

УДК 665.7.035.8

DOI: 10.31660/0445-0108-2022-6-110-125

## Диэлектрические исследования структурно-фазовых переходов в нефтях

**М. Г. Шевелева\*, Л. В. Таранова, С. Г. Агаев**

*Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия*

*\*shevelevamg@tyuiu.ru*

**Аннотация.** В работе рассмотрены вопросы, касающиеся механизма застывания нефтей. Представлены результаты диэлектрических исследований структурно-фазовых переходов в нефтях месторождений Тюменской области в интервале температур  $-110 \div +20$  °С. Установлена диэлектрическая релаксация нефтей, рассчитаны значения энергии активации и времени диэлектрической релаксации. Фазовый переход, определяемый диэлектрической релаксацией, интерпретирован как переход из стеклообразного состояния в ассоциированное. Стеклование нефтей, сопровождающееся прекращением внутреннего вращения в молекулах углеводородов, является признаком их истинного (или вязкостного) застывания. Определены температура стеклования и температурная область структурного застывания нефтей. Температуру стеклования принято считать истинной температурой застывания. Установлены взаимосвязи между физико-химическими характеристиками нефтей и параметрами, определяющими их диэлектрические свойства, которые были исследованы методами корреляционного и регрессионного анализа. Полученные регрессионные уравнения могут быть использованы для прогноза физико-химических характеристик нефтей в технологических процессах их добычи, промысловой подготовки и транспортировки.

**Ключевые слова:** нефть, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, фазовые переходы, стеклование

**Для цитирования:** Шевелева, М. Г. Диэлектрические исследования структурно-фазовых переходов в нефтях / М. Г. Шевелева, Л. В. Таранова, С. Г. Агаев. – DOI 10.31660/0445-0108-2022-6-110-125 // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2022. – № 6. – С. 110–125.

## A dielectric investigation of structural-phase transitions in oils

**Marina G. Sheveleva\*, Lyubov V. Taranova, Slavik G. Agaev**

*Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia*

*\*shevelevamg@tyuiu.ru*

**Abstract.** The article deals with issues related to the mechanism of solidification of oils. The authors present the results of a dielectric investigation of structural-phase transitions in oils from the fields of Tyumen region in the temperature range  $-110 \div +20$  °C. The dielectric relaxation of oils has been established, the values of the activation energy and dielectric relaxation time have been calculated. The phase transition determined by dielectric relaxation is interpreted as a transition from the glassy state to the associated state. The glass transition of oils, accompanied by the cessation of internal rotation in hydrocarbon molecules, is a sign of their true (or viscous) solidification. The glass transition temperature and the temperature region of the structural solidification of oils were determined. The glass transition temperature is considered to be the true pour point. The

relationships between the physicochemical characteristics of oils and the parameters characterizing their dielectric properties were established, which were studied by the methods of correlation and regression analysis. The obtained regression equations can be used to predict the physico-chemical characteristics of oils in the technological processes of their extraction, field preparation and transportation.

*Keywords:* oil, permittivity, dielectric loss tangent, phase transitions, glass transition

*For citation:* Sheveleva, M. G., Taranova, L. V., & Agaev, S. G. (2022). A dielectric investigation of structural-phase transitions in oils. *Oil and Gas Studies*, (6), pp. 110-125. (In Russian). DOI: 10.31660/0445-0108-2022-6-110-125

## **Введение**

В последнее время в РФ в связи с освоением новых месторождений, в том числе в арктических районах, в общем объеме добычи возрастает доля вязких и высокозастывающих нефтей. При понижении температуры их реологические и гидродинамические характеристики значительно ухудшаются, что крайне негативно влияет на процессы добычи, промышленной подготовки и транспортировки таких нефтей. В частности, становятся необходимыми дополнительные перекачивающие мощности и промежуточный подогрев. Эта проблема особенно актуальна для северных регионов страны, в том числе и для районов Крайнего Севера Тюменской области из-за экстремальных климатических условий.

Известно [1], что потеря подвижности нефтей при понижении температуры происходит в результате вязкостного и структурного застывания. Вязкостное застывание обусловлено присутствием некристаллизующихся, то есть стеклющихся компонентов (парафино-нафтенных и алкилароматических углеводородов) и сопровождается резким повышением вязкости, вследствие чего нефть загустевает и становится неподвижной.

Основной причиной потери подвижности парафинистых нефтей является структурное застывание. Оно обусловлено присутствием в нефти кристаллизующихся твердых углеводородов. К твердым углеводородам нефти относятся парафиновые углеводороды нормального и изостроения; нафтенные углеводороды; ароматические и нафтенно-ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями нормального и разветвленного строения [2]. При понижении температуры твердые углеводороды кристаллизуются с образованием пространственной сетки, которая препятствует движению жидкой фазы. Физико-химические основы процессов кристаллизации твердых углеводородов изложены в работах [1, 3, 4].

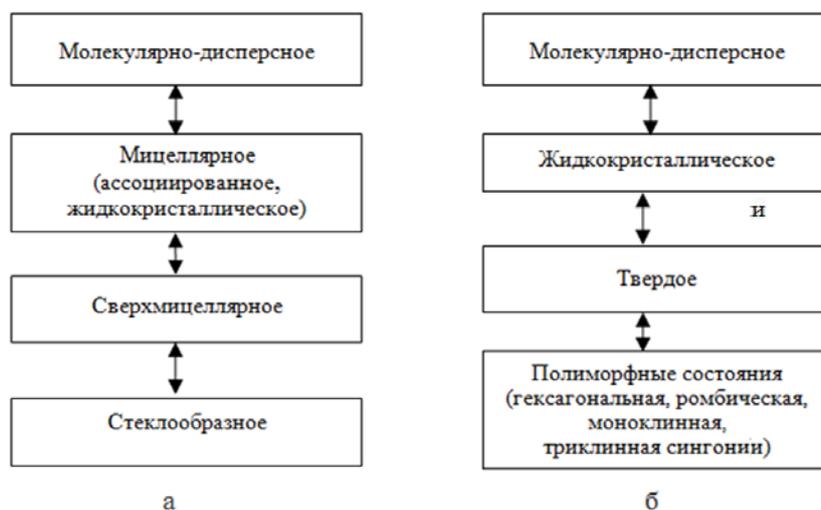
Кристаллизация твердых углеводородов в нефтях осложняется присутствием в них асфальто-смолистых веществ (АСВ). АСВ являются естественными депрессорами, снижающими температуру начала кристаллизации твердых углеводородов и способствующими образованию мелкокристаллической структуры. Изучение механизма действия смол на кристаллизацию парафинов приведено в работах [5, 6]. Установлено, что смолы, нерастворимые в феноле, обладают объемным действием, выражающимся

в изменении кристаллической структуры парафинов, а растворимые, не содержащие длинных боковых цепей и характеризующиеся высокой полярностью, – поверхностным действием, выражающемся в адсорбции на кристаллах парафина и сильной агломерации последних при сохранении неизменной их структуры.

Для объяснения потери подвижности нефти при понижении температуры исследователями предлагаются различные теории. Наибольшее распространение среди них получили кристаллизационная и сольватационная теории [1]. Кристаллизационная теория связывает потерю подвижности нефти с формированием структурированной системы, каркас которой связывает жидкую фазу [2].

Сольватационная теория объясняет потерю подвижности образованием сольватных оболочек вокруг кристаллов парафина, что приводит к значительному увеличению их объема, повышению внутреннего трения системы и, как следствие, потере ее текучести независимо от выделения твердой фазы.

В работах [7, 8] предложен механизм застывания нефтей. По мнению авторов, потеря подвижности нефтей при низких температурах происходит в результате сложных структурно-фазовых переходов кристаллизующихся и стеклющихся углеводородов. На рисунке 1 представлены схемы этих переходов (состояний).



*Рис. 1. Схемы структурно-фазовых переходов (состояний) при понижении температуры стеклющихся (а) и кристаллизующихся (б) углеводородов*

Таким образом, потеря подвижности нефтей при понижении температуры сопровождается различными структурно-фазовыми переходами. Для изучения последних в нефтяных дисперсных системах используются вискозиметрические, калориметрические, спектроскопические ме-

тоды [9–12]. В настоящее время широкое распространение получили методы диэлектрической спектроскопии (ДС) вследствие их высокой чувствительности, эффективности, экспрессности и относительной простоты методик [2, 13, 14]. Методы ДС позволяют связывать диэлектрические параметры с составом, физико-химическими свойствами исследуемых систем, а также с происходящими в них структурными и фазовыми изменениями [13–16]. Возможность применения ДС к исследованию нефтей обусловлена наличием в них полярных компонентов — АСВ. Однако, как показал анализ литературных данных [12–14], диэлектрические исследования структурно-фазовых переходов в нефтях проводились преимущественно в положительной области температур.

Изложенное выше и определило цели и задачи данной работы — изучение структурно-фазовых переходов, сопровождающих потерю подвижности нефти при низких температурах, методом ДС, оценка возможности использования диэлектрических параметров для характеристики процесса застывания нефтей, а также выявление взаимосвязей между физико-химическими характеристиками (ФХХ) нефтей и диэлектрическими параметрами.

#### **Объект и методы исследования**

Объектами исследования послужили 25 образцов нефти месторождений Тюменской области. Для них были определены следующие физико-химические характеристики: плотность  $\rho_{20}$  при 20 °С; вязкость  $\gamma_{20}$  при 20 °С; молекулярная масса ММ; температура застывания  $t_3$ ; содержание светлых фракций  $C_{CB}$ , выкипающих до 300 °С; содержание парафинов  $C_{II}$ ; содержание смол  $C_C$ ; содержание асфальтенов  $C_A$ ; суммарное содержание асфальто-смолистых веществ  $C_{ACB}$  и содержание серы  $C_S$ . Определения проводились по стандартным методикам [17].

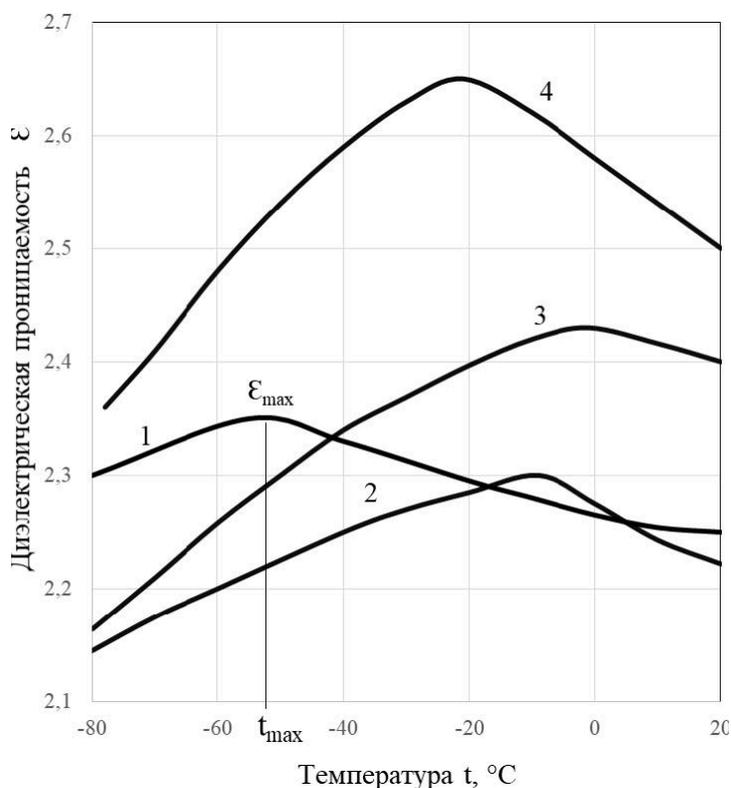
Полученные результаты показывают, что исследуемые образцы относятся к нефтям разных типов, их физико-химические характеристики изменяются в широких пределах:  $\rho_{20} = 821 \div 891$  кг/м<sup>3</sup>;  $\gamma_{20} = 4,90 \div 33,16$  мм<sup>2</sup>/с; ММ = 184 ÷ 261;  $t_3 = -23 \div +20$  °С;  $C_{CB} = 28 \div 59$  об. %;  $C_{II} = 1,62 \div 13,00$  масс. %,  $C_C = 1,12 \div 9,32$  масс. %,  $C_A = 0,07 \div 6,95$  масс. %,  $C_{ACB} = 1,20 \div 15,38$  масс. %,  $C_S = 0,08 \div 1,42$  масс. %.

Известно, что нефти представляют собой слабополярные диэлектрики. Исследование диэлектрических свойств нефтей проводили в ячейке с двумя коаксиальными электродами из нержавеющей стали. Емкость пустой ячейки составляла  $113,0 \pm 0,33$  пкФ. Ячейку с помещенным в нее образцом сначала нагревали до +70 °С, несколько минут выдерживали при этой температуре, а затем охлаждали до –120 °С в парах жидкого азота. С помощью моста переменного тока измеряли емкость ячейки и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) в температурном интервале от –110 до +20 °С при фиксированных значениях частоты электрического поля 1, 5 и 10 кГц. Используя полученные значения емкости ячейки и па-

раметры стандартной жидкости (гептана), проводили расчет диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) образцов нефти по известной формуле.

### Результаты и обсуждение

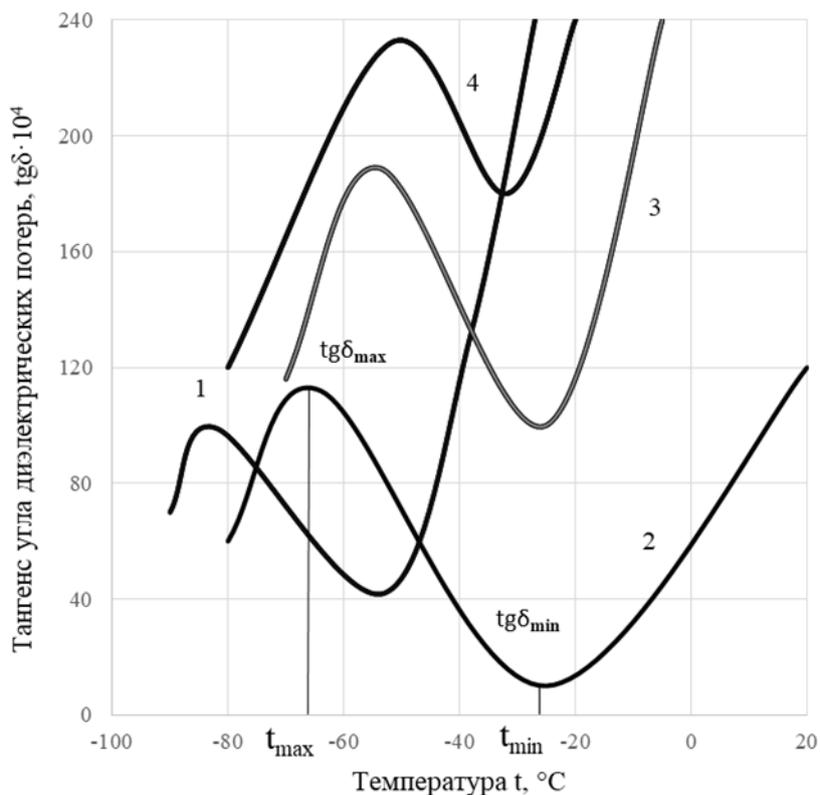
В работе получены зависимости диэлектрических параметров ( $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$ ) от температуры в исследованном интервале при фиксированной частоте электрического поля для 25 образцов нефти месторождений Тюменской области. Данные зависимости для некоторых образцов представлены на рисунках 2 и 3. Для остальных образцов эти зависимости имеют аналогичный характер, но отличаются численными значениями  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$ , которые зависят от химического состава нефти. Диапазон варьирования параметров в условиях эксперимента составил:  $2,0 \div 2,7$  — для диэлектрической проницаемости;  $0,0059 \div 0,0250$  — для тангенса угла диэлектрических потерь.



**Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от температуры  $t$  °C на частоте электрического поля 1 кГц для образцов нефти: 1–9; 2–14; 3–22; 4–23**

Зависимости  $\epsilon = f(t)$  имеют экстремальный характер. Как видно из рисунка 2, с ростом температуры в исследуемом интервале значения диэлектрической проницаемости образцов нефти возрастают, достигая неко-

того максимального значения  $\varepsilon_{\max}$  при температуре  $t_{\max}$ , а при дальнейшем повышении температуры уменьшаются. Считается [18, 19], что уменьшение диэлектрической проницаемости, а следовательно, и снижение полярности системы с ростом температуры обусловлены усилением теплового движения молекул, которое оказывает дезориентирующее воздействие.



**Рис. 3. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $tg \delta$  от температуры  $t$  °C на частоте электрического поля 1 кГц для образцов нефти: 1–9; 2–14; 3–22; 4–23**

Зависимости  $tg \delta = f(t)$  для исследованных образцов нефти также характеризуются наличием экстремумов — минимумов ( $tg \delta_{\min}$ ) и максимумов ( $tg \delta_{\max}$ ) при температурах  $t_{\min}$  и  $t_{\max}$  соответственно. Значение и положение экстремумов на рассматриваемых зависимостях изменяются в широком диапазоне. Кроме того, положение  $tg \delta_{\max}$  сдвинуто в область более низких температур по сравнению с  $\varepsilon_{\max}$ . Из экстремальных значений принято использовать параметр  $tg \delta_{\max}$ . Значения  $tg \delta_{\max}$  и соответствующие им температуры на частотах электрического поля 1, 5, 10 кГц приведены в таблице 1. Анализ результатов показывает, что для исследованных образцов увеличение частоты электрического поля смещает максимум тангенса

угла диэлектрических потерь в сторону более высоких температур и несколько повышает его численное значение.

Таблица 1

**Частотно-температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  образцов нефти**

Номер образца	1 кГц		5 кГц		10 кГц		$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	$\tau_0$ , с
	$t_{\max}$ , °С	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	$t_{\max}$ , °С	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	$t_{\max}$ , °С	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$		
1	–	0,0074	–91	0,0078	–87	0,0086	43,4	$1,09 \cdot 10^{-17}$
2	–92	0,0066	–86	0,0068	–80	0,0074	56,0	$9,92 \cdot 10^{-21}$
3	–88	0,0111	–83	0,0118	–79	0,0127	77,2	$2,27 \cdot 10^{-26}$
4	–86	0,0069	–80	0,0071	–74	0,0078	59,6	$3,14 \cdot 10^{-21}$
5	–84	0,0059	–76	0,0061	–72	0,0067	60,9	$2,37 \cdot 10^{-21}$
6	–82	0,0101	–74	0,0103	–70	0,0110	62,1	$1,61 \cdot 10^{-21}$
7	–82	0,0151	–76	0,0155	–73	0,0165	81,7	$7,30 \cdot 10^{-27}$
8	–82	0,0134	–75	0,0136	–71	0,0138	67,8	$4,47 \cdot 10^{-23}$
9	–82	0,0099	–74	0,0106	–72	0,0114	70,6	$8,19 \cdot 10^{-24}$
10	–76	0,0119	–68	0,0121	–64	0,0129	66,0	$5,06 \cdot 10^{-22}$
11	–72	0,0114	–64	0,0117	–60	0,0125	68,6	$2,33 \cdot 10^{-22}$
12	–72	0,0184	–62	0,0196	–58	0,0208	58,6	$9,45 \cdot 10^{-20}$
13	–64	0,0140	–56	0,0147	–53	0,0158	79,1	$2,72 \cdot 10^{-24}$
14	–64	0,0112	–54	0,0116	–51	0,0124	66,5	$4,00 \cdot 10^{-21}$
15	–64	0,0200	–56	0,0204	–52	0,0214	74,0	$4,97 \cdot 10^{-23}$
16	–62	0,0209	–55	0,0210	–51	0,0221	82,3	$6,48 \cdot 10^{-25}$
17	–62	0,0196	–52	0,0200	–49	0,0211	67,7	$2,83 \cdot 10^{-21}$
18	–60	0,0216	–52	0,0217	–48	0,0227	76,8	$2,30 \cdot 10^{-23}$
19	–58	0,0193	–50	0,0199	–47	0,0199	83,6	$7,81 \cdot 10^{-27}$
20	–58	0,0210	–48	0,0203	–46	0,0210	73,5	$2,26 \cdot 10^{-22}$
21	–56	0,0210	–46	0,0212	–44	0,0222	74,9	$1,57 \cdot 10^{-22}$
22	–52	0,0189	–45	0,0196	–40	0,0208	83,2	$3,20 \cdot 10^{-24}$
23	–52	0,0232	–46	0,0236	–40	0,0250	82,4	$4,59 \cdot 10^{-24}$
24	–52	0,0212	–45	0,0225	–40	0,0243	83,2	$3,20 \cdot 10^{-24}$
25	–50	0,0214	–42	0,0219	–38	0,0232	84,0	$3,32 \cdot 10^{-24}$

Установлена возможность линеаризации частотно-температурных зависимостей максимума тангенса угла диэлектрических потерь в полулогарифмических координатах:  $\ln f - 1/T_{\max}$  (°К) ( $T_{\max}$  — температура, выра-

женная в градусах Кельвина). Данный факт свидетельствует о диэлектрической релаксации (ДР) в нефтях [20]. С использованием указанных выше зависимостей и уравнений вида  $f = f_0 e^{-E_{\text{акт}}/RT}$  и  $\tau_0 = 1/2\pi f_0$  [20] проведен расчет энергии активации и времени диэлектрической релаксации —  $E_{\text{акт}}$  и  $\tau_0$  соответственно. Полученные значения  $E_{\text{акт}}$  варьируются в пределах  $43,4 \div 84,0$  кДж/моль, а  $\tau_0$  — в пределах  $7,30 \cdot 10^{-27} \div 1,09 \cdot 10^{-17}$  с (см. табл. 1).

Сопоставление полученных результатов с литературными [20] показывает, что релаксационные процессы в исследуемых образцах нефти являются следствием преимущественно дипольной поляризации: значения энергии активации  $E_{\text{акт}}$  характерны для дипольно-группового процесса, а значения времени релаксации  $\tau_0$  — для молекулярного. Поэтому кинетические единицы, участвующие в процессе, можно рассматривать как промежуточные между отдельными фрагментами молекулы и целой молекулой. В связи с этим можно предположить появление внутреннего вращения у отдельных фрагментов молекулы углеводородов нефти при повышении температуры в области низкотемпературной ДР, приводящее к частичной подвижности всей молекулы. Фазовый переход, определяемый диэлектрической релаксацией, может быть интерпретирован как переход из стеклообразного состояния в ассоциированное. Применительно к нефтям стеклование связывается с прекращением внутреннего вращения в молекулах углеводородов и рассматривается как истинное или вязкостное застывание. По аналогии с полимерами, согласно работе [20], за температуру стеклования ( $t_c$ ) нефти в работе принята температура, соответствующая  $\text{tg } \delta_{\text{max}}$  при  $f = 1$  кГц.

Для исследованных образцов нефти значения  $t_c$  изменяются в пределах от  $-101$  до  $-50$  °С, и они во всех случаях оказываются значительно ниже температуры застывания  $t_z$ , определенной по ГОСТ 20287<sup>1</sup>. Область, представляющая собой разность этих температур  $\Delta t = |t_z - t_c|$ , аналогично нефтяным смазочным маслам [21, 22] определена как температурная область структурного застывания. Значения  $\Delta t$  по экспериментальным данным варьируются в интервале  $33 \div 116$  °С.

Для изучения взаимосвязей ФХХ нефтей с параметрами, определяющими их диэлектрические свойства (тангенсом угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ , энергией активации  $E_{\text{акт}}$  и временем релаксации  $\tau_0$ ), использовали методы корреляционного и регрессионного анализа. Степень тесноты корреляционной связи оценивали по значению коэффициента корреляции  $r_{XY}$ . При  $r_{XY} = 0,20 \div 0,50$  связь считается слабой; при  $r_{XY} = 0,50 \div 0,75$  — средней; при  $r_{XY} = 0,75 \div 0,95$  — сильной; при  $r_{XY} = 0,95 \div 1$  — функциональной [23]. При положительном значении коэффициента корреляции связь прямая, а при отрицательном — обратная.

---

<sup>1</sup> ГОСТ 20287-91. Методы определения температур текучести и застывания. – Введ. 1992-01-01. – М.: Стандартинформ, 1992. – 9 с.

Результаты корреляционного анализа, представленные в таблице 2, показывают, что между значениями  $\lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$  и большинством ФХХ образцов нефти существует сильная связь. Из физических характеристик  $\lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$  наиболее тесно связан с температурными показателями нефти: температурой стеклования ( $r_{XY} = 0,86$ ) и областью структурного застывания ( $r_{XY} = -0,91$ ). Из характеристик состава нефти наиболее тесная связь  $\lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$  наблюдается с содержанием смол ( $r_{XY} = 0,84$ ), хотя с содержанием асфальтенов — связь слабая ( $r_{XY} = 0,35$ ).

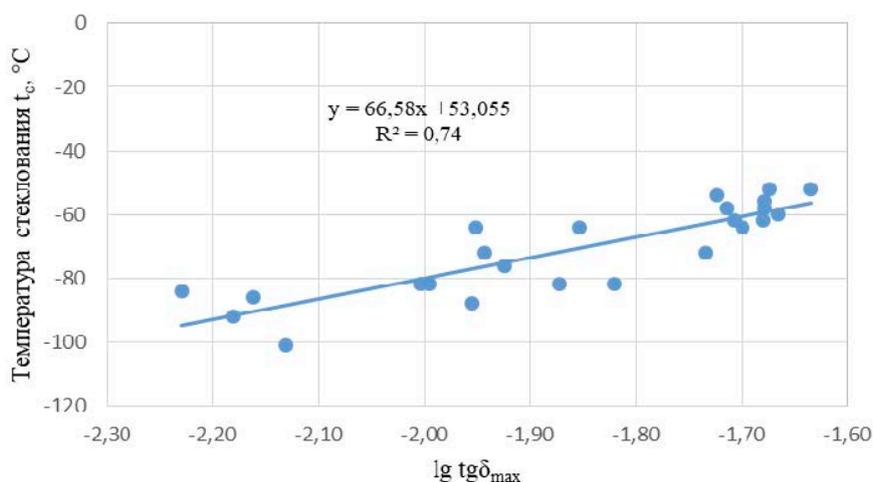
Таблица 2

**Оценка тесноты корреляционных связей физико-химических характеристик (ФХХ) нефтей с параметрами, определяющими их диэлектрические свойства ( $\operatorname{tg} \delta$ ,  $E_{\text{акт}}$  и  $\tau_0$ )**

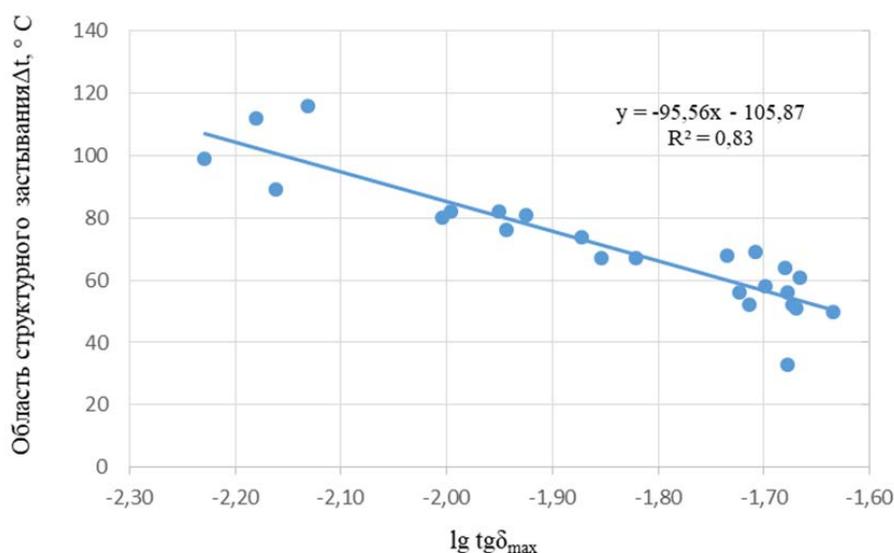
ФХХ	Значение коэффициента корреляции $r_{XY}$ для зависимости		
	ФХХ — $\lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$	ФХХ — $E_{\text{акт}}$	ФХХ — $\tau_0$
$\rho_{20}$	0,79	0,64	-0,37
$v_{20}$	0,71	0,61	-0,25
ММ	0,61	0,65	-0,39
$t_3$	-0,59	-0,52	0,30
$t_c$	0,86	0,76	-0,45
$\Delta t$	-0,91	-0,84	0,49
$C_{\text{св}}$	-0,72	-0,59	0,39
$C_{\text{П}}$	-0,75	-0,63	0,32
$C_{\text{С}}$	0,84	0,61	-0,19
$C_{\text{А}}$	0,35	0,32	-0,14
$C_{\text{АСВ}}$	0,75	0,57	-0,20
$C_{\text{П}}/C_{\text{АСВ}}$	-0,83	0,62	0,18
$C_{\text{S}}$	0,77	0,62	-0,14

Энергия активации диэлектрической релаксации  $E_{\text{акт}}$  хуже коррелирует с ФХХ нефти, чем  $\lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$ . В данном случае сильная связь (но с более низкими значениями  $r_{XY}$ ) наблюдается только с 2 температурными показателями — температурой стеклования ( $r_{XY} = 0,76$ ) и областью структурного застывания ( $r_{XY} = -0,84$ ); с остальными характеристиками, за исключением содержания асфальтенов, связь средняя; с содержанием асфальтенов — слабая. Между временем диэлектрической релаксации  $\tau_0$  и всеми рассматриваемыми ФХХ нефти также существует слабая связь ( $|r_{XY}| \leq 0,49$ ), поэтому эти зависимости не подвергались регрессионному анализу.

Для описания корреляционных зависимостей между ФХХ образцов нефти и показателями  $\text{tg } \delta_{\text{max}}$  и  $E_{\text{акт}}$ , для которых установлена сильная связь, использовали регрессионные уравнения различного вида. Степень соответствия уравнения регрессии экспериментальным данным оценивали по величине достоверности аппроксимации  $R^2$ . Чем выше значение  $R^2$ , тем в большей степени уравнение соответствует экспериментальным данным [24]. Результаты регрессионного анализа (линейные и полиномиальные уравнения) представлены на рисунках 4, 5 и в таблице 3.



**Рис. 4. Зависимость температуры стеклования  $t_c$  образцов нефти от  $\lg \text{tg } \delta_{\text{max}}$**



**Рис. 5. Зависимость области структурного застывания  $\Delta t$  образцов нефти от  $\lg \text{tg } \delta_{\text{max}}$**

**Регрессионные уравнения зависимостей ФХХ образцов нефти  
от тангенса угла диэлектрических потерь ( $\lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$ )**

Зависимость	Уравнение регрессии	Величина достоверности аппроксимации $R^2$
$\rho_{20} - \lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$	$y = 91,979x + 1030$	0,63
	$y = 113,19x^2 + 523,94x + 1437,9$	0,65
$t_c - \lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$	$y = 66,58x + 53,055$	0,74
	$y = 72,227x^2 + 340,64x + 310,18$	0,76
$\Delta t - \lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$	$y = -95,56x - 105,87$	0,83
	$y = -1,2602x^2 - 100,38x - 110,42$	0,83
$C_{\Pi} - \lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$	$y = -10,051x - 14,892$	0,56
	$y = 24,436x^2 + 83,201x + 73,182$	0,64
$C_C - \lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$	$y = 10,488x + 24,424$	0,69
	$y = 10,052x^2 + 48,848x + 60,655$	0,71
$C_{ACB} - \lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$	$y = 13,456x + 31,355$	0,56
	$y = 6,6687x^2 + 38,905x + 55,391$	0,57
$C_{\Pi}/C_{ACB} - \lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$	$y = -6,3403x - 10,666$	0,70
	$y = 20,496x^2 + 71,879x + 63,21$	0,87
$C_S - \lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$	$y = 1,8716x + 4,192$	0,60
	$y = 3,4579x^2 + 15,068x + 16,655$	0,64
$\Delta t - E_{\text{акт}}$	$y = -1,5503x + 180,85$	0,70
	$y = 0,0158x^2 - 3,6936x + 251,5$	0,71
$t_c - E_{\text{акт}}$	$y = 1,0255x - 143,36$	0,57
	$y = -0,0045x^2 + 1,6358x - 163,47$	0,57

Анализ результатов показывает, что полученные регрессионные уравнения описывают зависимости с достоверностью аппроксимации  $0,56 \leq R^2 \leq 0,87$ . Наибольшие значения  $R^2$  наблюдаются для уравнений зависимостей показателей  $\Delta t$  (область структурного застывания) и  $C_{\Pi}/C_{ACB}$  (соотношение содержания парафинов и асфальто-смолистых веществ) от  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  ( $\lg \operatorname{tg} \delta_{\max}$ ). Недостаточно высокие значения величины достоверности аппроксимации в целом, по-видимому, обусловлены сложностью химического состава нефти.

Полученные уравнения могут быть использованы для прогноза ФХХ нефтей в технологических процессах их добычи, промысловой подготовки

и транспортировки, что в значительной степени может сократить время и стоимость определения ФХХ нефтей по стандартным методикам.

### **Выводы**

Таким образом, по результатам исследований 25 образцов нефти различных типов месторождений Тюменской области получены температурные зависимости диэлектрических параметров в широком диапазоне температур ( $-110 \div +20$  °С) при фиксированной частоте электрического поля в интервале  $1 \div 10$  кГц. Установлен экстремальный характер этих зависимостей. Обнаружена диэлектрическая релаксация нефтей, а определяемый ею фазовый переход интерпретирован как переход из стеклообразного состояния в ассоциированное. Стеклование нефти принято считать признаком ее истинного или вязкостного застывания. Определены температура стеклования и температурная область структурного застывания нефти.

Установлены взаимосвязи физико-химических характеристик образцов нефти с параметрами, определяющими их диэлектрические свойства (тангенсом угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , энергией активации  $E_{\text{акт}}$  и временем диэлектрической релаксации  $\tau_0$ ). Показано, что лучше всего физико-химические характеристики нефти коррелируют с тангенсом угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{lg} \operatorname{tg} \delta_{\max}$ ): между  $\operatorname{lg} \operatorname{tg} \delta_{\max}$  и большинством из исследованных характеристик существует сильная связь.

Получены регрессионные уравнения, описывающие зависимости физико-химических характеристик образцов нефти от параметров, определяющих их диэлектрические свойства ( $\operatorname{lg} \operatorname{tg} \delta_{\max}$  и  $E_{\text{акт}}$ ) с приемлемой величиной достоверности аппроксимации  $R^2$ . При этом наибольшие значения  $R^2$  получены для уравнений, описывающих зависимости показателей  $\Delta t$  (область структурного застывания) и  $C_{\text{П}}/C_{\text{АСВ}}$  (соотношение содержания парафинов и асфальто-смолистых веществ) от  $\operatorname{lg} \operatorname{tg} \delta_{\max}$ .

Полученные уравнения могут быть использованы для прогноза физико-химических характеристик нефтей в технологических процессах их добычи, промысловой подготовки и транспортировки.

### **Список источников**

1. Черножуков, Н. И. Химия минеральных масел / Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн, Б. В. Лосиков. – 2-е изд., перераб. – Москва : Гостоптехиздат, 1959. – 415 с. – Текст : непосредственный.
2. Казакова, Л. П. Твердые углеводороды нефти / Л. П. Казакова. – Москва : Химия, 1986. – 174 с. – Текст : непосредственный.
3. Китайгородский, А. И. Молекулярные кристаллы / А. И. Китайгородский. – Москва : Наука, 1971. – 424 с. – Текст : непосредственный.
4. Переверзев, А. Н. Производство парафинов / А. Н. Переверзев, Н. Ф. Богданов, Ю. Н. Рощин. – Москва : Химия, 1973. – 224 с. – Текст : непосредственный.

5. Фаузи, М. Влияние глубины фенольной очистки остаточного масла на показатели процесса депарафинизации / М. Фаузи, Б. Н. Карнин, Н. И. Черножуков. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1963. – № 8. – С. 61–64.
6. К вопросу о механизме действия смол на кристаллизацию парафинов / А. Е. Лисовский, Б. Н. Карнин, Л. А. Гухман, Н. И. Черножуков. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1965. – № 6. – С. 57–61.
7. Агаев, С. Г. О механизме застывания нефтей и нефтепродуктов / С. Г. Агаев. – Текст : непосредственный // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири. Проблемы добычи и транспортировки». – Тюмень, 1993. – С. 170–171.
8. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив : монография / С. Г. Агаев, А. М. Глазунов, С. В. Гульятеев, Н. С. Яковлев ; Федеральное агентство по образованию, Тюменский государственный нефтегазовый университет. – Тюмень : ТюмГНГУ, 2009. – 145 с. – Текст : непосредственный.
9. Исследование структурообразования и ассоциации компонентов в нефтяных маслах вискозиметрическими методами / С. Д. Лихтеров, Г. И. Шор, А. П. Лапин [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия и технология топлив и масел. – 1978. – № 6. – С. 55–58.
10. Релаксационные и фазовые переходы при формировании структуры нефтяных битумов по данным модулированной ДСК / И. Н. Фролов, Т. Н. Юсупов, М. А. Зиганшин [и др.]. – Текст : непосредственный // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 5. – С. 67–72.
11. Влияние температуры и напряжения сдвига на реологические свойства нефтяных дисперсных систем / Л. П. Семихина, А. М. Пашнина, И. В. Ковалева, Д. В. Семихин. – DOI 10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52. – Текст : непосредственный // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-химическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2018. – Т. 4, № 3. – С. 36–52.
12. Физико-химические свойства нефти месторождений Восточной и Западной Сибири : комплексное изучение методами диэлектрической спектроскопии и ЯМР-релаксометрии / А. А. Мезин, М. Й. Шумскайте, Е. С. Чернова, А. И. Бурухина. – DOI 10.18799/24131830/2021/2/3047. – Текст : непосредственный // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332, № 2. – С. 106–115.
13. Диэлектрическая спектроскопия в исследовании структурной организации нефтяных дисперсных систем / Д. В. Сараев, И. В. Лунёв, Т. Н. Юсупова [и др.]. – Текст : электронный // Нефтегазовое дело : электронный научный журнал. – 2005. – № 1. – URL: <http://ogbus.ru/issue/view/issue12005>.
14. Влияние кристаллизации высокомолекулярных парафинов на реологические и диэлектрические свойства нефти / А. З. Тухватуллина, Т. Н. Юсупова, А. А. Шайхутдинов, Ю. А. Гусев. – Текст : непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 560–567.
15. Григоров, А. Б. Влияние состава нефти на ее диэлектрические свойства / А. Б. Григоров. – Текст : непосредственный // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2011. – № 7 (89). – С. 21–24.
16. Скворцов, Б. В. Исследование корреляционных зависимостей между октановым числом и электродинамическими параметрами углеводородных продуктов / Б. В. Скворцов, Е. А. Силов. – Текст : непосредственный // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2009. – Т. 11, № 5. – С. 64–71.

17. Современные методы исследования нефтей : справочно-методическое пособие / Н. Н. Абрютина, В. В. Абушаева, О. А. Арефьев [и др.] ; под редакцией А. И. Богомоллова. – Ленинград : Недра, 1984. – 431 с. – Текст : непосредственный.

18. Боровиков, Ю. Я. Диэлектрометрия в органической химии / Ю. А. Боровиков ; АН УССР, Институт органической химии. – Киев : Наукова думка, 1987. – 216 с. – Текст : непосредственный.

19. Ахадов, Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей : справочник / Я. Ю. Ахадов ; Гос. ком. стандартов Совета Министров СССР. Гос. служба стандартных и справ. данных. – Москва : Издательство стандартов, 1972. – 412 с. – Текст : непосредственный.

20. Электрические свойства полимеров / Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, О. С. Романовская [и др.] ; под редакцией Б. И. Сажина. – 3-е изд., перераб. – Ленинград : Химия, 1986. – 224 с. – Текст : непосредственный.

21. Агаев, С. Г. Температурно-диэлектрическая спектроскопия масляных углеводородов из смеси нефтей Западной Сибири / С. Г. Агаев, М. Г. Шевелева, О. П. Дерюгина. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1990. – № 6. – С. 51–55.

22. Агаев, С. Г. Особенности фазовых переходов в углеводородах остаточных масел / С. Г. Агаев, М. Г. Шевелева, Л. А. Шаброва. – Текст : непосредственный // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – № 6. – С. 29–31.

23. Губин, В. И. Статистические методы обработки экспериментальных данных : учебное пособие / В. И. Губин, В. Н. Осташков ; Тюменский государственный нефтегазовый университет. – Тюмень : ТюмГНГУ, 2007. – 202 с. – Текст : непосредственный.

24. Кувайскова, Ю. Е. Эконометрика : учебное пособие / Ю. Е. Кувайскова ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Ульяновский государственный технический университет. – Ульяновск : УлГТУ, 2017 – 166 с. – Текст : непосредственный.

### **References**

1. Chernozhukov, N. I., Kreyn, S. E., & Losikov, B. V. (1959). Khimiya mineral'nykh masel. 2<sup>nd</sup> edition, revised. Moscow, Gostoptekhizdat Publ., 415 p. (In Russian).

2. Kazakova, L. P. (1986). Tverdye uglevodorody nefi. Moscow, Khimiya Publ., 174 p. (In Russian).

3. Kitaygorodskiy, A. I. (1971). Molekulyarnye kristally. Moscow, Nauka Publ., 424 p. (In Russian).

4. Pereverzev, A. N., Bogdanov, N. F., & Roshchin, Yu. N. (1973). Proizvodstvo parafinov. Moscow, Khimiya Publ., 224 p. (In Russian).

5. Fauzi, M., Kartinin, B. N., & Chernozhukov, N. I. (1963). Vliyanie glubiny fenol'noy ochistki ostatochnogo masla na pokazateli protsessa deparafinizatsii. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz, (8), pp. 61-64. (In Russian).

6. Lisovskiy, A. E., Kartinin, B. N., Gukhman, L. A., & Chernozhukov, N. I. (1965). K voprosu o mekhanizme deystviya smol na kristallizatsiyu parafinov. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz, (6), pp. 57-61. (In Russian).

7. Aгаev, S. G. (1993). O mekhanizme zastyvaniya neftey i nefteproduktov. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Neft' i gaz Zapadnoy Sibiri. Problemy dobychi i transportirovki". Tyumen, pp. 170-171. (In Russian).

8. Agaev, S. G., Glazunov, A. M., Gul'tyaev, S. V., & Yakovlev, N. S. (2009). Uluchshenie nizkoterperaturnykh svoystv dizel'nykh topliv. Tyumen, Tyumen State Oil and Gas University Publ., 145 p. (In Russian).
9. Likhterov, S. D., Shor, G. I., Lapin, A. P., Al'tshuler, L. A., & Kuznetsov, Yu. V. (1978). Issledovanie strukturoobrazovaniya i assotsiatsii komponentov v neftyanykh maslakh viskozimetricheskimi metodami. Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, (6), pp. 55-58. (In Russian).
10. Frolov, I. N., Yusupov, T. N., Ziganshin, M. A., Okhotnikova, E. S., & Firsin, A. A. (2016). Relaksatsionnye i fazovye perekhody pri formirovani struktury neftyanykh bitumov po dannym modulirovannoy DSK. Vestnik tekhnologicheskogo universiteta, 19(5), pp. 67-72. (In Russian).
11. Semikhina, L. P., Pashnina, A. M., Kovaleva, I. V., & Semikhin, D. V. (2018). Temperature and shear stress effect on reological properties of oil-disperse systems. Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, 4(3), pp. 36-52. (In Russian). DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52
12. Mezin, A. A., Shumskayte, M. Y., Chernova, E. S., & Burukhina, A. I. (2021). Physical/chemical properties of oil from Eastern and Western Siberia deposits: integrated study by dielectric spectroscopy and NMR relaxometry methods. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 332(2), pp. 106-115. (In Russian). DOI: 10.18799/24131830/2021/2/3047
13. Saraev, D. V., Lunev, I. V., Yusupova, T. N., Tagirzyanov, M. I., Yakubov, M. R., Gusev, Yu. A., & Romanov, G. V. (2005). Dielectric spectroscopy in studying mechanisms of structure-forming oils. Oil and Gas Business, (1). (In English). Available at: <http://ogbus.ru/issue/view/issue12005>
14. Tukhvatullina, A. Z., Yusupova, T. N., Shaykhtudinov, A. A., & Gusev, Yu. A. (2010). Vliyanie kristallizatsii vysokomolekulyarnykh parafinov na reologicheskie i dielektricheskie svoystva nefi. Bulletin of the Kazan Technological University, (9), pp. 560-567. (In Russian).
15. Grigorov, A. B. (2011). Influence of structure of oil on its dielectrical properties. Energy Saving. Power engineering. Energy Audit, (7(89)), pp. 21-24. (In Russian).
16. Skvorcov, B. V., & Silov, E. A. (2009). Research of correlation dependences between octan number and electrodynamic parameters of hydrocarbonic products. Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk, 11(5), pp. 64-71. (In Russian).
17. Abryutina, N. N., Abushaeva, V. V., Aref'ev, O. A., Arhangel'skaya, R. A., Bartashevich, O. V., Belonin, M. D.,... Krasavchenko, M. I. (1984). Sovremennyye metody issledovaniya neftey: spravochno-metodicheskoe posobie. Leningrad, Nedra Publ., 431 p. (In Russian).
18. Borovikov, Yu. Ya. (1987). Dielektrometriya v organicheskoy khimii. Kiev, Naukova dumka Publ., 216 p. (In Russian).
19. Akhadov, Ya. Yu. (1972). Dielektricheskie svoystva chistykh zhidkostey: spravochnik. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 412 p. (In Russian).
20. Sazhin, B. I., Lobanov, A. M., Romanovskaya, O. S., Ejdel'nant, M. P., Kojkov, S. N., Shuvaev, V. P., & Borisova, M. E. (1986). Elektricheskie svoystva polimerov. 3<sup>rd</sup> edition, revised. Leningrad, Khimiya Publ., 224 p. (In Russian).
21. Agaev, S. G., Sheveleva, M. G., & Deryugina, O. P. (1990). Temperaturno-dielektricheskaya spektroskopiya maslyanykh uglevodorodov iz smesi neftey Zapadnoy Sibiri. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz, (6), pp. 51-55. (In Russian).

22. Agaev, S. G., Sheveleva, M. G., & Shabrova, L. A. (1990). Osobennosti fazovykh perekhodov v uglevodorodakh ostatochnykh masel. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, (6), pp. 29-31. (In Russian).

23. Gubin, V. I., & Ostashkov, V. N. (2007). Statisticheskie metody obrabotki eksperimental'nykh dannykh. Tyumen, Tyumen State Oil and Gas University Publ., 202 p. (In Russian).

24. Kuvayskova, Yu. E. (2017). *Ekonometrika*. Ulyanovsk, Ulyanovsk State Technical University Publ., 166 p. (In Russian).

#### **Информация об авторах**

#### **Information about the authors**

**Шевелева Марина Геннадьевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры общей и физической химии, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, shevelevamg@tyuiu.ru

**Marina G. Sheveleva**, Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of General and Physical Chemistry, Industrial University of Tyumen, shevelevamg@tyuiu.ru

**Таранова Любовь Викторовна**, кандидат технических наук, доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

**Lyubov V. Taranova**, Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen

**Агаев Славик Гамид оглы**, доктор технических наук, главный научный сотрудник кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

**Slavik G. Agaev**, Doctor of Engineering, Chief Researcher at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen

Статья поступила в редакцию 15.03.2022; одобрена после рецензирования 30.03.2022; принята к публикации 07.04.2022.

The article was submitted 15.03.2022; approved after reviewing 30.03.2022; accepted for publication 07.04.2022.