

ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ТВЕРДИХ ВУГЛЕВОДНІВ ТА ЇХ ВПЛИВ НА РУХ НАФТИ ТРУБОПРОВОДАМИ

Л.Д. Пилипів

ІФНТУНГ, 76019, м.Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (0342) 727139,
e-mail: t z g n @ i f d t u n g . i f . u a

Детально розглянуто фізико-хімічні властивості високов'язких нафт, аномальність яких значною мірою впливає на процес їх перекачування магістральними трубопроводами. Розкрито суть процесу парафіноутворення, включаючи особливості молекулярної будови нафтових парафінів, та їх фізико-хімічні властивості. Доведено, що для адекватної характеристики аномальності високов'язких нафт необхідно врахувати вміст в ній всіх 17 індивідуальних компонентів парафіну. Оскільки температура плавлення компонентів парафіну змінюється від 18,2 °С (гексадекан) до 93,0 °С (пентаконтан), то загальноприйняте значення для нафтового парафіну $t_{пл} = 52-55$ °С може суттєво відрізнятися від реального значення. Запропоновано метод визначення температури плавлення парафіну та зв'язаної з нею температури підігріву високов'язкої нафти в процесі термопідготовки до транспортування трубопроводами. Доведено, що врахування компонентного складу нафтового парафіну дозволить об'єктивно оцінити властивості високов'язких нафт та дасть можливість спрогнозувати дійсні втрати тиску в магістральних трубопроводах, що транспортують такі нафти. Проаналізовано процес упакування молекул нафтових парафінів в залежності від умов кристалізації в нафті. Визначено основні чинники, що впливають на процес кристалізації парафіну в нафті. Встановлено, що чисті нормальні парафінові вуглеводні можуть утворювати при кристалізації чотири різні форми кристалів: гексагональну (а-форма), орторомбічну (b-форма), моноклінну (g-форма) і триклінну (s-форма). Розглянуто вплив поверхнево-активних речовин на ріст кристалів парафіну, що проявляється, в першу чергу, в глибоких змінах форми та структури кристалічної ґратки твердих алканів.

Ключові слова: високов'язка нафта, парафін, кристалічна ґратка, температура плавлення.

Детально рассмотрены физико-химические свойства высоковязких нефтей, аномальность которых в значительной мере влияет на процесс их перекачивания магистральными трубопроводами. Раскрыта суть процесса парафинообразования, включая особенности молекулярного строения нефтяных парафинов и их физико-химические свойства. Доказано, что для адекватной характеристики аномальности высоковязких нефтей необходимо учитывать содержание в ней всех 17 индивидуальных компонентов парафина. Поскольку температура плавления компонентов парафина меняется от 18,2 °С (гексадекан) до 93,0 °С (пентаконтан), то общепринятое значение для нефтяного парафина $t_{пл} = 52-55$ °С может существенно отличаться от реального значения. Предложен метод определения температуры плавления парафина и связанной с ней температуры подогрева высоковязкой нефти в процессе термоподготовки к транспортировке трубопроводами. Доказано, что учет компонентного состава нефтяного парафина позволит объективно оценить свойства высоковязких нефтей и спрогнозировать действительные потери давления в магистральных нефтепроводах, транспортирующих такие нефти. Проанализирован процесс упаковки молекул нефтяных парафинов в зависимости от условий кристаллизации в нефти. Определены основные факторы, влияющие на процесс кристаллообразования парафина в нефти. Установлено, что чистые нормальные парафиновые углеводороды могут образовывать при кристаллизации четыре разные формы кристаллов: гексагональную (а-форма), орторомбическую (b-форма), моноклинную (g-форма) и триклинную (s-форма). Рассмотрено влияние поверхностно-активных веществ на рост кристаллов парафина, который проявляется, в первую очередь, в глубоких изменениях формы и структуры кристаллической решетки твердых алканов.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, парафин, кристаллическая решетка, температура плавления.

The physical and chemical properties of high-viscosity oils have been examined in detail, because their abnormality significantly affects the process of pumping over by main pipelines. We've defined the main points of the paraffin formation process including the peculiarities of petroleum paraffin molecular structure and their physical and chemical properties. It is proved that it is necessary to take into account all of the 17 separate components of the paraffin in order to make an adequate characteristic of the high-viscosity oil abnormality. Since the melting point of the paraffin components varies from 18.2° C (hexadecane) to 93.0° C (pentakontan) the standard value of $t_{mp} = 52-55$ ° C for oil paraffin may substantially differ from the actual value. We've suggested the method for determining the paraffin melting temperature and the related temperature of heating high viscosity oil during the thermal preparation for the transportation by pipelines. It is proved that taking into the account the componental structure of petroleum paraffin will allow us to evaluate fairly the properties of high viscosity oils and enable us to predict the actual pressure loss in main pipelines that transport such oil. The dependence of the process of petroleum paraffin molecular packing on the crystallization conditions in oil has been analyzed. The key factors that affect the process of paraffin crystallization in oil are defined. It is found that during the crystallization the pure standard paraffin hydrocarbons may form four different crystal forms: hexagonal (a-shape), orthorhombic (b-shape), monoclinic (g-shape) and triclinic (s-shape). We've considered the influence of surface-active substances on the growth of paraffin crystals that leads to significant changes of the shape and structure of the solid alkenes crystal lattice.

Keywords: high-viscosity oil, paraffin, crystal lattice, melting temperature.

Вступ. Транспортування високов'язких нафт магістральними нафтопроводами пов'язане зі значними проблемами технологічного характеру. Це, в першу чергу, запарафінення внутрішньої поверхні трубопроводів, що призводить до суттєвого зменшення прохідного перерізу труби та, як наслідок, до зменшення продуктивності нафтопроводу. Перекачування високов'язких нафт в зимовий період несе загрозу повного закупорювання просвіту (суцільного запарафінення) труби. В такому випадку можлива не просто зупинка нафтопроводу, а й його повна втрата. Пуск такого нафтопроводу можливий лише після вскриття трубопроводу, вирізання закупорених ділянок та заміни їх новими трубними ділянками. Осідання парафіну на внутрішній поверхні трубопроводу зумовлене як несприятливими температурними умовами (зниження температури транспортованої нафти та температури навколишнього середовища), так і особливостями фізико-хімічних властивостей і будови кристалічної ґратки парафіну, механізм утворення якої та спосіб руйнування розглянуті в статті.

Аналіз сучасних закордонних і вітчизняних досліджень і публікацій. Для адекватної характеристики процесу запарафінювання труб слід детально розібратися у властивостях самого нафтового парафіну. Під терміном «парафін» розуміють не одну речовину, а суміш твердих алканів [1,2,5,6]. Ці утворення містять 16 і більше атомів вуглецю, що за звичайної температури можуть перебувати в розчиненому, або кристалічному стані в нафті або в висококиплячих фракціях. Виділений з нафти парафін – це біла речовина з середньою молекулярною масою від 400 до 430 кг/кмоль. Густина парафінів у твердому стані – у межах від 865,0 до 940,0 кг/м³, у розплавленому — від 777,0 до 790,0 кг/м³. Розчинність парафіну в органічних речовинах незначна, за винятком сірковуглецю, у якому розчиняється 12 ч. парафіну на 100 ч. У легкому бензині розчиняється 11,7 ч. на 100 ч.

Тверді алкани є основою не тільки парафінів, а й церезинів, які також чинять певний вплив на структуроутворення в високов'язкій нафті. Церезини зустрічаються в природі у вигляді твердих вуглеводнів деяких нафтових нафт. Домішки церезину в парафінах практично неможливо виділити. Наявні дані про хімічний склад церезину недостатні. Деякі автори вважають [2], що церезини складаються переважно з високомолекулярних *n*-алканів. Однак інші автори [3] стверджують, що церезини являють собою циклоалкани з довгими бічними ланцюгами. Крім того, вони містять розгалужені алкани, незначну кількість *n*-алканів і дуже мало алканоаренів. Зокрема, тверді вуглеводні петролатума карачухурсураханської нафти складаються в основному із циклоалканів, що містять у молекулі до трьох кілець. З підвищенням температурних меж перегонки фракцій петролатума зменшується вміст циклоалканів з нерозгалуженим бічним ланцюгом і збільшується число кілець, що припадають на одну молеку-

лу. Відмінна ознака церезинів — дрібнокристалічна структура. Церезини складаються з більш дрібних кристалів, ніж парафін. Фізичні властивості церезинів багато в чому подібні до властивостей нормальних вуглеводнів. У хімічному відношенні церезини відрізняються меншою стійкістю, ніж парафіни. З нафт, що містять церезин, вони виділяються при тривалому стоянні у вигляді чорних осадів, до складу яких входять мінеральні домішки й смолисті речовини.

Згідно із сучасними уявленнями про будову й структуру молекул нормальних парафінових вуглеводнів останнім приписується зигзагоподібна меандровидна конфігурація (рисунки 1 і 2) з постійним тетраедричним кутом $\alpha=109^{\circ}28'$ між молекулярними зв'язками CH_2-CH_2 і постійною відстанню між вуглецевими атомами порядку 1,54Å, розташованими в одній площині. Із цього, однак, не випливає, що аліфатичні молекули можна розглядати як плоскі фігури.

Розташовані парами в площинах, перпендикулярних до площини зигзагоподібного ланцюга молекули вуглеводню, атоми вуглецю надають перерізу ланцюга овальний вигляд, що наближається до окружності з радіусом, рівним приблизно 2,54Å. Ця обставина обумовлює можливість здійснення різного роду коливань ланцюгів загалом і її обертання навіть у структурі кристала, а також переходу в різні модифікації. Загальну довжину ланцюга такої молекули, пропорційну числу ланок *n*, можна визначити з виразу $l=1,27nA$.

Згідно з твердженнями Федорова О.Є. [4] молекула парафіну – це ланцюгова молекула, формула якої C_nH_{2n+2} . Схема ланцюгової молекули парафіну зигзагоподібної форми наведена на рисунку 2. Три групи CH_2 утворюють ланку. Відстань між крайніми атомами в такій ланці становить 2,54Å. На рисунку 2а зображено структуру ланцюга зигзагоподібної молекули, а на рисунку 2б – графічно проілюстровано довжину молекули.

Відстань між атомами вуглецю на кінцях молекулярного ланцюга визначається проекцією на вісь молекули віддалі між сусідніми атомами і числом *n* цих атомів

$$\lambda = 1,27 \cdot n \cdot A \quad (1)$$

Загальна довжина молекули рівна

$$L = \lambda + \lambda_1 + \lambda_2, \quad (2)$$

де λ_1 і λ_2 – радіуси дії кінцевих груп.

У даному випадку кінцевими групами є

групи CH_3 , для яких λ_1 і λ_2 близькі до 1 Å. У молекулі вуглеводню зберігається незмінними відстані між сусідніми атомами та кут між зв'язками. Але внаслідок теплового руху окремі ланки ланцюгової молекули обертаються відносно інших зв'язків, утворюючи так звані поворотні ізомери (рисунки 3).

За високої температури ізомери можуть мати досить складні конфігурації, які подібні до заплутаних клубків. З пониженням темпера-



Рисунок 1 – Структурутворення парафінових вуглеводнів

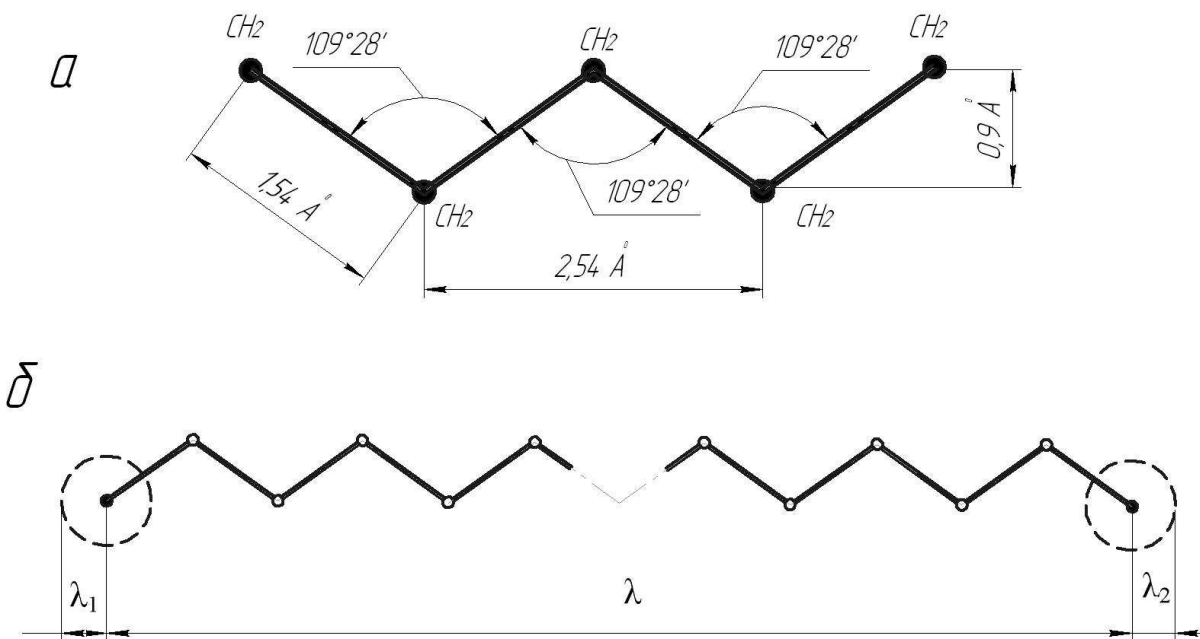


Рисунок 2 – Ланцюгова молекула парафіну

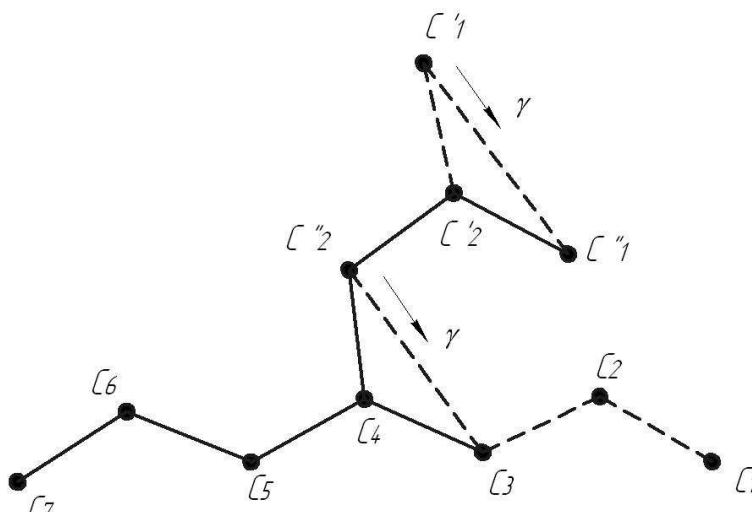


Рисунок 3 – Поворотні ізомери ланцюгової молекули

тури ланцюгова молекула набуває більш витягнутої форми, яка відповідає мінімуму потенційної енергії.

Серед нормальних парафінових вуглеводнів відомі й такі, які нараховують десятки вуглецевих атомів, а довжина їх молекул сягає 100А. Довжина молекул основної частини нормальних кристалічних вуглеводнів, виділених з ромашкінської нафти, перебуває в межах 28—40А. Характерна меандроподібна форма молекул вуглеводнів має свої цілком об'єктивні причини.

Відомо, що загальне число можливих конфігурацій, які може приймати лінійна молекула, що складається з n ланок, рівна $2n-1$. Із цього погляду вуглеводневий ланцюг (наприклад, в 16 метиленових ланок) може мати 215 варіантів конфігурацій. Як впливає з конформаційного аналізу, найбільш стійкою структурою молекули, що відповідає мінімуму її потенційної енергії, є саме меандроподібна модифікація, що представляє собою конпланарний зигзагоподібний ланцюг. Причому атоми водню зв'язані з атомами вуглецю зв'язками довжиною 1,14 (рисунок 1) і розташовані попарно чотирма паралельними рядами, якщо розглядати їх у перетині, перпендикулярному до довжини осі. При цьому площа перетину однієї молекули визначається величиною порядку 18,5А.

У результаті теплового впливу молекули вуглеводнів можуть утворювати поворотні ізомери різного типу. Це пояснюється тим, що в міру підвищення температури внутрімолекулярне обертання в метиленових ланцюгах стає усе більш яскраво вираженим, а амплітуда обертальних коливань ланок ланцюгів зростає. До такого ж ефекту призводить і збільшення довжини молекул, оскільки ймовірність залучення ланок ланцюга в інтрамолекулярний броунівський рух при цьому збільшується.

Здатність до вільного обертання ланок метиленових ланцюгів відносно окремих атомів вуглецю дає можливість зрозуміти механізм виникнення ізомерів молекул вуглеводнів.

Ймовірність закручування молекулярних ланцюгів і утворення поворотних ізомерів з підвищенням температури збільшується у зв'язку зі зростанням при цьому середньої енергії теплових ударів з боку навколишніх молекул, які стають порівнянними з величиною максимумів потенційної кривої гальмування, що перешкоджає їхньому виникненню. Разом з тим, установлено, що молекули ланцюгової будови здатні до переміщень в об'ємі нафти і як тверді системи при повному збереженні відносного розташування елементів їх структури.

Досліджуючи особливості руху довголанцюгових молекул вуглеводнів при ламінарному режимі, Штаудингер показав, що в цих умовах молекули вуглеводнів поводяться як тверді плоскі стрічки колоїдних розмірів. Таке уявлення про стан і спосіб переміщень молекул вуглеводнів тим ближче до дійсності, чим коротші їх ланцюги і нижча температура навколишнього середовища.

Встановлено, що аліфатичні вуглеводні здатні до утворення ланцюгових молекул великої довжини. Зв'язок між молекулами при цьому здійснюється за рахунок дисперсійних сил Ван-Дер-Ваальса між метиленовими CH_2 або кінцевими металними CH_3 групами сусідніх молекул. Довжина утворених макромолекул обмежується в цих випадках лише стійкістю їх стосовно теплового руху, а також величиною градієнтів швидкості потоку. За більших швидкостей потоку та високої температури середовища молекулярні нитки легко руйнуються й генеруються знову. Оскільки вуглеводні ланцюгової будови можуть існувати в розчинах у вигляді як прямолінійних, так і хаотично закручених ланцюгів, статична рівновага між модифікаціями обох типів визначається абсолютним значенням температури й може бути зрушене в ту або іншу сторону.

В кристалічному стані можуть бути не тільки аліфатичні, але й нафтенів та навіть ароматичні вуглеводні. Будова молекул вуглеводнів двох останніх типів також вивчена, хоча й у трохи меншому ступені, ніж аліфатичних. Згідно з даними конформаційного аналізу, молекули нафтенових вуглеводнів являють собою замкнені метиленові кільця з аліфатичними ланцюгами різної довжини нормальної та розгалуженої будови. Ароматичні ж вуглеводні мають у своїй основі плоскі структури бензольного ядра. Таким чином, молекули основних типів високомолекулярних з'єднань нафти характеризуються особливою, властивою лише їм геометричною формою. Вони можуть бути лінійним або розгалуженим ланцюгом чи тривимірною структурою, що являє собою ланцюги, з'єднані поперечними зв'язками. Причому тільки парафінові вуглеводні нормальної будови можуть мати ниткоподібні молекули меандроподібної форми, а для їхніх ізомерів характерна розгалужена будова.

Сергієнко С.Р. вказує [5], що всі інші вуглеводні практично не укладаються в жодну із цих форм і мають гронаподібну форму, оскільки для високомолекулярних з'єднань нафти взагалі характерне переважання гібридних або змішаних структур молекул. Взагалі всі тверді з'єднання прагнуть до утворення кристалів, якщо існуючі умови сприяють цьому. Однак ступінь здатності утворювати кристали залежить насамперед від будови молекул і їх розміру. Вона може значно знизитись за несприятливих умов.

Залежно від кількості атомів вуглецю в ланцюгу молекули парафіну можуть розташовуватися в кристалі прямими або похилими шарами. Встановлено, що у процесі формування кристалів похилими шарами досягається більш щільне упакування молекул. Упакування в кристалах зі складними просторовими обрисами органічних молекул вивчали багато дослідників. Китайгородський О.І. зауважив [6], що всі молекули, що входять до складу кристалів, взаємно стикаються, не проникаючи одна в одну. Загалом молекули прагнуть розташуватися в кристалах таким чином, щоб порожнечі між ними займа-

ли найменший об'єм, а виступи однієї молекули входили в заглиблення інших, дотикаючись при цьому одна до одної в багатьох місцях і забезпечуючи тим самим щільніше упакування.

Довголанцюгові молекули нормальних кристалічних парафінів упаковуються, як правило, щільними шарами з координаційним числом 6 і $K=0,72$. Китайгородський О.І. підкреслює [5], що в міжмолекулярних взаємодіях, що обумовлюють можливість виникнення кристалічних утворень, основну роль відіграють форма молекул і їх локальні мікрополя. Щодо механізму виникнення зародків і місця їх утворень, слід мати на увазі наступні обставини. Механізм процесу кристалізації речовини як попередня стадія включає зміну структури рідкої фази зі зниженням температури. Сутність цих процесів полягає у збільшенні впорядкованості розташування молекул розчиненої речовини за рахунок зниження енергії теплових ударів від молекул розчинника та у наступному об'єднанні в комплекси попередньо орієнтованих молекул речовини, що кристалізується. У міру охолодження розчину здатність молекул розчинника втримувати в розсіяному та ізольованому один від одного стані молекули розчиненої речовини знижується, що в цілому сприймається як зниження його розчинюючої здатності. У випадку глибокого зниження температури розчинність парафіну у вуглеводневому середовищі знижується й досягає рівня рівноважного насичення. Кристалізація при цьому, однак, не розпочинається, тому що для цього необхідне перенасичення розчину, рівень якого повинен забезпечувати можливість появи досить великих кристалів парафіну з розмірами, більшими критичних розмірів зародків. Усі ці особливості, що пояснюють фізичну сутність процесів, зумовлюючих появу зародків, необхідно враховувати насамперед при розгляді питання кристалізації твердої фази із чистих розчинників без будь-яких домішок.

Висвітлення невирішених раніше частин загальної проблеми. Більшість фахівців, що вивчають будову й закономірності росту кристалів, вважає практично неможливим мимовільну появу зародків у об'ємі рідкої фази в реальних умовах. Раніше дійсно вважали, що зародки кристалів можуть з'являтися в результаті одночасного випадкового зіткнення багатьох молекул. Однак подальші теоретичні й експериментальні дослідження засвідчили, що зародками є зважені в об'ємі рідкої фази тверді частинки.

Було підраховано, наприклад, що для утворення рівноважної краплі при конденсації водяної пари необхідне одночасне випадкове зіткнення не менш 50 тисяч молекул води. Така подія досить малоймовірна. Подальше вивчення питання про перехід речовини з одного стану в інший дозволило з'ясувати, що для виникнення кристалів необхідна наявність ядра або вільної поверхні (границі розділу фаз), на якій такий перехід з однієї фази в іншу виявляється можливим. Так, наприклад, ряд дослідників

експериментально показали, що розчини, очищені шляхом фільтрації від сторонньої механічної суспензії, протягом довгого часу за значного перенасичення втрачали здатності до спонтанної кристалізації.

В останні роки ідея утворення зародків кристалізації не за рахунок флуктуацій, а шляхом кристалізації на поверхнях розділу фаз — на твердих частинках — одержує все більше й більше поширення. Найкращими об'єктами для виникнення зародка та згодом росту кристалів парафіну є:

- 1) більш дрібні кристали парафіну;
- 2) поверхні, модифіковані поверхнево-активними речовинами, які можуть утворювати тверді розчини із кристалічними вуглеводнями, наприклад деякі види смолистих речовин нафти;
- 3) речовини, здатні адсорбувати на собі молекули твердих вуглеводнів;
- 4) речовини, що мають однакову з парафінами будову та розміри структур елементарно-го гнізда.

Поряд із цим велике значення у виникненні зародків має стан поверхні, тобто наявність на ній западин, шорсткостей тощо. На шорсткуватих поверхнях виникнення зародків більш імовірно, ніж на гладких. Раніше вже відзначалося, що молекули твердих вуглеводнів мають ланцюгову будову. Тому при взаємодії з поверхнею вони можуть займати два основні положення, а саме: розташовуватися довгою віссю паралельно до поверхні або перпендикулярно до неї.

Постановка задачі. Створення високов'язкого середовища викликано не стільки самою наявністю парафіну в нафті, скільки здатністю кристалів парафіну за певних температурних умов створювати міцні кристалічні ґратки. Таке структуроутворення перешкоджає плинності нафти, призводить до необхідності збільшення енергозатрат на транспортування її магістральними нафтопроводами, збільшує ймовірні ризики виникнення аварійних ситуацій. Тільки після ґрунтового вивчення механізму кристалізації парафіну в нафті можна вирішити актуальну технологічну проблему перекачування високов'язкої швидкозастигаючої нафти.

Основним способом покращення умов транспортування високов'язкої нафти магістральними трубопроводами є попередній їх підігрів. Це дає змогу тверді алкани перевести в розчинений стан і тим самим суттєво знизити в'язкість транспортованої нафти. Однак викликає сумнів у адекватному виборі оптимальної температури підігріву, яка в переважній більшості суб'єктивно приймається дещо вищою 50 °С. Отже, тільки після ґрунтового лабораторного аналізу з визначення вмісту твердих алканів у транспортованій нафті можна встановити приблизну температуру плавлення нафтових парафінів і тим самим визначити мінімальну температуру, до якої слід підігрівати високов'язку нафту в процесі її підготовки до транспортування магістральними нафтопроводами.

Основний матеріал дослідження. Рід кристалів нафтового парафіну, правильність їх будови й величина залежать від хімічної природи з'єднань. Не менше значення при утворенні кристалів мають довжина, форма й рухливість молекул. Очевидно, усі відомі парафіни за певних умов можуть утворювати кристали. Однак у цьому випадку йдеться про здатність парафінів утворювати кристалічні структури саме в нафті й за тих же умов, у яких нафта рухається магістральними нафтопроводами.

Поява кристалічних структур пов'язана з упорядкованим розташуванням молекул у ґратках кристалів. Очевидно, це досягається простіше тоді, коли при всіх інших рівних умовах молекули будуть мати досить правильну будову й порівняно невелику довжину. Молекули простої будови, особливо нерозгалужені ланцюги, як, наприклад, нормальні алкани, здатні до найбільш тісного й правильного упакування. Однак проста будова молекул тільки тоді сприяє більш тісному упакуванню, коли їх рухливість у момент перетворення речовини у твердий стан залишається досить високою.

Ланцюги значного розміру внаслідок зменшення рухливості втрачають здатність розташовуватися одна за іншою по всій довжині. Тільки частина ланцюгів у цьому випадку може орієнтуватися паралельно, тоді як інша частина ланцюгів твердне у неупорядкованому стані. Таким чином, поруч утворюються кристалічні й аморфні центри. Та сама молекула може належати до декількох таких центрів.

Молекули з бічними ланцюгами мають у порівнянні з еквімолекулярними нормальними парафінами знижену рухливість і утруднену здатність до орієнтування. Бічні ланцюги, що відходять назовні, заважають тісному упакуванню молекул, особливо якщо їх маса значно більша маси водню. Молекулам з багатьма бічними ланцюгами ще складніше утворювати правильно сформовані одиниці, тому, незважаючи на порівняно високу молекулярну масу, вони можуть залишатися рідкими за кімнатної температури. Оскільки здатність парафінів утворювати кристалічні структури в присутності природних поверхнево-активних речовин (ПАР) (смоли, асфальтени) значною мірою пригнічується, мабуть, було б вірним вважати, що кристали, які утворюються в нафті, мають значну кількість аморфних зон. Ці зони багато в чому визначають їхню незвичайну форму й структуру.

Відомий цілий ряд кристалічних модифікацій парафінів. Як уже зазначалося, кристалізація в тій або іншій формі залежить від цілого ряду обставин: довжини ланцюги, ступеня чистоти препарату, методу кристалізації, режиму охолодження та ін. Залежно від умов чисті нормальні парафінові вуглеводні можуть утворювати при кристалізації чотири різні форми кристалів: гексагональну (*a*-форма), орторомбічну (*b*-форма), моноклінну (*g*-форма) і триклінну (*s*-форма).

Молекули парафінів з непарним числом атомів вуглецю в ланцюзі мають площину си-

метрії, перпендикулярну до осі ланцюга, і утворюють кристали ромбічної сингонії. Молекули парафінів з парним числом атомів вуглецю в ланцюзі мають центр інверсії й зберігають цей елемент симетрії в кристалах. Згідно з теорією упакування їм властиві триклінна й моноклінна сингонії.

У результаті досліджень встановлено, що кристали парафіну побудовані винятково з молекул трансізомерної конфігурації, вуглецеві ланцюги яких, нашаровуючись, розташовуються паралельними рядами, причому стовпчики молекул мають майже еліпсоїдальний перетин. Кінцеві метильні групи CH_3 двох молекул, що надбудовуються одна над другою, розділені відстанню в 4 Å. Елементарне ґніздо містить чотири молекули й має такі параметри: $a=7,45\text{Å}$; $b=4,97\text{Å}$; $c=77,2\text{Å}$, причому довгі осі ланцюгів молекул завжди перпендикулярні до площини найщільнішого шару їх упакування.

Енергія притягання й відштовхування між CH_2 і CH_3 -групами молекулярних ланцюгів у кристалах парафіну визначає енергію кристалічних ґраток і, отже, цілий ряд їх фізичних властивостей. Енергія взаємодії між метиленовими CH_2 -групами суміжних молекул характеризує поперечні зв'язки між молекулами, а енергія взаємодії між CH_3 -групами визначає величину адгезії й атомного механізму ковзання в граничних шарах. Загалом енергія кристалічних ґраток парафінів визначається величиною порядку 2,3 ккал/моль або $1,73 \cdot 10^{-3}$ ерг на одну групу CH_2 .

У результаті досліджень було встановлено, що щільність упакування органічних молекул звичайно настільки висока, що системи, які утворюються при цьому, відповідають найбільш щільним варіантам, які не піддаються подальшому ущільненню. При цьому важливо підкреслити, що в основному для щільнішого упакування молекул у кристалах важливо не число дотикань між двома будь-якими молекулами, яке може сильно змінюватися час від часу, а число торкань між конкретною молекулою й усіма її навколишніми. При цьому завжди мається на увазі, що чим вища симетрія молекули, тим важче виконується вимога збереження цієї симетрії в кристалі для забезпечення щільнішого упакування.

У загальному випадку молекула втримує в кристалі високу симетрію тоді, коли це не вимагає зменшення щільності упакування. Саме цим умовам і відповідає упакування молекул кристалічних вуглеводнів нормальної будови. Загалом коефіцієнт упакування визначається насамперед формою молекули й виявляється тим менше, чим менш правильною є форма самої молекули.

Установлено, що коефіцієнт упакування ароматичних молекул коливається в межах від 0,6 до 0,8 і при $K < 0,595$ утворення кристалів взагалі неможливе. Слід зазначити, що з'єднання такого типу у звичайних умовах не кристалізуються і при охолодженні утворюють склоподібні аморфні тіла. Це пояснюється тим, що упакування таких сильно розгалужених в об'ємі

молекул у періодичні утворення можливе лише з незначною щільністю, яка є недостатньою для створення енергетично вигідної комбінації упакування молекул у кристал у порівнянні з аморфним станом.

У цьому зв'язку можна припускати повну неможливість кристалізації ароматичних з'єднань із великим ядром і довгими бічними ланцюгами, у зв'язку із чим у формуванні відкладень парафіну вони можуть відігравати особливу роль.

Оскільки молекули упаковуються в кристалах парафіну щільними паралельними рядами, то первинне розташування молекул над поверхнею визначає і орієнтацію зростаючого кристала.

Кристалізація парафіну як на поверхні, так і в об'ємі нафти, починається з появою в розчині достатньої кількості молекул вуглеводнів, що набули прямолинійної форми. Перехід молекул у такий стан, як уже зазначалося, зв'язаний з ефектом «виморожування» довголанцюгових молекул. Цей ефект супроводжується розкручуванням меандроподібних молекул вуглеводнів, що розташовані у трьох площинах. Через відому схильність таких молекул до паралельної орієнтації останні можуть утворювати вже в тонкому пристінному шарі або в об'ємі нафти своєрідні пакети з певною кількістю об'єднаних молекул, полегшуючи тим самим наступні утворення зародків і можливість швидкого росту кристалів.

Тому виникнення зародка парафіну й наступний ріст кристалів можна представити як ряд процесів, що протікають послідовно, а саме: «виморожування» молекул і надання їм прямолинійної конфігурації, попередня взаємоорієнтація молекул, фіксування паралельно поверхні в поле дії молекулярних сил конденсованої фази з подальшим нашаруванням молекул і їх шарів таким чином, що молекули кристала стикаються між собою силовими полями атомів водню, розташованими вздовж довгої осі молекул.

Оскільки процес виникнення зародка кристала багато в чому визначає його орієнтацію, слід зазначити, що за відсутності стеричних перешкод до росту зародків від підложки в бік рідкої фази кристали парафіну орієнтуються таким чином, що вони зчленовуються з поверхнею однією зі своїх гострокутних граней. Інакше кажучи, щодо особливостей випадання і накопичення парафіну на внутрішній поверхні трубопроводу, відмінність між процесами кристалізації на твердій поверхні та в об'ємі рідкої фази полягає в наявності в першому випадку умов примусового росту кристалів у заданому твердою поверхнею напрямку.

У випадку додавання поверхнево-активних речовин структура кристалів різко змінюється. Кристалічні утворення, що виникають при цьому, не мають нічого спільного з правильними ограненими кристалами, які утворюються при кристалізації з вуглеводневого середовища, що не містить цих речовин. Причому вплив ПАР проявляється не в диспергуючому ефекті,

як це стверджують багато авторів, а в глибоких змінах форми та структури самих кристалів.

Говорячи про диспергуючу дію ПАР, було б невірно мати на увазі при цьому прояв ефекту, еквівалентного тільки механічному дробленню. Дослідженнями встановлено, що процеси, які відбуваються при адсорбції асфальтово-смолистих речовин на поверхні кристала, призводять до виникнення дендритних структур великого об'єму й низької щільності, вільні порожнини яких заповнені нафтою.

Твердження про диспергуючу дію ПАР в цілому справедливе для початкової стадії росту кристалів, тому що в подальшому все більшою мірою проявляється ефект розчинення дрібних кристалічних утворень і перегонка будівельного матеріалу до більш крупних. Тому в остаточному підсумку кристалічні друзи виявляються ще більшими, ніж при рості кристалів у нормальних умовах.

Дендритні структури можуть утворюватися за наступною схемою. Внаслідок пригнічуючої дії смолистих речовин на виникнення та ріст кристалів правильної форми процес кристалізації може йти у вибіркових напрямках з ділянок кристалів, блокованих асфальтово-смолистими речовинами меншою мірою. У цих місцях починається швидке наростання кристалів парафіну за схемою монокристалічних утворень доти, поки в даній мікроділянці нафти не знизиться його перенасиченість, а поверхня кристалічного новоутворення не виявиться знову заблокованою смолистими речовинами. При цьому ріст частини кристала припиняється, а від його вершин і ребер у бік найбільш високої концентрації кристалів парафіну починають рости нові ділянки кристалів.

Залежно від умов кристалізації можуть виникати різні модифікації кристалічних структур: дендритна, сферолітна та змішана — дендритно-сферолітна.

Тверді алкани, які за певних умов є причиною збільшення в'язкості нафти і, тим самим, погіршення технології її перекачування по трубопроводах, входять як основний компонент до складу нафтових парафінів та церезинів. Поділ твердих вуглеводнів на парафіни та церезини був зроблений на підставі відмінності кристалічної структури цих вуглеводнів, їх хімічних і фізичних властивостей. За однакової температури плавлення церезини відрізняються від парафінів більшими молекулярними масами, в'язкістю та густиною. Нафтові парафіни — це суміш переважно алканів різної молекулярної маси, а основним компонентом церезинів є нафтеніві вуглеводні, що містять у молекулах бічні ланцюги як нормальної, так і ізобудови з перевагою останніх. З'єднання, що містять у довгому ланцюзі алканового типу аренові ядра, входять до складу церезинів у менших кількостях. Їхнє співвідношення визначається природою нафти, з якої виділений церезин.

Традиційно прийнято вважати, що температура попереднього підігріву високов'язкої нафти для покращення її транспортабельних

властивостей повинна бути вищою за температуру плавлення парафіну, яка прийнята $t_{пл} = 52-55$ °С. Проте таке твердження до певної міри є помилковим або, принаймні, не зовсім точним. Справа в тому, що природний нафтовий парафін являє собою суміш декількох вуглеводнів, тому не має чіткої температури плавлення. Температури плавлення індивідуальних компонентів парафіну тим вищі, чим більша їх молекулярна маса [1]. Найбільш низькоплавкий вуглеводень парафіну – гексадекан ($t_{пл} = 18,2$ °С), а найбільш високоплавкий – пентаконтан ($t_{пл} = 93$ °С). Дещо помилкове прив'язування температури плавлення парафіну до прийнятого вузького діапазону 52-55 °С можна пояснити отриманими даними лабораторних досліджень товарних парафінів. Однак, властивості товарних парафінів не повною мірою відповідають властивостям твердих алканів, з яких складаються нафтові парафіни. Склад та фізичні властивості твердих алканів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Фізичні властивості твердих алканів

| Вуглеводень | $t_{пл}$, °С | $t_{кип}$, °С | ρ^{20} , кг/м ³ |
|--------------------|---------------|----------------|------------------------------------|
| Гексадекан (цетан) | 18,2 | 287,5 | 773,0 |
| Гептадекан | 22,5 | 303,0 | 758,0 |
| Октадекан | 28,0 | 317,0 | 762,5 |
| Нонадекан | 32,0 | 330,0 | 766,0 |
| Ейкозан | 36,4 | 344,0 | 769,0 |
| Генейкозан | 40,4 | 356,0 | 775,0 |
| Доказан | 44,4 | 368,0 | 778,0 |
| Трикозан | 47,7 | 380,0 | 799,9 |
| Тетракозан | 50,9 | 389,2 | – |
| Пентакозан | 54,0 | 405,0 | 779,0 |
| Гексакозан | 60,0 | 418,0 | 779,0 |
| Гептакозан | 59,5 | 423,0 | 779,6 |
| Октакозан | 65,0 | 446,0 | 779,0 |
| Нонакозан | 63,6 | 480,0 | – |
| Триаконтан | 70,0 | 461,0 | – |
| Пентатриаконтан | 74,7 | 500,0 | 782,7 |
| Пентаконтан | 93,0 | 607,0 | – |

Додає невизначеності у встановленні температури попереднього підігріву високов'язкої нафти методологія визначення вмісту парафіну в нафті, суть якої полягає у знаходженні частки тільки високоплавких парафінів з температурою плавлення 70 °С і вище (триаконтан, пентатриаконтан і пентаконтан). В той же час частка інших чотирнадцяти представників твердих алканів не враховується, хоча їхня частка може бути значно більшою, а, отже, і більш суттєвою, ніж трьох найбільш високоплавких парафінів.

Висновки

Адекватне та об'єктивне визначення температури попереднього підігріву високов'язких швидкозастигаючих нафт можливе лише після встановлення дійсного вмісту всіх твердих алканів (включаючи церезини) в транспортованій нафті. Це дасть змогу знайти середню температуру плавлення найбільш характерної групи парафінів, специфічні фізико-хімічні властивості яких викликають аномальні реологічні властивості транспортованої високов'язкої нафти.

Отже, кристалоутворення парафіну та його осідання на стінках трубопроводів – це надзвичайно складний хіміко-технологічний процес, умови протікання якого змінюються в залежності від таких чинників: структурного складу транспортованої нафти, температурних умов транспортування нафти, швидкості охолодження нафти в потоці, режимних параметрів транспортування нафти. Наявність таких чинників та їх певна взаємозалежність вимагають пошуку спільних критеріїв впливу на кристалоутворення парафіну в трубопроводі. Виконання такої наукової задачі стає можливим після систематизації вищепроведеного аналізу фізико-хімічних властивостей парафіну та гармонізації отриманих результатів з гідродинамічними параметрами потоку високов'язких швидкозастигаючих нафт.

Література

- 1 Химия нефти и газа / [А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др.: учебн. пособие для вузов]; под ред. В.А. Проскуракова, А.Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1989. – 424 с.
- 2 Петров А.А. Химия алканов / А.А.Петров // Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, 1974. – 242 с.
- 3 Белянин Б.В. Технический анализ нефтепродуктов и газа / Б.В. Белянин, В.Н. Эрих. – Л.: Химия, 1975. – 336 с.
- 4 Федоров О.Є. Основи реології / О.Є. Федоров, М.Є. Сімків: [навчальний посібник для вищих навчальних технічних закладів] . – Івано-Франківськ: Факел, 2009. – 89 с.
- 5 Сергиенко С.Р. Углеводороды нефти / С.Р. Сергиенко. – Л. : Гостоптехиздат, 1957. – 470 с.
- 6 Китайгородский А.И. Введение в физику / А.И. Китайгородский. – М.: Наука, 1973. – 688 с.

Стаття надійшла до редакційної колегії
29.05.13

Рекомендована до друку
професором **Грудзом В.Я.**
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)
канд. техн. наук **Кичмою А.О.**
(Національний університет
«Львівська політехніка», м. Львів)