается в том, что его можно применить в нефтяной емкости любой конструкции и назначения. Очистка емкости основана на гидродинамическом воздействии струи воды или нефти, выходящей из сопла, на дон-

ные отложения. В основном этот способ применяется для предотвращения накопления осадка. Для предотвращения накопления донных отложений и увеличения продолжительности эксплуатации резервуара между его зачистками оптимальным является стационарное оснащение каждого резервуара устройствами размыва донных отложений – гидравлические системы размыва.

В 1960-х гг. НИИТранснефть начал проектирование системы предотвращения накопления осадка на днищах резервуаров, названной размывающей головкой с постоянной высотой щели. Верная струя, выходящая из сопла, смывает парафиновый осадок с днища и распределяет его в нефти. Промышленные испытания система прошла в 1962 г. и с тех пор активно применялась до изобретения В.П. Свиридовым, Г.Э. Лерке и др. в 1970 г. пригруженных веерных сопел с автоматическим изменением высоты щели в зависимости от расхода закачиваемой нефти. В целом веерные сопла представляли собой усовершенствованные размывающие головки. Из-за недостатков, таких как засорение и заржавление сопел, конструктивные недоработки системы (всплытие, боковое смещение с опорных стоек и разрушение трубопроводов), недостаточная эффективность размывающей струи, системы с размывающими головками, начали заменять электромеханическими мешалками.

Больше всего разработок технических средств, устройств и систем для удаления отложений из резервуаров основано на гидромеханическом способе. Так, в 1963 г. прошли испытания моечной машинки ММЗм-ЧГМП, представляющей собой вращающийся трехструйный брендспойт, закрепленный на конце шланга высокого давления.

В 1964 г. С.Г. Джабаров предложил схему очистки резервуаров гидромониторами ГМОС-2, располагаемыми в световых люках. Рабочая жидкость выходила через насадку в виде мощной струи. Передвижение насадка осуществлялось в вертикальной и горизонтальной плоскости с помощью штурвалов. Размытый осадок откачивался из резервуара гидроэлеваторами типа ГЭ и ГВ.

В целях механизации работ по зачистке наземных стальных и подземных железобетонных резервуаров от донных отложений

нефти и нефтепродуктов сотрудниками НИИТранснефть Г.И. Стояновым, В.Г. Суховым, А.Е. Коробковым был спроектирован опытно-промышленный образец установки УЗР для зачистки резервуаров, который в 1966 г. прошел испытания в Северо-Западном нефтепроводном управлении на подземном железобетонном резервуаре объемом 10 тыс. м³. Из резервуара было удалено 1440 т донных отложений за 83 ч.

В конце 1980-х – начале 1990-х гг. активно начались разработки роботов, предназначенных для очистки резервуаров. Р. Крайсек и Р. Крайдер (США) в 1989 г. изобрели робот (рис. 19, в), который с помощью дистанционного управления размывал нефтяной осадок водой.

В 1994 г. Р. Тибодокс (США) усовершенствовал робот для зачистки нефтяного резервуара (рис. 19, б). Основными отличиями стали очистка растворителями и одновременная откачка размытого осадка из резервуара.

В 1996 г. Р. Крайдер из фирмы «Серв-Тек Инк.» (США) запатентовал робот для удаления твердого осадка из резервуара на дистанционном управлении (рис. 19, а). Главным отличительным элементом являлось наличие дробильного устройства. В 1996 г. К. Ландри и П. Борг (США) предложили устанавливать на роботах видеокамеры и датчики для замера концентрации H₂S и O₂, а также датчики для слежения за взрывоопасностью (рис. 19, д). В 1997 г. К. Ландри с К. Арнольдом (США) разработали робот (рис. 19, з), который не требует дополнительного участия человека для его подготовки к работе внутри резервуара.

Фирма «Тайхо Индастриес Лтд.» (Япония) в 2001 г. предлагает свою схему зачистки резервуаров с помощью роботов: через три люка-лаза в первом поясе резервуара монтируют систему трубопроводов, по которым размытый осадок в качестве размывающего агента подается на сопла роботов.

К недостаткам использования роботов можно отнести большую стоимость, дороговизну в обслуживании, большие габариты и массу, сложность управления при большом скоплении осадка, невозможность использования в резервуарах с понтонами и плавающими крышами.

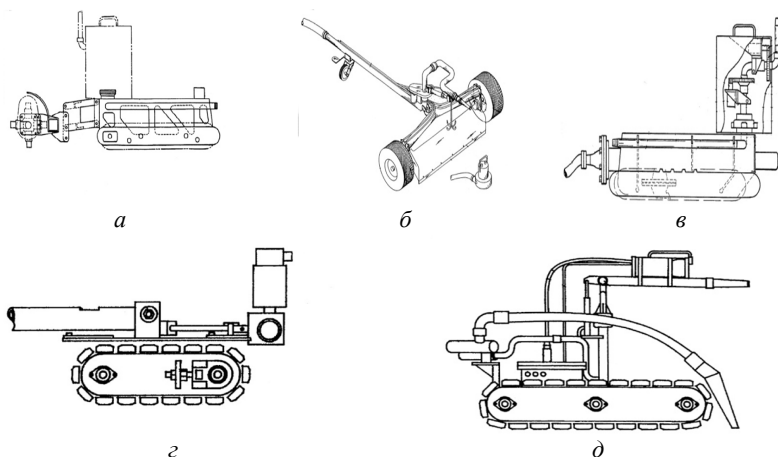


Рис. 19. Внешний вид роботов (пояснения в тексте)

В связи с появлением новых типов резервуаров возникла необходимость в разработке систем для борьбы с отложениями с учетом конструктивных особенностей резервуаров. А. Рихтзигель (США) в 1992 г. запатентовал новый метод и устройство для зачистки резервуаров с плавающими крышами. Метод можно было применить, когда плавающая крыша опущена на опорные стойки. Специальные насадки вставляют вместо опорной стойки таким образом, чтобы нижняя часть примыкала к днищу резервуара, затем через него подают нефть.

Я. Хаммер (Дания) в 1997 г. предложил следующую схему очистки резервуара. Размываемый осадок откачивается из резервуара, очищается, затем проходит через камеру нагрева и подается на вращающееся размывающее устройство. Для зачистки резервуара объемом 50 000–80 000 м³ требуется от 24 до 48 ч.

Самыми распространенными и широко применяемыми устройствами для предотвращения образования придонных отложений гидромеханическим способом являются электромеханические винтовые мешалки различной конструкции. С 1963 г. СКБ «Транснефть-автоматика» вела работы по предотвращению накопления

отложений в резервуарах. Наиболее эффективным средством для перемешивания нефти или нефтепродуктов оказался гребной корабельный винт.

К 2010 г. использовалось значительное количество электромеханических мешалок различных конструкций. Среди них выделим: «Jensen 620VA 25/29» (США) (рис. 21, б), «Plenty 28P–8TM25» (США) (рис. 20, в), «Prematechnic 177520» (Германия), «Тайфун» (Россия) (рис. 20, д), «Диоген» (Россия) и т.д. Мешалки, разработанные ГРЦ «КБ им. академика В.П. Макеева» (рис. 20, з), успешно применяются с 1998 г. на нефтеперерабатывающих предприятиях Республики Башкортостан. В те же годы ОАО «Центросибнефтепровод» разработало устройство «Диоген» (рис. 20, а), которое установлено на многих резервуарах ОАО «АК «Транснефть».

Сущность **теплого способа** зачистки нефтяных резервуаров заключается в расплавлении парафинистых осадков подогретой нефтью. Это достигается путем циркуляции небольшого объема нефти по схеме резервуар – теплообменник – резервуар. Иногда в качестве теплоносителя используют «острый» пар, при разогреве которым происходит обводнение нефтяных отложений (обводненность достигает 90% всей массы отложений).

При наличии источников тепловой энергии этот метод используется также достаточно широко, несмотря на некоторые недостатки:

- при увеличении температуры нефти происходит усиление испарения легких фракций;
- после охлаждения нагретой нефти в трубопроводе может произойти обильное отложение парафина на внутренней стенке трубопровода;
- процесс удаления осадка этим способом очень длителен и не может быть использован без нарушения режима эксплуатации резервуара.

Другой способ очистки резервуаров от загрязнений заключается в **промывке очищаемого резервуара адсорбентосодержащей эмульсией** с последующим ополаскиванием водой. Причем для

снижения себестоимости очистки в качестве адсорбента используют порошкообразный мел. Работы можно производить при любой плюсовой температуре. Меловая эмульсия содержит минимум компонентов, взрывобезопасна, а способ ее приготовления весьма прост.

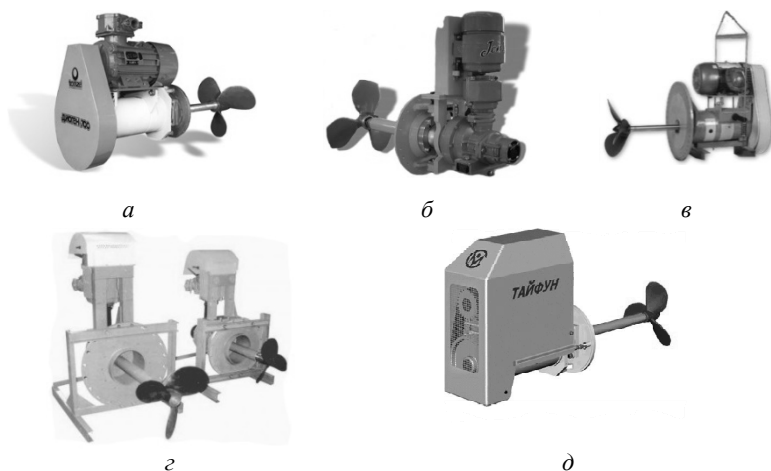


Рис. 20. Внешний вид электромеханических мешалок
(пояснения в тексте)

В Российской Федерации на нефтедобывающих предприятиях также зачастую используют мобильные и энергонезависимые системы очистки резервуаров и хранилищ нефти и нефтепродуктов, например, МегАМАКС (KMT International). Такие комплексы обладают технологической гибкостью при высокой эффективности и скорости очистки резервуаров хранения нефти и нефтепродуктов. Обычно все основное оборудование смонтировано на двух полуприцепах, каждый из которых оборудован собственным двигателем для генерации электроэнергии и работы гидроприводных систем (рис. 21).



Рис. 21. Система очистки резервуаров и хранилищ МегаМакс

Мобильный комплекс МегаМАКС предназначен для разжижения, извлечения и фазоразделения донных отложений при очистке от них резервуаров-хранилищ нефти и нефтепродуктов, а также прудов-шламонакопителей и шламовых амбаров от нефтешламов. МегаМАКС осуществляет высококачественную и высокоэффективную очистку объектов от нефтесодержащих отложений за счет воздействия на них горячей струи разжижающего агента под давлением более 20 Бар (изб.), сконцентрированной на локальном участке обрабатываемого отложения. В этом случае потери тепла существенно сокращаются.

В результате переработки извлеченных нефтешламов получается:

- двухфазным методом – 90% обводненной нефти, содержащей 20–40% воды, 10% мех. примесей;
- трехфазным методом – 80% товарной нефти, 10% мех. примесей, 10% технической воды.

На ОАО «Самотлорнефтегаз» в ноябре 2011 г. проводились работы по зачистке 18 РВС с использованием комплекса МегаМАКС. Были снижены затраты на транспортировку и утилизацию нефтешламов, минимизация нефтешламов составила до 10%. Срок

зачистки РВС составил 3–4 дня. Возврат в оборот углеводородов составил около 4000 м³.

Существуют различные варианты подобных комплексов импортного исполнения: KMT; EPCO; Система Blabo (компания «Огесо») и OCSS-50 (Компания HOFFLAND ENVIRONMENTAL, INC) и т.д. Так, в Оренбургской области в АО «Орскнефтеоргсинтез» введены в эксплуатацию две новые установки для переработки нефтешламов фирмы «Флоттвег» (Германия) и для очистки резервуаров фирмы «Рорер» (Австрия). Использование новых установок позволяет существенно понизить загрязнение окружающей среды. Затраты АО «Орскнефтеоргсинтез» составили несколько десятков миллионов рублей.

Для очистки резервуаров, прудов накопителей и амбаров от нефтебуровых шламов компания «KarachaganakSupportServices» также использует мобильную установку OCSS-50, оснащенную дополнительными вспомогательными специальными приспособлениями типа: плавающая землечерпалка с гидроприводом (Mini Dredge), робот трактор с гидropомпой (Robotic tracked), помпы с длинными рукавами (Lagoon pumper). Уникальность OCSS-50 заключается в том, что он выполняет сразу две очень важные функции: очистка резервуаров от нефтешламов и их переработка.

Очистка резервуаров от отложений – опасная и трудоемкая работа, требующая значительных материальных затрат. Даже самый прогрессивный метод зачистки – химико-механизированный – не исключает ручного труда и пребывания людей в загазованной зоне внутри резервуара. В зависимости от конкретных условий (типа, вместимости резервуара, наличия в нём стационарной системы размыва донных отложений, количества и механических свойств твердых нефтеостатков) для очистки резервуара могут применяться различные способы и технологические схемы.

3.4. Предотвращение накопления донных осадков с помощью тепловой изоляции резервуаров

Использование тепловой изоляции резервуаров, помимо функций энергосбережения, является одним из методов предотвращения накопления донных осадков или нефтешламов. Тепловая изоляция (рис. 22) обеспечивает возможность проведения технологических процессов при заданных параметрах, позволяет создать безопасные условия труда на производстве, снижает потери легко испаряющихся нефтепродуктов в резервуарах, позволяет хранить сжиженные газы в изотермических хранилищах.



Рис. 22. Устройство тепловой изоляции резервуара

На сегодняшний день на российском рынке теплоизоляционных материалов представлена продукция как отечественных, так и зарубежных производителей. Номенклатура отечественных волокнистых теплоизоляционных материалов, предназначенных для тепловой изоляции оборудования, представлена традиционно применяемыми матами минераловатными, прошивными, безобкладочными или в обкладках из металлической сетки (стеклоткани) с одной или двух сторон, изделиями минераловатными с гофрированной структурой для промышленной тепловой изоляции, плитами теплоизоляционными минераловатными на синтетическом связующем плотностью от 50 до 125 кг/м³, изделиями из стеклянного штапельного волокна на синтетическом связующем. В небольшом объеме выпускаются изделия из супертонкого стеклянного и базальтового волокна с применением различных связующих и без них.

3.5. Технологии переработки и утилизации нефтешламов

Выбор метода переработки и обезвреживания нефтяных шламов в основном зависит от количества содержащихся в шламе нефтепродуктов. В качестве основных методов обезвреживания и утилизации нефтеотходов практически используются:

- термические методы обезвреживания;
- методы биологической переработки;
- физико-химические методы переработки;
- химические методы обезвреживания [48, 49].

Все методы очистки имеют достоинства и недостатки, которые приведены в табл. 7.

Таблица 7
Характеристики основных методов утилизации и переработки нефтесодержащих отходов

Основной классификационный признак	Разновидность метода	Основные преимущества	Ограничения в использовании
1. Термический метод	1.1. Сжигание в открытых топках	Не требуется больших затрат	Неполное сгорание нефтепродуктов, высокая опасность загрязнения продуктами сгорания
	1.2. Сжигание в печах различного типа и конструкции	Применяется для многих видов отходов. Объем образующейся золы в 10 раз меньше исходного продукта. Высокая эффективность обезвреживания	Большие затраты по очистке и нейтрализации дымовых газов
	1.3. Сушка в сушилках различных конструкций	Уменьшение объема в 2–3 раза. Сохранение ценных компонентов с другими природоохранными процессами	Большие расходы тепла
	1.4. Пиролиз	Высокая степень разложения. Возможность использования продуктов разложения	Высокие материальные и энергетические затраты
	1.5. Способ AO/STRA/TASUUK, заключающийся в сочетании процессов термической сепарации, пиролиза и сжигания	Полученные продукты могут быть использованы повторно. Твердые остатки переработки шлама являются экологически безопасными. Более экономичный в сравнении со сжиганием	

Основной классификационный признак	Разновидность метода	Основные преимущества	Ограничения в использовании
2. Химический метод	Затверждение путем диспергирования с гидрофобными реагентами на основе негашеной извести или других материалов	Высокая эффективность процесса переработки нефтесодержащих отходов в порошкообразный гидрофобный материал, который может быть использован в дорожном строительстве. Один из перспективных методов обработки и утилизации нефтесодержащих отходов	Требуется применение специального оборудования, значительного количества негашеной извести, проведения дополнительных исследований воздействия на следований воздействия на окружающую среду образующихся гидрофобных продуктов
3. Биологический метод	Биоразложение с применением специальных штаммов бактерий, биогенных добавок и подачи воздуха	Возможность интенсификации процесса. Требуется незначительных капитальных затрат	Требуется значительная подготовка земельных участков и специальное оборудование
4. Физический метод	4.1. Гравитационное отстаивание	Не требует больших капитальных и эксплуатационных затрат	Низкая эффективность разделения. Проблему до конца не решает из-за больших объемов образующихся осадков
	4.2. Разделение в центробежном поле	Возможность интенсификации процесса	Требуется специальное оборудование (гидроциклоны, сепараторы, центрифуги). Проблему до конца не решает из-за неполноты отделения нефтепродуктов от образующихся осадков и сточных вод

Основной классификационный признак	Разновидность метода	Основные преимущества	Ограничения в использовании
	4.3. Разделение фильтрованием	Сравнительно низкие затраты. Высокая степень надежности метода. Более высокое качество целевых продуктов. Менее требователен к качеству сырья	Необходимость смены и регенерации фильтрующих материалов, введение специальных структурообразующих наполнителей. Проблему до конца не решает из-за образования не утилизируемых остатков
	4.4. Экстракция	Требуется специальное оборудование, растворители	Необходимость регенерации экстрагента, неполнота извлечения нефтепродуктов из отходов
5. Физико-химический метод	Применение специально подобранных поверхностно-активных веществ (демульгаторов, смачивателей и т.д.)	Возможность интенсификации процессов	Высокая стоимость реагентов. Требуется применения специального дозирующего оборудования, перемешивающих устройств. Образуется не утилизируемые твердые отходы

3.5.1. Термические методы обезвреживания

Наиболее эффективным, хотя и не всегда экономически рентабельным, считается термический метод обезвреживания шлама. В последние годы наибольшее распространение получили следующие методы сжигания нефтешламов: во вращающихся барабанных печах, в печах с кипящим слоем теплоносителя, в объеме топки с использованием форсунок, в топке с барботажными горелками.

Термический метод позволяет совместно с нефтешламами сжигать загрязненные фильтры, промасленную ветошь, твердые бытовые отходы. Образующиеся при этом вторичные отходы относятся к 4-му классу опасности и подлежат вывозу на полигоны захоронения. Объем вторичных отходов по сравнению с первоначальным уменьшается до 10 раз.

3.5.2. Методы биологической переработки

Биологический метод обезвреживания является наиболее экологически чистым, но область его применения ограничивается конкретными условиями применения: диапазоном активности биопрепаратов, температурой, кислотностью, толщиной нефтезагрязнения, аэробными условиями. Перспективно использование биотехнологии для обезвреживания нефтешламов, образующихся при очистке емкостей и резервуаров от нефтепродуктов, нефтезагрязненной земли и поверхности воды. В последние годы как за рубежом, так и в РФ разработана серия биопрепаратов для обезвреживания нефтезагрязнителей различного состава.

На протяжении последних десятилетий заметно возрос интерес ученых к изучению углеводородоксилирующих микроорганизмов. Многочисленные исследования связаны с биотрансформацией, биodeградацией и биоремедиацией нефтяных углеводородов, и вопросы использования нефтедеградирующих организмов для очистки окружающей среды сегодня занимают центральное место в нефтяной микробиологии.

Результатом научных трудов в этой области стали различные разработки по **биоремедиации** нефти, в том числе активные штаммы-нефтедеструкторы и их консорциумы, на основе которых в России и за рубежом производятся коммерческие биопрепараты для ликвидации углеводородных загрязнений. Это «Путидойл», «Деворойл», «Бамил», «Петро Трит», «Сойлекс», «Фаерзайн» и т.д. Помимо жизнеспособных клеток микробов они содержат различные добавки во всевозможных сочетаниях (навоз + опилки, сорбент + ферменты + минеральные добавки и т.д.).

Биотехнологический метод очистки от асфальто-смолистых парафиновых отложений АСПО и предотвращения их образования основан на экологической особенности специфических углеводородокисляющих микроорганизмов адсорбироваться на гидрофобной поверхности углеводородов, в том числе и на АСПО, которые являются для этих микроорганизмов питательным субстратом. Начиная с 2003 г. ООО «РСЭ-трейдинг» (Россия) непрерывно осуществляет производство, поставки и внедрение биопрепаратов МикрозимTM в России, странах СНГ и за рубежом.

В 2008 г. компания «БиоПетроКлин Инк.» представила систему зачистки нефтяных емкостей с применением микроорганизмов, которые трансформируют опасные вещества в нетоксичные. Опыт использования показал, что количество микроорганизмов, необходимое для очистки емкости, должно составлять около 5% от общего объема емкости.

3.5.3. Химические методы обезвреживания

В практике предотвращения и удаления осадков используется **химический способ** очистки нефтяных емкостей, основанный на использовании химических реагентов, вводимых в нефть в малых количествах. Этот способ нашел широкое применение за рубежом. Что касается применения этого способа для борьбы с образованием парафинистого осадка в системе транспорта и хранения нефти, в частности в нефтяных резервуарах, ему не уделялось должного внимания.

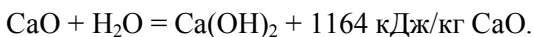
Более эффективным способом зачистки нефтяных резервуаров является *химико-гидравлический способ*, осуществляемый с помощью химических реагентов и гидравлических устройств. В этом направлении трудились ученые Г.С. Шавский, П.Р. Таубе. В 1957 г. на одной из нефтебаз Астраханского товарно-транспортного управления были проведены промышленные испытания моющих способностей раствора УМЭС ТШ-1. Позднее Ф.М. Шакировой, Т.Н. Ермохиной и Ю.И. Кирьяновым была произведена очистка нефтяного резервуара на Ново-Уфимском нефтеперерабатывающем заводе с помощью керосино-газойлевой фракции.

Технология зачистки резервуаров от различных нефтеосадков этим способом в России недостаточно отработана из-за дороговизны химических реагентов, поэтому в нефтяной промышленности не нашла широкого применения.

Ряд компаний занимаются очисткой резервуаров химико-тепловым способом. Компания «Мобил Ойл Корп.» (США) в 1991 г. произвела очистку резервуара с помощью растворителя марки VТОН. Компания «Статия Терминалс Поинт Тапер» (США) использовала химические реагенты и объемный подогрев парафинистых и асфальтовых отложений толщиной 0,6 м для их удаления из шести временно выведенных из эксплуатации нефтяных резервуаров вместимостью по 72 тыс. м³ каждый.

Одним из перспективных методов утилизации нефтесодержащих отходов является капсулирование и нейтрализация реагентом на основе оксидов щелочно-земельных металлов (Эконафт, Ризол, Бизол и т.д.). Сущность метода химического капсулирования заключается в химико-механическом преобразовании нефтесодержащих отходов в порошкообразный нейтральный для внешней среды материал, каждая частица которого покрыта гидрофобной, водонепроницаемой оболочкой. Содержащиеся в капсуле углеводороды не могут загрязнять окружающую среду благодаря высокой прочности и герметичности капсулы. Заполненные жидкими углеводородами микropоры оболочки капсулы способствуют гидрофобизации ее поверхности и многократно снижают смачиваемость частиц, воздействие на них водной среды, в том числе грун-

товых вод, кислотных дождей, повышают стойкость к циклическому промерзанию. Возможность перехода содержимого капсулы в водный раствор снижается на несколько порядков. Со временем (в течение 1–3 месяцев), вследствие продолжающейся карбонизации поверхности капсулы, прочность оболочки существенно возрастает. Способ основан на свойствах оксида минеральных сорбентов (CaO, MgO и др.) при гашении увеличивать удельную поверхность в 15–30 раз и превращаться в объемное вяжущее вещество с высокой способностью абсорбировать углеводороды нефти. Реакция гашения сопровождается выделением большого количества тепла:



Существуют следующие способы применения данной технологии:

- в специализированной установке (целесообразен для утилизации больших объемов нефтесодержащих отходов на объектах добычи нефти с системами электроснабжения);
- с использованием перемешивающих устройств (актуален для небольших объемов нефтесодержащих отходов, утилизация которых экономически целесообразна на месте образования);
- в земляных амбарах (наиболее удобен для утилизации пастообразных закоксовавшихся нефтепродуктов на месте «старых» порывов промысловых нефтепроводов).

3.5.4. Физико-химические методы переработки

Технология ВСМА успешно применяется для механизированной очистки нефтяных резервуаров и емкостей от донных отложений при их ремонте, а также для предотвращения образования донных отложений в резервуарах и емкостях, находящихся в эксплуатации (рис. 23) [170, 171].

Технология ВСМА предназначена для очистки нефтяных резервуаров от образующих осадок тяжелых структурообразующих

фракций нефти, таких как парафины, церезины, асфальтены и т.п. Оборудование позволяет производить очистку резервуаров малой и большой емкости при температуре окружающего воздуха до -5°C , путем разжижения осадка и откачки его в промежуточные емкости. Производительность очистки по осадку составляет до $10 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Так, после виброструйной обработки товарного мазута Ачинского НПЗ при температуре 20°C обнаружены изменения значений температур начала кипения и вспышки и увеличение выхода «светлых» фракций в диапазоне температур до 300°C (табл. 8).

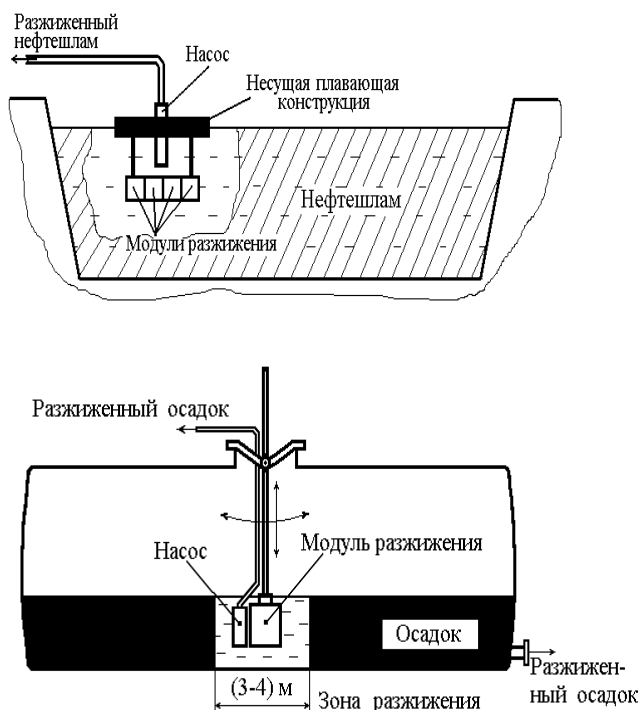


Рис. 23. Оборудование технологии ВСМА для очистки шламонакопителей и нефтяных резервуаров от донных осадков

Таблица 8

Характеристики мазута до и после использования ВСМА

Характеристика	Исходный мазут	Обработанный мазут
Температура вспышки, °С;	183	168
Температура начала кипения, °С;	197	118
Выход «светлых», масс. %	4	10

В заключение можно добавить, что в настоящее время для очистки резервуаров предлагается большое количество разнообразных технологий от российских и иностранных компаний, основные различия которых состоят в производительности, технологических особенностях, на которые в первую очередь влияет состав утилизируемого сырья (количество нефтяной фазы, воды и механических примесей) и конечного продукта переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давликамов В.В., Зейгман Ю.В. Проблемы реологии нефти и повышения нефтеотдачи // РНТС. Серия «Нефтепромысловое дело». 1983. С. 2–4.
2. Жуйко П.В. Разработка принципов управления реологическими свойствами аномальных нефтей : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Уфа, 2003. 43 с.
3. Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. М. : Недра-Бизнесцентр, 2000. 653 с.
4. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М. : Химия, 1990. 226 с.
5. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. М. : Химия, 1971. 488 с.
6. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. М. : Недра, 1969. 192 с.
7. Mineev B.P., Boligatova O.V. Dva vida parafina, vypadayushchego na podzemnom oborudovanii skvazhin v protsesse dobychi nefi (Two types of paraffin, the drop-down on the downhole equipment in oil production) // Neftepromyslovoye delo. 2004. № 12. P. 41–43.
8. Sharifullin A.V., Baibekova L.R., Khamidullin R.F. Sostav i struktura asfal'teno-smolo-parafinovykh otlozhenii Tatarstana (Composition and structure of asphalt-resin-paraffin deposits of Tatarstan) // Tekhnologii nefi i gaza. 2006. № 4. P. 34–41.
9. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. и др. Химия нефти и газа : учеб. пособие для вузов / под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. Л. : Химия, 1989. 424 с.
10. Mansoori G.A. Paraffin // Wax and Waxy Crude Oil. The Role of Temperature on Heavy Organics Deposition from Petroleum Fluids. UIC / TRL Heavy Organics Deposition home page. URL: http://www.uic.edu/~mansoori/Wax.and.Waxy.Crude_html
11. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М. : Химия, 1964. 542 с.
12. Поконова Ю.В. и др. Химия нефти / под ред. З.И. Сюняева. Л. : Химия, 1984. 343 с.

13. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.Н. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М. : Наука, 1979. 269 с.
14. Непримеров Н.Н. Экспериментальное исследование некоторых особенностей добычи парафиновых нефтей. Казань : Изд-во КГУ, 1958. 48 с.
15. Розенталь Д.А., Посадов И.А., Попов О.Г., Пауку А.Н. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков. Л. : ЛТИ, 1981. 84 с.
16. Иванова Л.В., Буров Е.А. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2011. № 1. URL: <http://www.ogbus.ru>
17. Thanh N.X., Hsieh M., Philp R.P. Waxes and asphaltenes in crude oils // Organic Geochemistry. 1999. Vol. 30, № 2–3. P. 119–132.
18. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск : Наука. 1995. 192 с.
19. Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти. М. : Химия, 1986. 176 с.
20. Бабалян Г.А. Борьба с отложениями парафина. М. : Недра, 1965. 340 с.
21. Галонский П.П. Борьба с парафином при добыче нефти. Теория и практика. М. : Гостоптехиздат, 1960. 88 с.
22. Ганеева Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. 2011. Т. 80, № 10. С. 1034–1050.
23. Acevedo S., Castro A., Negrin J.G., Fernandez A., Escobar G., Piscitelli V. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure // Energy & Fuels. 2007. Vol. 21. P. 2165–2175.
24. Мазепа Б.А. Борьба с парафиновыми отложениями при добыче нефти за рубежом. М. : Гостоптехиздат, 1961. 92 с.
25. Проскуряков В.А., Драбкина А.Е. Химия нефти и газа / под ред. В.А. Проскурякова. Л. : Химия, 1981. 358 с.
26. Казакова Л.П. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М. : Химия, 1978. 320 с.
27. Carpenter J.A. J. Inst. Petrol. Techn. 1926. № 13. P. 288.
28. Katz E. J. Inst. Petrol. Techn. 1930. № 16. P. 86.
29. Энглин Б.А. Применение моторных топлив при низких температурах. М. : Химия, 1980. 208 с.
30. Непримеров Н.Н. Экспериментальное исследование некоторых особенностей добычи парафиновых нефтей. Казань : Изд-во КГУ, 1958. 48 с.

31. Посадов И.А., Поконова Ю.В. Структура нефтяных асфальтенов Л. : Изд-во ЛТИ, 1977. 76 с.
32. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. Химия минеральных масел. М. : Гостоптехиздат, 1959. 415 с.
33. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. М. : Химия, 1998. 448 с.
34. Поконова Ю.В., Гайле А.А., Спиркин В.Г. и др. Химия нефти / под ред. З.И. Сюняева. Л. : Химия, 1984. 360 с.
35. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки : учеб. пособие. М. : МИНХ и ГПИ им. И.М. Губкина, 1979. 94 с.
36. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources // *Energy & Fuels*. 2000. Vol. 14, № 3. P. 677–684.
37. Strausz O.P., Mojelsky N.W., Lown E.M., Kowalewski I., Behar F. Structural features of Boscan and Duri asphaltenes // *Energy & Fuels*. 1999. Vol. 13, № 2. P. 228–247.
38. Sheremata J.M., Gray M.R., Dettman H.D., McCaffrey W.C. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes // *Energy & Fuels*. 2004. Vol. 18, № 5. P. 1377–1384.
39. Otto P., Mojelsky T.W., Faraji F., Lown E.M. Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications // *Energy & Fuels*. 1999. Vol. 13. P. 207–227.
40. Mullins O.C., Betancourt S.S., Gribbs M.E., Dubost F.X., Creek J.L., Andrews A.B., Venkataramanan L. The colloidal structure of crude oil and the structure of oil reservoirs // *Energy & Fuels*. 2007. Vol. 21, № 5. P. 2785–2794.
41. Zhao B., Shaw J.M. Composition and size distribution of coherent nanjstructures in Athabasca bitumen and Maya crude oil // *Energy & Fuels*. 2007. Vol. 21, № 5. P. 2795–2804.
42. Yang X., Kilpatrick P. Asphaltenes and waxes do not interact synergistically and coprecipitate in solid organic deposits // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19. P. 1360–1375.
43. Daaou M., Modarressi A., Bendedoch D., Bouhadda Y., Krier G., Rogalski M. Characterization of the nonstable fraction of Hassi-Messaoud asphaltenes // *Energy & Fuels*. 2008. Vol. 22. P. 3134–3142.
44. Garcia M.C., Carbognani L. Asphaltene-paraffin structural interactions. Effect on crude oils stability // *Energy & Fuels*. 2001. Vol. 15, № 5. P. 1021–1027.

45. *Амиров А.Р.* Депарафинизация нефтяных скважин (из опыта Оржоникденефть). Баку : Азнефтеиздат, 1953. 129 с.
46. *Brown W.Y.* Prevention and removal of paraffin accumulations // *Drilling and Production Practice*. 1940. Vol. 37. P. 85–96.
47. *Муравьев И.М., Крылов А.П.* Эксплуатация нефтяных месторождений. М. : Гостоптехиздат, 1949. 776 с.
48. *Люшин С.Ф., Ретин Н.Н.* О влиянии скорости потока на интенсивность отложения парафинов в трубах // *Нефтяное хозяйство*. 1964. № 8. С. 46–50.
49. *Correra S., Fasano A., Fusi L., Primicerio M.* Modelling of wax diffusion in crude oils: the cold finger device // *Applied mathematical Modelling*. 2007. Vol. 31, № 10. P. 2286–2298.
50. *Azevedo L.F.A., Texeira A.M.* A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms // *Petroleum Science and Technology*. 2003. Vol. 31, № 10. P. 2286–2298.
51. *Leiroz A.T., Azevedo L.F.A.* Studies on the mechanisms of wax deposition in pipelines // *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, 2–5 May 2005. URL: <http://e-book.lib.sjtu.edu.cn/otc-2005/pdfs/otc17081.pdf>
52. *Сваровская Н.А.* Подготовка, транспорт и хранение скважинной продукции : учеб. пособие. Томск : Изд-во ТПУ, 2004. 268 с.
53. *Биккулов А.З., Шамазов А.М.* Механизм парафиноотложения в гидродинамических условиях // *Известия вузов. Нефть и газ*. 1988. № 5. С. 100–105.
54. *Биккулов А.З., Шамазов А.М.* К механизму формирования нефтяных отложений в трубах // *Тезисы докладов III Международной конференции по химии нефти*. Томск, 1997. Т. 2. С. 43–45.
55. *Dickie J.P., Yen T.F.* Makrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods // *Analytical Chemistry*. 1967. Vol. 39, № 14. P. 1847–1852.
56. *Турукалов М.Б., Строганов В.М., Ясьян Ю.П.* Образование АСПО в нефтедобыче: альтернативный взгляд на механизм // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2007. № 7. С. 31–34.
57. *Оленев Л.М.* Новые отечественные ингибиторы парафиноотложений. М. : ВНИИОЭНГ, 1990. 51 с.
58. *Чеботников В.А., Р.М. Галикеев.* Моделирование образования АСПО на стенках насосно-компрессорных труб в зависимости от различных параметров режима работы // *Нефтепромысловое дело*. 2010. № 4. С. 44–47.

59. Агаев С.А., Землянский Е.О., Гребнев А.Н., Гультяев С.В., Яковлев Н.С. Парафиновые отложения в условиях добычи нефти и депрессорные присадки для их ингибирования // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, вып. 8. С. 1373–1378.
60. Бешагина Е.В. Состав и структурно-реологические свойства асфальтосмолопарафиновых отложений в зависимости от условий их образования и химического типа нефти : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2009. 22 с.
61. Турбаков М.С., Лекомцев А.В., Ерофеев А.А. К определению глубины образования асфальтосмолопарафиновых отложений в нефтедобывающих скважинах // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2009. № 10. С. 62–65.
62. Venkatesan R., Ostlund J., Chawla H., Wattana P., Nyden M., Fogler H.S. The effect of asphaltenes on the gelation of waxy oils // Energy & Fuels. 2003. Vol. 17. P. 1630–1640.
63. Kriz P., Andersen S.I. Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization // Energy & Fuels. 2005. Vol. 19. P. 948–953.
64. Сюняев З.И., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы в процессах добычи, транспорта и переработки нефти // Российский химический журнал. 1995. Т. 39, № 5. С. 47–53.
65. Хохлов Н.Г., Ваганов Р.Р., Шагитов З.М., Мустафин А.С. Удаление асфальто-смолистых веществ и парафина из нефтепроводов НГДУ «Южарланнефть» // Нефтяное хозяйство. 2006. № 1. С. 110–111.
66. Насосно-компрессорная труба (НКТ) с внутренним покрытием, исключающим отложения, и способ его нанесения: пат. 2362942 Российская Федерация: МПК 7 F16L58/02 / М.Ф. Гайсин, Ф.У. Замалеев, А.Н. Пилюгин. Оpubл. 2009. № 21. С. 882–883.
67. Горошко С.А., Ясьян Ю.П., Павленко П.П. Газовая промышленность. 2002. Вып. 5. С. 67–68.
68. Арчаков Ю.И., Сухотина А.М. Коррозионная стойкость оборудования химических производств // Нефтеперерабатывающая промышленность : справ. изд. Л. : Химия, 1990. 400 с.
69. Горошко С.А. Влияние ингибиторов парафиноотложений на эффективность транспорта газового конденсата месторождения «Прибрежное» : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Краснодар, 2003. 24 с.
70. Глуценко В.Н., Юрпалов И.А., Шипигузов Л.М. Оценка эффективности ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. 2007. № 5. С. 84–87.

71. Хайрулина Э.Р. Опыт и перспективы ингибиторной защиты нефтепромыслового оборудования // Нефтепромысловое дело. 2004. № 5. С. 23–26.
72. Уэнг С.Л., Фламберг А., Кикабхан Т. Выбор оптимальной дисперсионной присадки // Нефтегазовые технологии. 1999. № 2. С. 90–92.
73. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М. : Химия, 1990. 237 с.
74. Оленев Л.М., Миронов Т.П. Применение растворителей и ингибиторов для предупреждения образования АСПО. М. : ВНИИОЭНГ, 1994. 125 с.
75. Марьин В.И., Акчурина В.А., Демахин А.Г. Химические методы удаления и предотвращения образования АСПО при добыче нефти: аналитический обзор. Саратов : Изд-во ГосУНЦ «Колледж», 2001. 156 с.
76. Строганов В.М., Турукалов М.Б., Ясьян Ю.П. Некоторые аспекты удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений с применением углеводородных растворителей // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 12. С. 25–28.
77. Тороп О.В. Оценка термобарических показателей депарафинизации горячей нефтью подземного оборудования скважин // Нефтепромысловое дело. 2006. № 8. С. 46–49.
78. Ахсанов Р.Р., Шарифуллин Ф.М., Карамышев Б.Г., Тухбатуллин Р.Г. Влияние легких углеводородов и их композиций на растворимость парафиновых отложений // Нефтепромысловое дело. 1994. № 7–8. С. 12–16.
79. Рагулин В.В., Смолянец Е.Ф., Михайлов А.Г., Латыпов О.А. Исследование свойств асфальтосмолопарафиновых отложений и разработка мероприятий по их удалению из нефтепромысловых коллекторов // Нефтепромысловое дело. 2001. № 5. С. 33–36.
80. Шарифуллин А.В. Механизм удаления нефтяных отложений с применением композиционных составов // Технологии нефти и газа. 2007. № 4. С. 45–50.
81. Мухаметова Э.М., Мусавирова Г.А. Изучение воздействия комплексных реагентов, содержащих ПАВ, на асфальтосмолистые и парафинистые отложения // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 8. С. 14–17.
82. Нагимов Н.М., Ишкеев Р.К., Шарифуллин А.В., Козин В.Г. Новый ряд углеводородных композитов для удаления АСПО // Нефтепромысловое дело. 2001. № 9. С. 25–29.

83. Лебедев Н.А., Юдина Т.В., Сафаров Р.Р., Варнавская О.А. Разработка реагента комплексного действия на основе фенолформальдегидных смол // Нефтепромысловое дело. 2002. № 4. С. 34–38.
84. Тапавича С., Цельнер В., Херольд К.-П., Гроффс Ж., Руе Ж. Ингибитор образования твердых асфальтено-парафиновых отложений на оборудовании для добычи, переработки и транспортировки сырых нефтей: пат. 2103478 Российская Федерация: Е21В37/06. Оpubл. 27.01.1998.
85. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Волкова Г.И., Рикконен С.В., Воложанин В.В. Магнитогидромеханические поля: воздействие на вязкостно-температурные свойства // Oil&Gas Journal Russia. 2014. № 3 (80). С. 28–31.
86. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В. Улучшение структурно-реологических свойств высокопарафинистой нефти с помощью химических реагентов и вибрационной обработки // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 5. С. 21–23.
87. Шайдаков В.В., Лаптев А.Б., Никитин Р.В. Результаты применения магнитной обработки на скважинах, имеющих осложнения по АСПО и эмульсии // Проблемы нефти и газа : материалы III конгресса нефтегазопромышленников. Уфа, 2001. С. 121–122.
88. Ковач В.И., Аливанов В.В., Шайдаков В.В. Магнитная активация жидкости как метод защиты от коррозии // Нефтяное хозяйство. 2002. № 10. С. 18–25.
89. Лесин В.И. Магнитные депарафинизаторы нового поколения // Изобретения и рациональные предложения в нефтегазовой промышленности. 2001. № 1. С. 18–20.
90. Персиянцев М.Н., Василенко И.Р. Магнитные депарафинизаторы МОЖ // Газовая промышленность. 1999. № 8. С. 13–15.
91. Инюшин Н.В., Ииенгузжин Е.И., Каишанова Л.Е., Лаптев А.Б., Максимочкин В.И., Хайдаров Ф.Р., Шайдаков В.В. Аппараты для магнитной обработки жидкостей. М. : Недра-Бизнесцентр, 2001. 144 с.
92. Magnetic Treatment of Diesel Fuel. URL: <http://axifuel.wordpress.com/magnetic-treatment-of-diesel-fuel>
93. Мальшиев А.Г., Черемисин Н.А., Шевченко Г.В. Выбор оптимальных способов борьбы с парафиноотложением // Нефтяное хозяйство. 1997. № 9. С. 62–69.
94. Мастобаев Б.Н., Шаммазов А.М., Мовсумзаде Э.М. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти. М. : Химия, 2002. 296 с.

95. *Иванова Л.В., Кошелев В.Н.* Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений разной природы // Нефтегазовое дело. 2011. № 2. С. 257–268.
96. *Мустафин Ф.М.* Обзор методов защиты трубопроводов от коррозии изоляционными покрытиями. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Mustafin/Mustafin_3.pdf
97. *Гималетдинов Г.М., Самтарова Д.М.* Способы очистки и предотвращения накопления донных отложений в резервуарах // Нефтегазовое дело. 2006. URL: <http://www.ogbus.ru>
98. *Maxwell J.H.* Diagnosing Induction Motor Vibration. Hydrocarbon Processing // 1980. Vol. 60, № 1. P. 117–123.
99. *Тюрин Н.А.* Устройство, предотвращающее накопление осадков в мазутных резервуарах // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 1980. № 4. С. 54–59.
100. *Штин И.В.* Технология размыва донных отложений в резервуарах типа РВС. // Трубопроводный транспорт нефти. Приложение. 2001. № 12. С. 22–28.
101. *Драцковский К.М., Евтихин В.Ф., Николаев В.Н.* Очистка нефтяного резервуара с плавающей крышей // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 1981. № 1. С. 5–17.
102. *РД 39–30–587–81.* Инструкция по эксплуатации системы размыва и предотвращения накопления парафинистого осадка в нефтяных резервуарах. Уфа : ВНИИСПТнефть, 1981. 34 с.
103. *FloWax: Wax Deposition.* URL: <http://www.infochemuk.com>
104. *Класен В.И.* Омагничивание водных систем. М. : Наука, 1982. 296 с.
105. *Мартынова О.И., Копылов А.С., Тебенихин Е.Ф., Очков В.Ф.* К механизму влияния магнитной обработки воды на процессы накипеобразования и коррозии // Теплоэнергетика. 1979. № 6. С. 67–69.
106. *Саакян Л.С., Ефремов А.А.* Защита нефтегазового оборудования от коррозии. М. : Недра, 1982. 171 с.
107. *Абдуллин И.Г., Кравцов В.В., Давыдов С.Н.* Коррозия нефтезаводского и нефтехимического оборудования. Уфа : Изд-во Уфимского нефт. ин-та, 1986. 93 с.
108. *Петров Н.А., Юрьев В.М., Еникеев Э.Х.* Синтез и подбор ингибиторов коррозии для защиты оборудования и трубопроводов в H₂S-средах. М. : Эридан-Экспо, 1995. 32 с.
109. *Ахияров Р.Ж., Гоголев Д.А., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е.* Повышение эффективности деэмульсации водонефтяных сред путем их магнитогид-

- родинамической обработки // Нефтегазовое дело. 2006. URL: <http://www.ogbus.ru>.
110. *Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В.* Осложнения в нефтедобыче. Уфа : Монография, 2003. 300 с.
 111. *Инюшин Н.В., Ишемгузин Е.И., Каиштанова Л.Е.* Аппараты для магнитной обработки жидкостей. М. : Недра, 2001. 144 с.
 112. *Чернова К.В.* Развитие и перспективы применения магнитного воздействия на скважинную продукцию в нефтедобыче. Уфа : Монография, 2005. 108 с.
 113. *Лесин В.И., Дюнин А.Г., Хавкин А.Я.* Изменение физико-химических свойств водных растворов под влиянием электромагнитного поля // Журнал физической химии. 1993. Т. 67, № 7. С. 1561–1562.
 114. *Белый О.В., Искандеров Ю.М., Мурамович В.Г., Анисимов П.Ф., Туев С.В.* О молекулярной модификации жидких углеводородных топлив электрическими полями // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Транспорт России: проблемы и перспективы». Санкт-Петербург, 07.10. 2010. СПб., 2010. С. 13–35.
 115. *Герловин И.Л.* Основы единой теории всех взаимодействий в веществе. Л. : Энергоатомиздат, 1990. 155 с.
 116. *Остапенко А.А.* Электровязкостный эффект в переменном электрическом поле // Журнал технической физики. 2000. Т. 70, вып. 8. С. 54–61.
 117. *Карпов Б.В., Воробьев В.П., Казаков В.Т.* Предупреждение парафиноотложений при добыче нефти из скважин в осложненных условиях путем применения магнитных устройств // Нефтепромысловое дело. 1996. № 12. С. 17–18.
 118. *Шейх-Али Д.Н.* О роли электрокинетических явлений в процессе отложений парафина при добыче нефти Борьба с отложениями парафина. М. : Недра, 1965. С. 192–202.
 119. *Ариумович Л.А., Лукьянов С.Ю.* Движение заряженных частиц в электрических и магнитных полях. М. : Мир, 1977. 224 с.
 120. *Каган Я.М.* О физико-химических основах предупреждения образования смоло-парафиновых отложений с помощью полей, создаваемых электрическим током // Борьба с отложениями парафина. М. : Недра, 1965. С. 170–181.
 121. Физико-химическая механика дисперсных структур в магнитных полях / сост. Н.И. Круглицкий. Киев : Наукова думка, 1976. 156 с.

122. Мокроусов Г.М., Горленко Н.П. Физико-химические процессы в магнитном поле. Томск, 1988. 128 с.
123. Рустамов М.И., Мардухаев В.Р., Мамедов А.И. Термическая генерация свободных радикалов в высококипящих углеводородах нефти // Нефтехимия. 1987. Т. 27, № 4. С. 559–562.
124. Лесин В.И. Механизм воздействия магнитных полей // Нефтяное хозяйство. 1994. № 6. С. 24–27.
125. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Гейнц Э.Р., Кронеберг Ю.Н. Магнитные технологии в нефтедобыче // Электронные и электромеханические системы и устройства : сб. науч. тр. ИПЦ «Полус». Томск, 1997. С. 179–183.
126. Борсуцкий З.Р., Ильясов С.Е. Исследования механизма магнитной обработки нефтей на основе результатов лабораторных и промышленных испытаний // Нефтепромышленное дело. 2002. № 8. С. 28–37.
127. Борсуцкий З.Р., Ильясов С.Е. Исследования механизма магнитной обработки нефтей на основе результатов лабораторных и промышленных испытаний // Нефтепромышленное дело. 2002. № 9. С. 38–44.
128. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М. : Химия, 1988. 226 с.
129. Ткачев О.А., Тугунов П.И. Сокращение потерь нефти при транспорте и хранении. М. : Недра, 1988. 118 с.
130. Прозорова И.В., Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В., Рикконен С.В. Вибрационный способ и ингибирующие присадки для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтегазовые технологии. 2000. № 5. С. 13–16.
131. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В., Рикконен С.В., Данкер В.А. Изменение реологических свойств высокопарафинистых нефтей под влиянием виброструйной магнитной активации // Инженерно-физический журнал. 2004. Т. 77, № 5. С. 146–150.
132. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В., Рикконен С.В. Изменение реологических свойств нефтяных дисперсных систем при вибрационной обработке // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67, № 5. С. 663–667.
133. Урьев Н.Б. Динамика контактных взаимодействий в дисперсных системах // Коллоидный журнал. 1998. Т. 60, № 5. С. 662–683.
134. Липских М.В., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Рикконен С.В. Влияние виброструйной магнитной активации на вязкостно-температурные характеристики и фракционный состав нефтей // Технологии ТЭК. 2007. № 2(33). С. 44–47.

135. Лоскутова Ю.В., Сербиненко М.В., Юдина Н.В. Применение технологии виброструйной магнитной активации для вовлечения в процесс переработки нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 11. С. 46–49.
136. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В., Волкова Г.И., Рикконен С.В., Данекер В.А. Комплексная виброакустическая обработка нефтяных систем // Oil&Gas Journal. 2010. № 12. С. 64–69.
137. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Волкова Г.И., Рикконен С.В., Воложанин В.Е. Магнитогидромеханические поля: воздействие на вязкостно-температурные свойства высокопарафинистой нефти // Oil&Gas Journal. 2014. № 3. С. 28–31.
138. Блин Г. Физическая акустика : пер. с англ. ИБ, М. : Мир, 1967. С. 7–138.
139. Зельдович Я.Б. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1942. Т. 12. С. 525.
140. Briggs L.J. // J. Appl. Phys. 1950. Vol. 21. P. 721–726.
141. Перник А.Д. Проблемы кавитации. Л. : Судостроение, 1966. 439 с.
142. Кнэп Р., Дейли Д., Хэммит Ф. Кавитация : пер. с англ. М. : Мир, 1974. 230 с.
143. Mason T.J., Larimer P.J. Sonochemistry: Theorie, Application, and Uses of Ultrasound in Chemistry. N.Y. : Ellis Harwood, 1988. 155 p.
144. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М. : Химия, 1986. 288 с.
145. Клокова Т.П., Володин Ю.А., Глаголева О.Ф. Влияние ультразвука на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. С. 32–34.
146. Владимиров А.И. Разработка волновой технологии и оборудования для транспорта высоковязких нефтей и нефтепродуктов // Учетный номер в БД источника 022000500271. № госрегистрации. 01200307565. 17.01.2005.
147. Волкова Г.И., Прозорова И.В., Ануфриев Р.В., Юдина Н.В., Муллакаев М.С., Абрамов В.О. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 2. С. 3–6.
148. Омароалиев Т.О., Алимбаев К.Р., Сарсенбаева А.У., Нуридинова У. Влияние ультразвука на температуру застывания нефтей // Материалы 4-й Междун. конф. «Химия нефти и газа». Томск 2–6 окт. 2000. Томск : SST, 2000. Т. 1. С. 433–435.

149. *Доломатов М.Ю., Гордеев В.Н., Афанасьев А.Г., Браславский М.И.* Влияние ультразвука на коллоидную структуру судовых топлив // Химия и технология топлив и масел. 1994. № 5. С. 8–12.
150. *Промтов М.А., Авсеев А.С.* Импульсные технологии переработки нефти и нефтепродуктов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 6. С. 22–24.
151. *Способ* крекинга нефти и нефтепродуктов и установка для его осуществления: пат. 2078116 Российская Федерация: МПК C10G15/00/Кладов А.Ф.; заявитель и патентообладатель Кладов А.Ф. Оpubл. 27.04.1997.
152. *Способ* обработки нефти, нефтепродуктов, углеводородов: пат. 2149886 Российская Федерация: МПК C10G32/00 / Быков И.Н., Бембель В.М., Колмаков В.А., Марков Г.А., Сафонов Г.А.; заявитель и патентообладатель Быков И.Н. Оpubл. 27.05.2000.
153. *Немчин А.Ф., Михайлик В.А., Тодорашико Г.Т., Щепкин Е.В.* Влияние кавитационного воздействия на углеводородное топливо // Пром. теплотехника. 2002. Т. 24, № 6. С. 60–63.
154. *Kenneth S. Suslick.* The Chemical Effects of Ultrasound // Scientific American. 1989. February. P. 80–86.
155. *Бесов А.С., Колтунов К.Ю., Брулев С.О., Кириленко В.Н., Кузьменков С.И., Пальчиков Е.И.* Деструкция углеводородов в кавитационной области в присутствии электрического поля при активации водными растворами электролитов // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 5. С. 71–77.
156. *Хаускрофт К., Констебл Э.* Современный курс общей химии. М. : Мир, 2002. 417 с.
157. URL: <http://www.roslo.narod.ru/index.htm>
158. URL: <http://www.powerultrasonics.ru>
159. URL: <http://www.u-sonic.com>
160. URL: <http://vgur.gnm.su>
161. URL: <http://www.zvekprogres.com>
162. URL: *Плисс А.А., Золотов В.П., Якимов А.В.* Влияние ультразвука на физико-химические свойства нефти // Интервал. 2007. № 3. С. 36–40.
163. URL: <http://diaspro.com/~agat/index.htm>
164. URL: <http://www.mini-npz.com/tekhnonpz/3-tekhnovisbterm.html>
165. *Huang Q., Wang J., Zhang J.* Physical properties of wax deposits on the walls of crude pipelines // Pet. Sci. 2009. № 6. P. 64–68.
166. *Рябинин В.П., Лукьянова И.Э.* Некоторые проблемы эксплуатационной надежности вертикальных стальных цилиндрических резервуаров

- с понтонами с учетом налипаемости хранимого продукта. Нефтегазовое дело. 2006. URL: <http://www.ogbus.ru>
167. *Edmonds B., Moorwood T., Szczepanski R., Zhang X.* Simulating Wax Deposition in Pipelines for Flow Assurance // *Energy & Fuels*. 2008. Vol. 22. P. 729–741.
168. *Технико-экономическое* сравнение системы парового обогрева с электрообогревом. URL: <http://www.tycothermal.com>
169. *Нгуен В.Т.* Разработка моющего состава для удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений : автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2001.
170. *Такаева М.А., Мусаева М.А., Ахмадова Х.Х., Пивоварова Н.А., Сыркин А.М.* Интенсификация процессов подготовки и переработки грозненских нефтей и тяжелого углеводородного сырья под действием магнитного поля // *Нефтегазовое дело*. 2011. № 3. URL: <http://www.ogbus.ru>
171. *Суфьянов Р.Р.* Исследование воздействия высокочастотного электромагнитного поля на нефтяные шламы : автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2005.

Научное издание

**Галина Ивановна Волкова, Юлия Владимировна Лоскутова,
Ирина Витальевна Прозорова, Елена Михайловна Березина**

**ПОДГОТОВКА И ТРАНСПОРТ
ПРОБЛЕМНЫХ НЕФТЕЙ
(научно-практические аспекты)**

Редактор А.Н. Воробьева
Компьютерная верстка А.И. Лелююр
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 30.03.2015 г. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 7,9.

Тираж 250 экз. Заказы № 815, 816.

Отпечатано на оборудовании
Издательского Дома
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
Тел. 8+(382-2)–53-15-28
Сайт: <http://publish.tsu.ru>
E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978-5-94621-452-0

