DOI: 10.18454/PMI.2017.3.320

Металлургия и обогащение

УДК 665.637.566

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ ПРОВИНЦИИ

Н.К.КОНДРАШЕВА[1], **Ф.Д.БАЙТАЛОВ**[2], **А.А.БОЙЦОВА**[1]
[1] *Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Фрайбергская горная академия, Институт технологии энергопроизводства и химической технологии, Фрайберг, Германия*

Представлены физико-химические свойства тяжелых нефтей Ярегского и Усинского месторождений и выделенных из них остатков атмосферной перегонки нефти (мазутов). Определен групповой состав нефти и остатка ее атмосферной перегонки (мазута). При использовании рентгенофлюоресцентного энергодисперсионного спектрометра установлено содержание металлов в исследуемых продуктах. Сделан вывод о распределении металлов в исходной нефти и мазуте. На основании реологических характеристик определен тип жидкостей в соответствии с законом Ньютона, а также наличие аномалии вязкости исследуемых сред при различных температурах. Получены значения энергии тиксотропии тяжелых нефтей Усинского и Ярегского месторождений, а также энергии активации вязкого течения всех исследуемых сред. Выявлен фазовый переход атмосферных остатков при 60 °С. Получены зависимости энтальпии и энтропии вязкого течения исследуемых углеводородных сред при повышении температуры от 10 до 140 °С. Впервые получены зависимости частоты перескоков молекул нефтей и атмосферных остатков от вязкости.

***Ключевые слова*:** реология, тяжелая нефть, атмосферный остаток, Усинское месторождение, Ярегское месторождение, структурно-механические свойства, энтропия, энтальпия активации вязкого течения, частота перескока молекул, петля гистерезиса, энергия тиксотропии

Как цитировать эту статью: Кондрашева Н.К. Сравнительная оценка структурно-механических свойств тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции / Н.К.Кондрашева, Ф.Д.Байталов, А.А.Бойцова // Записки Горного института. 2017. Т. 225. С. 320-329. DOI: 10.18454/PMI.2017.3.320

Введение. Серьезной проблемой современной нефтяной отрасли является повышение уровня добычи тяжелой нефти, которая содержит значительное количество примесей (асфальтены, сера, металлы), а также глубины ее переработки, так как прямая перегонка нефти дает больше тяжелого остатка, нежели светлых дистиллятов, что снижает ценность такого углеводородного сырья [2, 4].

Основные проблемы при использовании тяжелой нефти возникают из-за ее низкой подвижности как в пластовых условиях, так и на поверхности. Ее добыча и транспортировка к нефтеперерабатывающим заводам связаны с большими технологическими трудностями и материальными затратами.

Для правильного выбора технологических режимов процессов добычи, транспорта и переработки нефти необходимо знание не только физико-химических свойств исследуемой жидкости, но и ее реологических свойств. В связи с этим необходимым этапом при реализации того или иного технологического процесса является проведение специальных реологических испытаний этих жидкостей, которые позволят прогнозировать их реологические свойства, а также выбирать эффективные методы регулирования этих свойств [6, 9].

Методология и методы исследования. С целью сравнения структурно-механических свойств тяжелых нефтей, а также выявления фазовых изменений нефти и мазута объектом исследования являлись тяжелые нефти Тимано-Печорской провинции (Усинского и Ярегского месторождений), а также атмосферные остатки, полученные при прямой перегонке этих нефтей (табл.1).

Концентрация содержащихся в исследуемых образцах металлов определена с использованием рентгенофлюоресцентного энергодисперсионного спектрометра Elipson 3 (табл.1). Выявлено, что металлы, содержащиеся в усинской нефти, практически полностью переходят в мазут, в то время как для ярегской нефти только ванадий, железо и никель концентрируются в атмосферном остатке, а содержание алюминия и кремния остается таким же, как и в исходной нефти. На основании этого можно полагать о распределении последних в светлые фракции нефти при ее атмосферном разделении. Довольно значительное содержание вышеуказанных металлов в тяжелых нефтях позволяет рассматривать данные системы как дополнительный углеводородный источник сырья для извлечения ценных металлов.

Таблица 1

Физико-химические свойства тяжелых ярегкой и усинской нефтей и их атмосферных остатков (мазутов)

Показатель	Ярегская нефть	Атмосферный остаток ярегской нефти	Усинская нефть	Атмосферный остаток усинской нефти
Плотность при 20 °С, кг/м^3	939,8	964,0	900,0	954,0
°API	19	15	26	17
Кинематическая вязкость, мм^2/с:				
40 °С	562,18	–	48,65	–
80 °С	–	150,53	–	548,94
Температура застывания, °С	–18	–10	–28	14
Содержание серы, % по массе	1,232	1,251	0,971	1,490
Содержание алюминия, % по массе	0,0070	0,0070	0,0056	0,0075
Содержание кремния, % по массе	0,0070	0,0070	0,0063	0,0071
Содержание ванадия, % по массе	0,0160	0,0210	0,0092	0,0175
Содержание железа, % по массе	0,0047	0,0060	–	0,0024
Содержание никеля, % по массе	0,0047	0,0063	0,0046	0,0085
Содержание дизельной фракции 220-330 °С, % по массе	29	–	21	–
Содержание высококипящей фракции (мазута), выкипающей выше 330 °С, % по массе	71	–	70	–
Содержание насыщенных углеводородов, % по массе	16	15	22	20
Содержание линейных парафинов, % по массе	3,78	–	3,14	–
Содержание ароматических углеводородов, % по массе	40	38	21	24
Содержание смол, % по массе	27	27	39	30
Содержание асфальтенов, % по массе	17	20	18	26

Для изучения влияния фракционного и углеводородного состава тяжелой нефти до и после ректификации под атмосферным давлением на реологические свойства был исследован групповой состав опытных образцов по следующей методике (табл.1). Образец нефти (мазута) растворялся 40-кратным объемом гексана, после чего отстаивался 16 ч в темном месте с целью осаждения асфальтенов. После фильтрования полученный деасфальтизат разделялся на насыщенные соединения, ароматические соединения и смолы с помощью гексана, бензона и этилового спирта. Выявлено, что для ярегской нефти содержание смол и асфальтенов в мазуте повышается в результате отделения светлых фракций, в то время как содержание насыщенных и ароматических соединений в нем снижается, тогда как в мазуте усинской нефти повышается содержание ароматических углеводородов и асфальтенов в результате отгонки светлых фракций.

Результаты исследований и их интерпретация. Как известно [10], формирование надмолекулярных структур в нефтяных дисперсных системах со значительным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) происходит на основе асфальтенового ядра, представляющего собой слоистые пачкообразные ассоциаты из полиароматических структур и сольватной оболочки, состоящей из молекул смолисто-масляных компонентов. Ассоциативные комплексы САВ в нефтяной дисперсной системе представляют собой дисперсную фазу. Степень структурирования и механическая прочность таких нефтей, а также характер изменения свойств при тепловом воздействии определяются в значительной мере химическим составом и строением этих высокомолекулярных компонентов. При постепенном возрастании концентрации САВ в высоковязких нефтях могут наблюдаться резкие изменения их реологических свойств, что соответствует критическому состоянию системы при достижении критической концентрации. В практическом смысле нефть в таком состоянии теряет текучесть, в результате чего усложняются процессы транспортировки таких углеводородов.

Создание эффективных способов регулирования реологических свойств тяжелых высоковязких нефтей невозможно без изучения структурных превращений и количественной оценки

DOI: 10.18454/PMI.2017.3.320

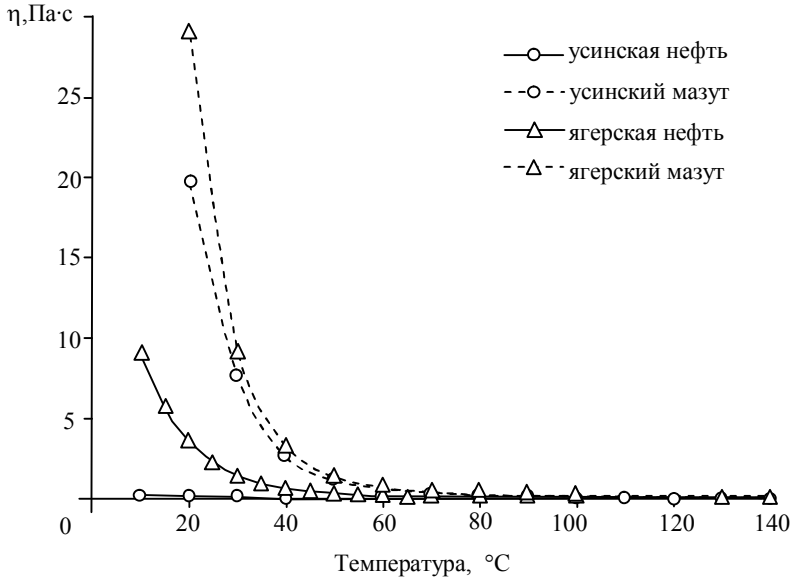


Рис.1. Зависимость динамической вязкости ярегской и усинской нефтей и атмосферных остатков от температуры

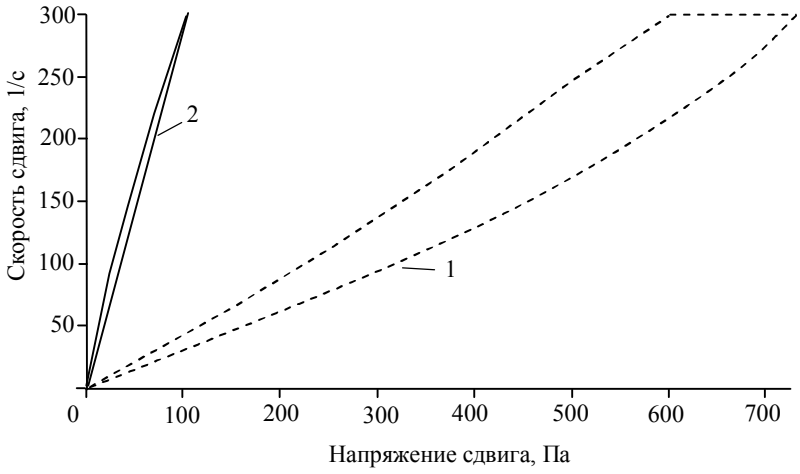


Рис.2. Петли гистерезиса нефтей Ярегского и Усинского месторождений
1 – ягерская нефть; 2 – усинская нефть

межмолекулярных взаимодействий в них [5, 13]. Такие исследования могут быть проведены на основе активационной теории течения Я.И.Френкеля, Г.Эйринга [11, 15] и результатов экспериментальных реологических исследований этих нефтей.

Жидкость, свойства которой подчиняются закону Ньютона и описываются уравнением, называют ньютоновской жидкостью:

$$\tau = \eta\gamma, \qquad (1)$$

где τ – сдвиговое напряжение; γ – скорость сдвига.

Если напряжение сдвига не пропорционально скорости сдвига, то такая жидкость называется неньютоновской, а отношение τ/γ – эффективной (кажущейся) вязкостью.

Эксперименты по изучению структурно-механических свойств нефтей и выделенных из них атмосферных остатков были проведены по следующей методике. Скорость сдвига в процессе динамических испытаний плавно увеличивалась до значения γ_{max} (в секундах в минус первой степени) в течение 300 с (прямой ход), затем она выдерживалась постоянной при достигнутом значении в течение 300 с (ожидание полного разрушения внутренней структуры нефти), а далее скорость сдвига плавно уменьшалась до нуля за 300 с (обратный ход).

При исследовании зависимости вязкости тяжелых нефтей и атмосферных остатков от температуры (рис.1) выявлено резкое снижение вязкости в узком температурном диапазоне (от 10 до 50 °С). Следует отметить явное различие в вязкости нефти Ярегского и Усинского месторождений при низких температурах, в то время как вязкости мазутов близки по своим показателям при температуре выше 30 °С, что является следствием концентрирования САВ в атмосферных остатках усинской и ярегской нефтей, обладающих коагуляционной структурой, в результате прямой перегонки нефти под атмосферным давлением и выделением из нее светлых фракций.

При исследовании реологических характеристик жидкости важным свойством является тиксотропия, т.е. способность дисперсных систем обратимо разжижаться при достаточно интенсивном механическом воздействии и отвердевать при пребывании в покое. Тиксотропными называются среды, структура которых при деформировании с постоянной скоростью сдвига постепенно разрушается, что приводит в дальнейшем к снижению эффективной вязкости. Тиксотропия является обратимым процессом, и после снятия нагрузок структура жидкости постепенно восстанавливается [3, 8]. Энергия тиксотропии характеризуется петлей гистерезиса, образованной при несовпадении линии прямого и обратного хода на графике зависимости скорости сдвига

DOI: 10.18454/PMI.2017.3.320

от напряжения сдвига. Площадь петли гистерезиса, заключенная в пределах единого цикла измерений, характеризует величину механической энергии, необходимой для разрушения тиксотропных связей, отнесенной к единице объема нефти, поэтому чем больше площадь «петли гистерезиса», тем более склонна данная нефть к структурообразованию при данных температурных условиях.

В результате лабораторных исследований были получены характерные петли гистерезиса для нефтей Ярегского и Усинского месторождений (рис.2). Тот факт, что линия прямого хода не повторяет линию обратного хода, свидетельствует о тиксотропной структуре исследуемых образцов. Несмотря на то, что обе нефти имеют коагуляционную структуру, для разрушения тиксотропных связей ярегской нефти требуется в 245 раз больше энергии, чем для усинской.

Энергия тиксотропии тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции:

Показатель	Ярегская нефть	Усинская нефть
Площадь петли гистерезиса, Па/с	320859,4	1307,76
Энергия тиксотропии, Дж/м^3	$711{,}01\cdot10^4$	$2{,}91\cdot10^4$

Согласно исследованиям Г.И.Фукса снижение вязкости с повышением градиента скорости течения противоречит закону Ньютона и называется аномалией вязкости [3, 12].

При исследовании зависимости вязкости нефтей и атмосферных остатков от скорости сдвига (рис.3, 4) выявлена аномалия вязкости ярегской и усинской нефтей и их атмосферных остатков на всем исследуемом диапазоне температур. Исходя из поведения зависимости исследуемых образцов, можно сделать вывод, что они являются вязкопластичными жидкостями, обладающими пределом текучести, т.е. предельным напряжением, ниже которого образец ведет себя как твердое тело. Следует отметить, что зависимость предела текучести от температуры имеет степенной вид, что подтверждается коэффициентами корреляции от 0,9844 до 0,9987 (рис.5). Структура ярегского мазута является наиболее прочной среди исследуемых образцов, на что указывает высокое значение предела текучести при 20 °С.

При рассмотрении вязкого течения как процесса, скорость которого определяется энергией, необходимой для преодоления потенциального барьера, наилучших результатов можно достигнуть путем совместного применения теории абсолютных скоростей и статистической теории жидкости, основанной на так называемой модели свободного объема [7, 8]. Согласно этой теории, каждая молекула в жидкости считается локализованной в потенциальной энерге-

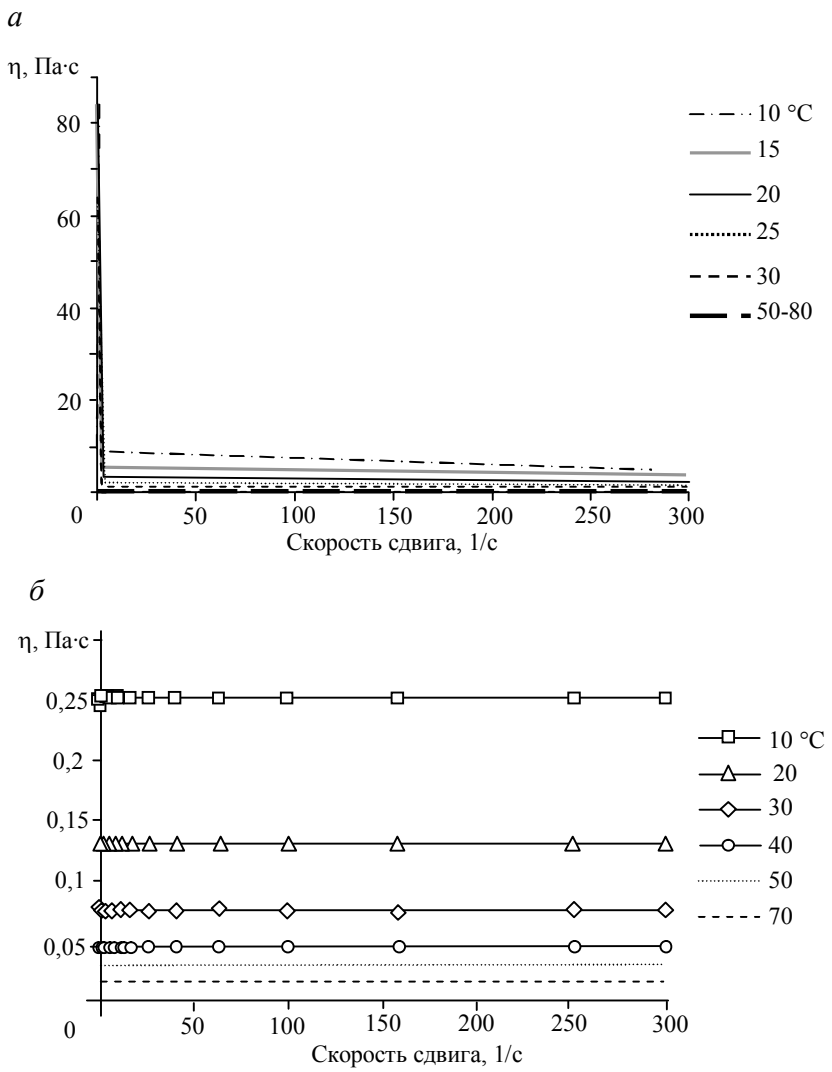


Рис.3. Зависимость вязкости от скорости сдвига ярегской (*а*) и усинской (*б*) нефтей

DOI: 10.18454/PMI.2017.3.320

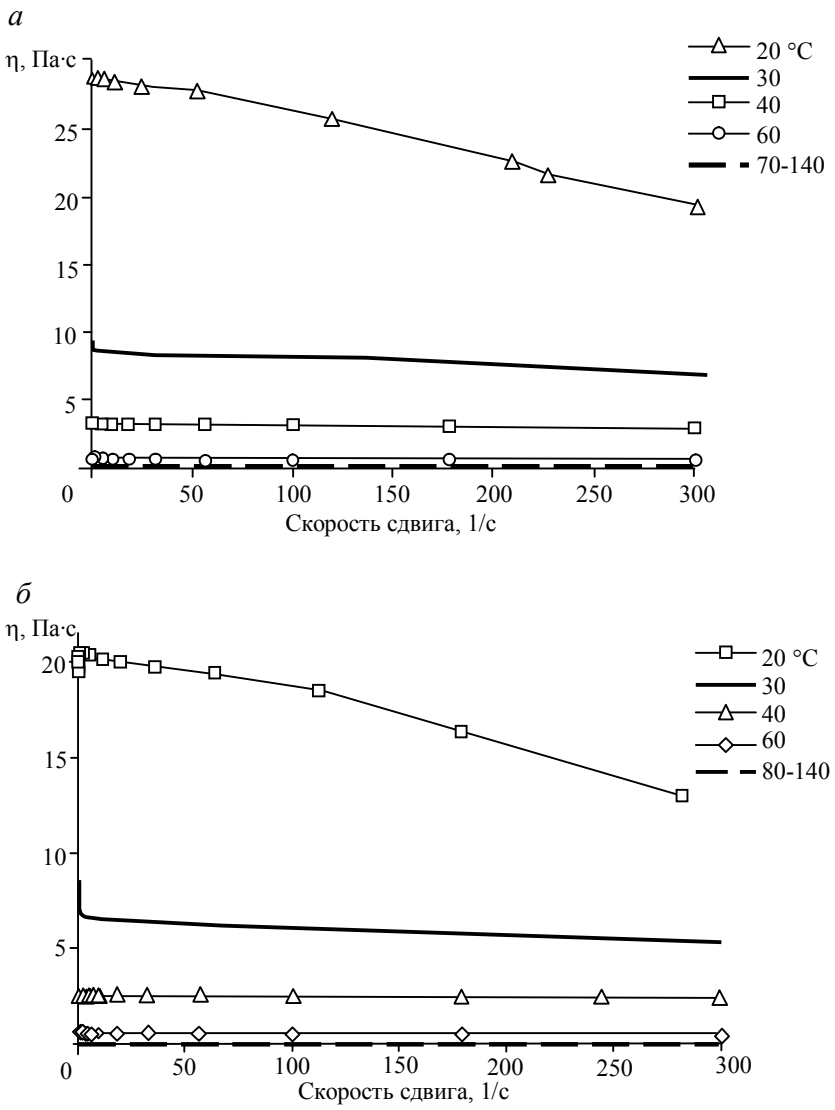


Рис.4. Зависимость вязкости от скорости сдвига атмосферного остатка ягерной (*а*) и усинской (*б*) нефтей

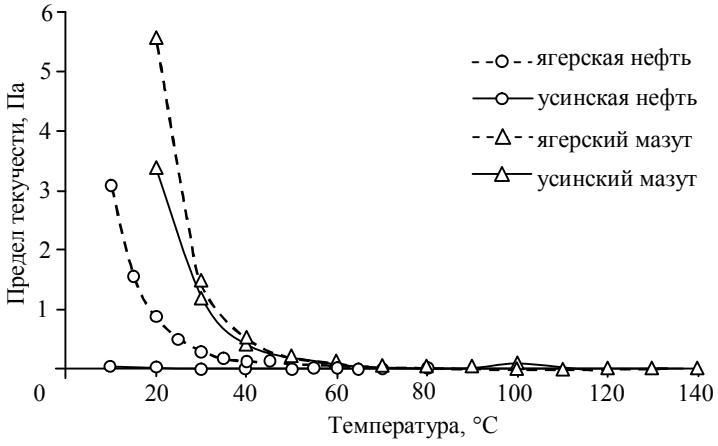


Рис.5. Зависимость предела текучести от температуры

тической яме, т.е. в области минимума потенциальной энергии, которая определяется взаимодействием данной молекулы с соседними. Это взаимодействие приводит к установлению ближнего порядка, а дальнего порядка практически не существует [12]. Согласно теории Г.Эйринга, течение жидкостей осуществляется перескоком отдельных молекул в соседнее место, если оно свободно. Перескоки эти происходят в жидкости всегда и в отсутствие течения лишь под действием флуктуации тепловой энергии. Наличие напряжения сдвига в жидкости при ее течении делает более вероятными перескоки молекул в направлении действующего напряжения. Вероятность перескоков тем выше, чем больше запас тепловой энергии в системе, т.е. выше температура, и чем слабее межмолекулярные взаимодействия [11].

Частота перескока молекул определяется из соотношения

$$J = \frac{1}{\tau}, \qquad (2)$$

где

$$\tau = \tau_0 e^{-E_a / RT} \qquad (3)$$

– время релаксации (формула Френкеля); E_a – энергия активации, которая определяет ту энергию, которую «кинетическая» (структурная) единица должна получить в результате флуктуации тепловой энергии для отрыва ее от соседей; характеризует прочность связей в ассоциативных комплексах в каждом структурном состоянии нефтяной системы для заданной температуры; R – газовая постоянная; $\tau_0 = 10^{-13}$; T – температура.

Закономерности, определяющие вероятность перескока, определяют и закономерности вязкости. По аналогии с формулой (3) можно записать

DOI: 10.18454/PMI.2017.3.320

$$\eta = \eta_0 e^{E_a / RT}, \quad (4)$$

где η – динамическая вязкость; η_0 – предэкспонента динамической вязкости.

Логарифмируя формулу (2), получаем

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{R}\frac{1}{T}. \quad (5)$$

С повышением температуры величина E_a уменьшается, что приводит к постепенному разрушению надмолекулярных структур. Таким образом, определение энергии активации в зависимости от температуры дает представление о происходящих структурных изменениях вещества.

Известно, что энергия активации равна работе, которую необходимо затратить для перемещения частиц жидкости, и связана с энергией межмолекулярного взаимодействия [8]. Сделано предположение, что свободная энергия активации состоит из двух компонент:

$$\Delta G = \Delta G_0 + \Delta G_a, \quad (6)$$

где ΔG_0 – свободная энергия, связанная с процессом переноса импульса в газе; ΔG_a – энергия образования дырки в жидкости в результате перемещения структурных элементов.

По выражению Френкеля – Эйринга изменение вязкости определяется свободной энергией активации вязкого течения ΔG_a (5):

$$\eta = e^{\Delta G / RT} = e^{\Delta G_0 / RT} e^{\Delta G_a / RT} = \sigma_0 e^{\Delta G_a / RT}, \quad (7)$$

где $\sigma_0 = e^{\Delta G_0 / RT}$ – вязкость вещества в состоянии газа, Па·с; согласно формуле Фроста

$$\sigma_0 = T(6{,}6 - 2{,}25 \lg M) \cdot 10^{-8}, \quad (8)$$

M – средняя молекулярная масса вещества при температуре T.

Свободная энергия активации вязкого течения определяется по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_a = E_a - T\Delta S, \quad (9)$$

где ΔS – энтропия активации вязкого течения, Дж/(моль·К).

Из соотношений (5) и (7) следует:

$$\Delta S = (\ln \sigma_0 - \ln \eta_0) R. \quad (10)$$

Энтальпия активации вязкого течения определяется из соотношения (9):

$$\Delta H = E_a. \quad (11)$$

Значения энергии энтальпии и энтропии активации вязкого течения для многокомпонентных сред определяются как среднее по всем компонентам. Рассмотрим эти усредненные значения.

При построении зависимости логарифма вязкости от обратной температуры (рис.6) выявлено, что полученная кривая для нефтей Ярегского и Усинского месторождений имеет практически линейный вид. Это подтверждается коэффициентами корреляции, равными 0,9949 и 0,9962, и, возможно, обусловлено незначительным содержанием твердых парафинов в исследуемых



Рис.6. Зависимость логарифма динамической вязкости ярегской и усинской нефтей и атмосферных остатков от обратной температуры

DOI: 10.18454/PMI.2017.3.320

углеводородах, а значения, полученные для атмосферных остатков из данных нефтей, хорошо аппроксимируются двумя прямыми с точкой пересечения, соответствующей 60 °С. На основании полученных результатов можно предполагать об изменении структуры атмосферных остатков при данной температуре, а также о выпадении твердых парафинов, т.е. при 60 °С наблюдается фазовый переход сред. Таким образом, последующие расчеты для мазутов следует проводить для двух участков отдельно – до и после температуры фазового перехода. В результате расчетов получены значения энергии активации вязкого течения для нефтей и их мазутов (табл.2).

Таблица 2

Энергия активации вязкого течения

Показатель	Ярегское месторождение			Усинское месторождение		
	Нефть	Мазут (20-60 °С)	Мазут (60-140 °С)	Нефть	Мазут (20-60 °С)	Мазут (60-140 °С)
Энергия активации, кДж/моль	57,92	77,31	47,95	37,84	70,41	44,74

Следует отметить, что температура 60 °С соответствует температуре плавления н-алкана $C_{27}H_{56}$. Можно предположить, что твердые парафины концентрируются в высококипящей фракции нефти (мазуте) и при достижении указанной температуры выпадают, образуя фазовый переход системы.

Впервые понятие «энергия активации» было введено Аррениусом, пытавшимся объяснить температурную зависимость скорости химических реакций. Им была выдвинута идея о существовании активных молекул, находящихся в равновесии с исходными (неактивными) молекулами. Физический смысл энергии активации вязкого течения отвечает энергии перехода атомов жидкости из исходного (равновесного) в промежуточное (активированное) состояние, из которого они затем переходят в новое положение равновесия [11].

Для оценки структурных превращений и межмолекулярного взаимодействия в дисперсных системах чаще пользуются свободной энергией, энтальпией и энтропией активации вязкого течения. Приложенное напряжение сдвига τ может вызвать разрушение этих структур и переориентацию макромолекул, что сопровождается изменением их конформаций. Эти процессы должны по-разному сказываться на величинах энтальпии и энтропии активации вязкого течения, при этом энтальпия активации должна отражать прочность структуры, а энтропия активации – степень ее упорядоченности.

Энергия активации вязкого течения ярегской нефи в 1,5 раза выше энергии активации усинской нефти (57,92 и 37,84 соответственно) (табл.2), что говорит о более прочных связях структуры в ярегской нефти, в то время как для атмосферных остатков данный показатель практически одинаков. Из табл.2 видно резкое снижение энергии активации вязкого течения атмосферных остатков после фазового перехода (практически в 1,5 раза), что является следствием разрушения структуры нефти и снижения прочности связей в результате нагревания. Энергия активации вязкого течения мазута значительно выше энтальпии нефти, на основании чего можно сделать вывод об упрочнении связей в мазуте до температуры фазового перехода по сравнению с прочностью связей в исходных нефтях, что свидетельствует об образовании более прочной структуры в мазутах в результате атмосферной перегонки нефти и отгонки из нее светлых дизельных фракций.

По формулам (9), (10) была определена зависимость энтальпии и энтропии активации вязкого течения от температуры (рис.7). Следует отметить, что для нефти полученные значения имеют линейный вид, в то время как для мазутов при температуре фазового перехода происходят значительные изменения. Прочность связей исследуемых систем снижается при повышении температуры, причем скорость снижения прочности связей ярегской нефти выше, чем усинской. Для атмосферных остатков скорость снижения прочности связей уменьшается после нагревания выше температуры фазового перехода.

Энтропия, будучи функцией термодинамической вероятности системы, связана со взаимным расположением ее элементов, и изменения энтропии отражают изменения расположения этих эле-

DOI: 10.18454/PMI.2017.3.320

ментов, т.е. структуры тела. Энтропия активации вязкого течения – это разность энтропии активированного и исходного состояния, и положительные значения этой величины означают, что частицы, молекулы или другие элементы структуры в промежуточном (активном) состоянии менее упорядочены, чем в исходном. Это может происходить, если течение сопряжено с разрушением структуры. Если при течении доминируют ориентационные процессы, сопровождающиеся распрямлением макромолекул и образованием новых упорядоченных структур, энтропия активированного состояния должна быть меньше, чем исходного, следовательно, энтропия активации вязкого течения должна быть отрицательной [13].

Поскольку полученные значения исследуемых систем являются положительными, для всех сред наблюдается разрушение структуры, которая незначительно повышается при увеличении температуры.

Однако следует отметить, что структура усинской нефти и полученного из нее мазута более упорядочена по сравнению со структурой ярегской нефти и ее атмосферного остатка соответственно. Энтропия активации вязкого течения мазутов после температуры фазового перехода снижается, что является следствием упорядочивания структуры после выпадения твердых парафинов из системы.

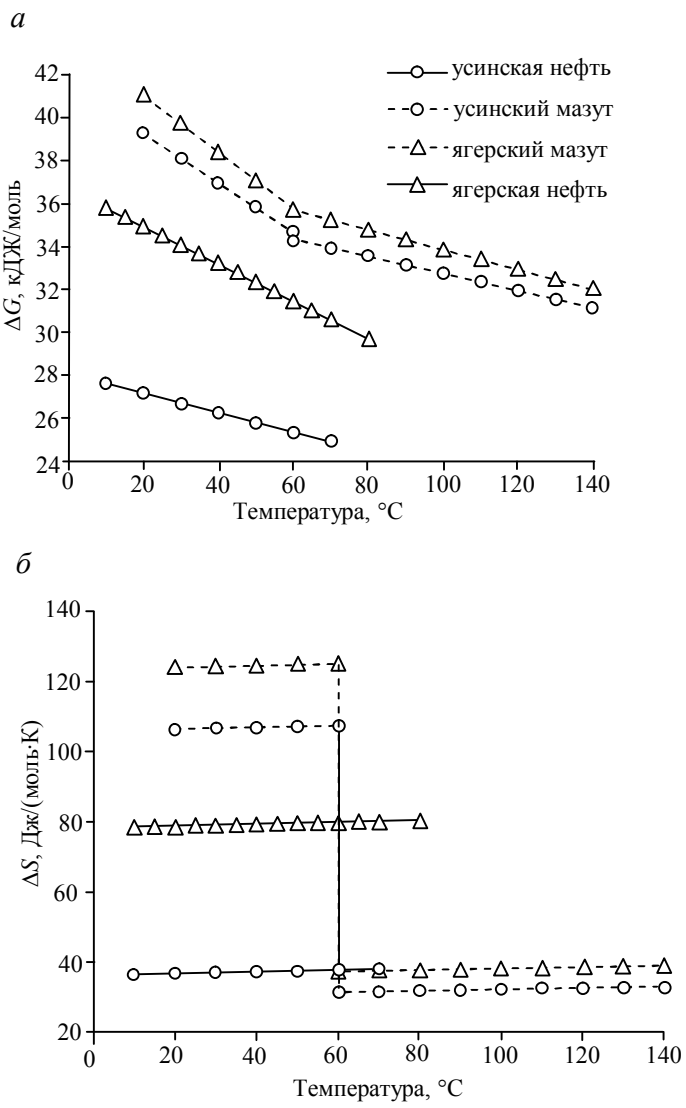


Рис.7. Зависимости свободной энергии активации (*а*) и энтропии активации (*б*) вязкого течения ярегской и усинской нефтей и атмосферных остатков от температуры

Высокие значения энергии активации нефти и их быстрое уменьшение с повышением температуры [1] объясняли тем, что для достижения активированного состояния жидкости при вязком течении в дополнение к работе, требующейся для образования «дырки», необходимо еще затратить энергию для разрыва сильных межмолекулярных связей.

Изменение свободной энергии активации и энтропии активации вязкого течения с температурой связано с самим механизмом течения, который представляет собою одновременно происходящие процессы разрушения структуры системы и ориентации макромолекул и элементов разрушенных структур.

По результатам исследований и формулы (2) была определена зависимость частоты перескоков от вязкости для нефти Ярегского и Усинского месторождений:

$$J = 1589{,}2\,\mu^{-0{,}995}; \tag{12}$$

$$J = 165392\,\mu^{-1{,}018}, \tag{13}$$

и их атмосферных остатков до и после температуры фазового перехода соответственно:

$$J = 4{,}4014 + 7\mu^{-0{,}998}; \tag{14}$$

DOI: 10.18454/PMI.2017.3.320

$$J = 28{,}368\,\mu^{-1{,}005}; \quad (15)$$

$$J = 168056\,\mu^{-1{,}011}; \quad (16)$$

$$J = 348949\,\mu^{-1{,}012}. \quad (17)$$

Установлено, что зависимость имеет степенной характер, что подтверждается коэффициентами корреляции 0,9949; 0,9978; 0,9939 и 0,9964; 0,9901 и 0,9959 соответственно.

Выводы

1. На основании проведенных реологических исследований тяжелых нефтей Ярегского и Усинского месторождений и выделенных при атмосферном давлении остатков (мазутов) определены температуры, при которых исследуемые системы проявляют аномалию вязкости и ведут себя как неньютоновские жидкости.

2. На основании зависимости скорости от напряжения сдвига определено, что исследуемые нефти обладают тиксотропией. Энергия, необходимая для разрушения тиксотропных свойств ярегской нефти, в 245 раз больше энергии, необходимой для разрушения тиксотропных свойств усинской нефти.

3. Определено наличие фазового перехода атмосферных остатков нефтей (мазутов) при 60 °С, что, возможно, соответствует выпадению твердых парафинов из системы.

4. На основании полученных значений энергии активации вязкого течения нефтей и их атмосферных остатков выявлено, что энергия активации ярегской нефти в 1,5 раза выше, чем усинской, в то время как для мазутов данные показатели практически совпадают.

5. Выявлена линейная зависимость энтальпии и энтропии активации вязкого течения от температуры для исследуемых тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции, в то время как для мазутов при температуре фазового перехода происходит резкое изменение значений данных параметров.

6. Прочность связей исследуемых систем снижается при повышении температуры, причем скорость снижения прочности связей ярегской нефти выше, чем усинской. Для атмосферных остатков скорость снижения прочности связей уменьшается после нагревания выше температуры фазового перехода.

7. На основании положительных значений энтропии исследуемых систем наблюдается разрушение структуры, которая незначительно повышается при увеличении температуры. Структура усинской нефти и полученного из нее мазута более упорядочена по сравнению со структурой ярегской нефти и ее атмосферного остатка соответственно. Энтропия активации вязкого течения мазутов после температуры фазового перехода снижается, что является следствием упорядочивания структуры после выпадения твердого парафина из системы.

8. Определены зависимости частоты перескока молекул от вязкости нефтей и их атмосферных остатков до и после температуры фазового перехода, которые имеют степенной характер.

9. Нефти Ярегского и Усинского месторождений имеют различные физико-химические и структурно-механические свойства, в то время как выделенные из них атмосферные остатки, концентрирующие в себе смолисто-асфальтеновые компоненты, практически схожи по своим свойствам и имеют близкие значения энергии энтальпии и энтропии активации вязкого течения. Таким образом, можно сделать вывод о том, что светлые фракции, выделенные из нефтей путем их прямой атмосферной перегонки, обусловливают их значительное различие ввиду неодинакового содержания в них твердых парафиновых, ароматических углеводородов и смол, а высококипящие фракции нефти (мазуты) – смол и асфальтенов.

Благодарность. *Исследования выполнены в рамках реализации гранта Российского научного фонда* (*проект № 15-17-00017*).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бартенев К.М.* Физика полимеров / К.М.Бартенев, Я.И.Френкель. Л.: Химия, 1990. 432 с.
2. *Бойцова А.А.* Исследование изменения структурно-механических свойств тяжелой нефти Ярегского месторождения в результате ректификации / А.А.Бойцова, Н.К.Кондрашева // Neftegaz.ru. 2016. № 7-8. С. 76-83.
3. *Васенева А.А.* Неньютоновские и тиксотропные свойства нефтей Тимано-Печорской провинции / А.А.Васенева, В.О.Некучаев, И.С.Филиппов // Нефтегазовое дело. 2013. № 3. С. 75-86.
4. *Виноградов Г.В.* Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970. 292 с.
5. *Кондрашева Н.К.* Переработка тяжелой нефти Ярегского месторождения с использованием внешних полей / Н.К.Кондрашева, А.А.Бойцова // Neftegaz.ru. 2016. № 4. С. 62-66.
6. *Кондрашева Н.К.* Влияние химического состава и качества тяжелой ягерской нефти на выбор технологии ее переработки / Н.К.Кондрашева, Хорхе Анчита // Записки Горного иститута. 2016. Т.222. С. 833-838.
7. *Малкин А.Я.* Реология: концепции, методы, приложения / А.Я.Малкин, А.И.Исаев; Пер. с англ. СПб: ЦОП «Профессия», 2010. 560 с.
8. *Мирзаджанзаде А.Х.* Этюды о моделировании сложных систем нефтедобычи. Нелинейность, неравновесность, неоднородность / А.Х.Мирзаджанзаде, Р.Н.Хасанов, Р.Н.Бахтизин. Уфа: Гилем, 1999. 464 с.
9. *Рогачев М.К.* Реология нефти и нефтепродуктов / М.К.Рогачев, Н.К.Кондрашева Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. 89 с.
10. *Сергиенко С.Р.* Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Химия, 1964. 542 с.
11. *Тагер А.А.* Энергия и энтропия активации вязкого течения концентрирования растворов полимеров / А.А.Тагер, Г.О.Ботвинник, В.Е.Древаль. М.: Химия, 1970. 296 с.
12. *Фукс Г.И.* Вязкость и пластичность нефтепродуктов. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2003. 328 с.
13. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. М.: КолосС, 2003. 312 с.
14. *Эйрих Ф.* Реология: теория и приложения. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. 825 с.
15. *Gömze L.A.* Rheology, Compilation of Scientific Papers I. Hungary: IGREX, 2015. 195 p.

***Авторы*: Н.К.Кондрашева**, *д-р техн. наук*, *профессор*, *заведующая кафедрой*, *natalia_kondrasheva@mail.ru* (*Санкт-Петербургский горный университет*, *Санкт-Петербург*, *Россия*), **Ф.Д.Байталов**, *д-р хим. наук*, *научный сотрудник Felix.Baitalow@iec.tu-freiberg.de* (*Фрайбергская горная академия*. *Институт технологии энергопроизводства и химической технологии, Фрайберг, Германия*), **А.А.Бойцова**, *ведущий инженер*, *cadaga@mail.ru* (*Санкт-Петербургский горный университет*, *Санкт-Петербург*, *Россия*).

Статья принята к публикации 04.10.2016.