Химия и технология топлив и масел. 2002. No.3. С.26-29

УДК 665.7.033.28

И. Н. Евдокимов, Д. Ю. Елисеев, Н. Ю. Елисеев

Отрицательная аномалия вязкости жидких нефтепродуктов после термообработки

РЕФЕРАТ

Распространенным методом улучшения свойств тяжелых нефтей и нефтепродуктов является их тепловая обработка. Проведенные измерения впервые показали, что после термообработки при 28-40°C наблюдается резкое ухудшение реологических параметров нефтяных систем. Полученные результаты важны для совершенствования технологий хранения и транспорта в условиях периодических перепадов температур. Теоретическое объяснение обнаруженных эффектов дано с учетом диаграмм фазового состояния нефтяных систем и термически индуцированных изменений их коллоидной структуры.

Важнейшими техническими характеристиками тяжелых топлив, нефтяных остатков и природных нефтей являются их вязкость и реологические свойства. Эти характеристики определяют методы и продолжительность сливно-наливных операций, условия перевозки и перекачки, гидравлические сопротивления при транспортировании топлива по трубопроводам и т.п. Один из распространенных методов модификации реологических свойств тяжелых нефтей и нефтепродуктов состоит в их тепловой обработке. В монографиях по транспорту нефтей и нефтепродуктов обычно подчеркивается, что «термообработка значительно улучшает реологические свойства» [1]. В современной справочной литературе также отмечается, что для всех тяжелых топлив и нефтяных остатков характерна «положительная» аномалия вязкости: после термической обработки повторно определяемая вязкость при той же температуре оказывается ниже начальной [2]. Эти эффекты термообработки принято связывать с наличием в обрабатываемых жидкостях парафиновых углеводородов.

Сравнительно недавно нами был обнаружен ряд температурных особенностей различных физико-химических процессов в нефтяных жидкостях, обусловленных наличием смолисто-асфальтеновых веществ [3-6]. В связи с тем, что температурная область обнаруженных особенностей перекрывается с диапазоном температур, обычно используемых для тепловой обработки, было предпринято подробное изучении влияния температуры на упомянутую аномалию вязкости и на изменение реологических свойств.

Среди полученных результатов наиболее примечательным явилось обнаружение **«отрицательной»** аномалии вязкости - после термообработки при 28-40°C резко возрастала вязкость, повторно измеряемая при температурах 5-26°C, а также значительно ***ухудшались*** реологические параметры исследованных нефтяных жидкостей.

Измерения проводили на ротационном вискозиметре BROOKFIELD DV-11+, оборудованном термостатом фирмы JULABO с точностью поддержания температуры ±0,1^{o}C. Диапазон скоростей вращения шпинделя составлял 12-100 об/мин, соответствующий диапазон скоростей сдвига : 14,7-122,0 1/с. Динамическую вязкость η (Па·с) определяли как отношение напряжения сдвига

σ (Па) к скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (c^{-1}).(обозначения параметров даны в соответствии с современной терминологией [7]. Все исследуемые жидкости перед началом измерений длительное время хранились при комнатной температуре (19-20^{0}C). Для каждой стандартной серии измерений использовали новую порцию жидкости. Перед началом серии измерений жидкость подвергали термообработке на протяжении 1 часа при заданной фиксированной температуре $T_{ОБР}$, после чего охлаждали до 8^{0}C и проводили измерение зависимости реологических характеристик от скорости сдвига. Реологические измерения повторяли, повышая температуру до 30^{0}C с шагом 2^{0}C.

На первом этапе исследований изучали остаточные нефтепродукты (гудроны), с малым содержанием парафинов, но с повышенной концентрацией асфальтенов (массовая доля - до 11%). Для снижения вязкости до рабочего диапазона вискозиметра, наиболее густые нефтепродукты разбавляли однокомпонентным растворителем (например, толуолом).

Во всех исследованных образцах наблюдали заметное убывание динамической вязкости при увеличении скорости сдвига, что характерно для жидких сред, обладающих пластическими свойствами. На рисунке 1 показаны типичные зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ для гудрона западносибирской нефти (раствор в толуоле с массовой долей 56%). Измеренные реологические зависимости анализировали с применением линейной модели Бингама для вязкопластичной жидкости:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_P \dot{\gamma}$$

где σ_0 – предельное динамическое напряжение сдвига (характеризующее прочность надмолекулярных структур, определяющих пластические характеристики жидкости), η_P - пластическая вязкость (в пределе больших скоростей совпадающая с динамической вязкостью η).

На рисунке 2 показано влияние температуры измерений $T_{ИЗМ}$ на величину реологических параметров σ_0 (кривые 1 и 2) и η_P (кривые 1* и 2*) для гудрона западносибирской нефти (раствор в толуоле с массовой долей 44%). Кривые 1 и 1* – результаты измерений жидкой среды после хранения при 20^{0}C, без дополнительной термообработки. Кривые 2 и 2* - результаты для той же жидкости после термообработки при $T_{ОБР}$=36^{0}C. Видно, что после термообработки отсутствует предсказываемое в литературе [1,2] снижение

вязкости, повторно определяемой при температурах $T_{ИЗМ}$=8-30^{0}С. Более того, данные рисунка 2 показывают, что термообработка приводит к значительному росту не только пластической вязкости η_P , но и предельного динамического напряжения сдвига σ_0 . Для количественной характеристики изменения зависимостей реологических параметров от температуры измерений, можно использовать часто используемые экспоненциальные аппроксимации:

$$\sigma_0=A\cdot\exp(-E_\sigma/kT) \quad ; \quad \eta_P=B\cdot\exp(-E_\eta/kT)$$

где A и B – константы, k – постоянная Больцмана, E_σ и E_η – энергии активации предельного напряжения сдвига и пластической вязкости.

В таблице 1 показано, как изменение температуры тепловой обработки гудрона влияет на значения соответствующих энергий активации, вычисленных по результатам измерений в диапазоне $T_{ИЗМ}$=8-30^{0}С. Для растворов, приготовленных и хранившихся при невысоких температурах (до 22-24^{0}С), характерны малые E_σ и E_η , в пределах 4-9 ккал/моль. При увеличении $T_{ОБР}$ наблюдается постепенное возрастание E_η. В то же время, E_σ возрастает ступенчатым образом и после прогрева выше 30^{0}С выходит на новый постоянный уровень 17-19 ккал/моль. Подобные различия можно объяснить тем, что пластическая вязкость η_P – существенно динамическая характеристика, описывающая свойства потока движущейся жидкой среды, а предельное динамическое напряжение сдвига σ_0 – статический параметр, определяемый в пределе нулевых скоростей. Полученные нами значения E_σ для термообработанного гудрона находятся в хорошем соответствии с энергиями ассоциации молекулярных комплексов асфальтенов (17±2 ккал/моль), измеренными в покоящихся нефтяных жидкостях методом ЭПР [8,9]

Влияние температуры обработки на абсолютную величину реологических параметров гудрона (44%-й раствор в толуоле) показано на рисунке 3. Видно, что при повторных измерениях в относительно «теплых» жидкостях ($T_{ИЗМ}$=30^{0}С) отрицательный эффект термообработки сравнительно невелик – как σ_0 (кривая 1), так и η_P (кривая 1*) изменяются монотонным образом и увеличиваются в 1,5-2 раза в исследованном диапазоне $T_{ОБР}$. При повторных измерениях в «прохладных» жидкостях ($T_{ИЗМ}$=10^{0}С) отрицательный эффект термообработки значительно возрастает. Предельное динамическое

напряжение сдвига (кривая 2) после термообработки при 45-55^{0}С увеличивается в 15-18 раз, увеличение пластической вязкости (кривая 2*) достигает трех раз.

На втором этапе исследований было изучено влияние термообработки на реологические характеристики образцов сырой Ромашкинской нефти (НГДУ «Азнакаевскнефть») с содержанием парафинов 1-2% и содержанием асфальтенов около 3,5%. Во всех исследованных образцах наблюдали вязкопластические свойства – т.е. заметное убывание динамической вязкости при увеличении скорости сдвига, качественно аналогичное зависимости на рис.1. На рисунке 4 показано влияние температуры измерений $T_{ИЗМ}$ на величину реологических параметров одного из образцов нефти. Кривые 1 и 1* – результаты измерений нефти, хранившейся при 20^{0}С, кривые 2 и 2* - результаты для той же нефти после термообработки при $T_{ОБР}$=36^{0}С. Кривые 1 и 2 описывают изменения предельного динамического напряжения сдвига σ_0 , кривые 1* и 2* - изменения пластической вязкости η_P . Представленные результаты показывают, что после термообработки природных нефтей возможно значительное более сильное ухудшение реологических параметров, чем после термообработки остаточных нефтепродуктов (ср. с данными рис.2). Другое отличие состоит в том, что для нефтей характерно не ступенчатое изменение измеряемых параметров при постепенном увеличении $T_{ОБР}$, а резкий максимум этих параметров при $T_{ОБР}$=36-38^{0}С. При более высоких $T_{ОБР}$ наблюдается ожидаемое улучшение реологических свойств жидкой среды. Так, в таблице 1 показано влияние температуры тепловой обработки ромашкинской нефти на величины энергий активации E_σ и E_η, вычисленных описанным выше методом экспоненциальных аппроксимаций в диапазоне $T_{ИЗМ}$=8-30^{0}С. В исходных образцах нефти, не прошедшей обработку (температура хранения 19^{0}С), значения E_σ и E_η сравнительно высоки (≈16-18 ккал/моль), что характерно для молекулярных комплексов, подобных структурам асфальтенов в термообработанном гудроне. При увеличении $T_{ОБР}$ до 36-38^{0}С наблюдается резкое увеличение обеих энергий активации до 36-43 ккал/моль (т.е. образование еще более прочных структур – возможно, с участием парафинов, практически отсутствующих в гудроне). Дальнейшее, сравнительно небольшое, увеличение $T_{ОБР}$ до 42-44^{0}С ведет к резкому спаду как E_σ , так и E_η . При этом статическая характеристика E_σ спадает практически до нуля, что

свидетельствует об исчезновении вязкопластических свойств жидкости (распаде протяженных структур, образованных взаимодействующими коллоидными частицами). Динамическая характеристика E_η снижается до значений, порядка 10 ккал/моль, заметно меньших , чем в исходных образцах, что может быть следствием уменьшения размеров отдельных коллоидных частиц.

На рисунке 5 показано влияние $T_{ОБР}$ ромашкинской нефти на пластическую вязкость η_P и предельное динамическое напряжение сдвига σ_0 в повторных измерениях при температурах $T_{ИЗМ}=12^0C$ и $T_{ИЗМ}=30^0C$. Как и в гудроне (рис.3), при повторных измерениях в «теплых» жидкостях ($T_{ИЗМ}=30^0C$) влияние термообработки менее заметно. Однако и при этих $T_{ИЗМ}$ не наблюдаются положительные эффекты обработки (улучшение реологических параметров) – при увеличении $T_{ОБР}$ от 19^0C до 65^0C пластическая вязкость η_P *возрастает* от 30 до 40 мПа·с (кривая 1*). Предельное динамическое напряжение сдвига σ_0 (кривая 1) также растет – от 4,5-5 мПа при $T_{ОБР}=19\text{-}30^0C$ до 10,5-11 мПа при $T_{ОБР}=45\text{-}48^0C$. При дальнейшем увеличении $T_{ОБР}$ наблюдается некоторое снижение предельного динамического напряжения сдвига, однако величина σ_0 в обработанных образцах всегда *возрастает* по сравнению с σ_0 для исходной нефти. При повторных измерениях в «прохладных» жидкостях ($T_{ИЗМ}=12^0C$) отрицательный эффект термообработки многократно усиливается (для наглядного отображения всего диапазона изменений реологических параметров на рисунке 5 использован логарифмический масштаб по оси ординат). Так, предельное динамической напряжение сдвига σ_0 для исходной нефти (хранившейся при 19^0C) равно 22 мПа, а после термообработки при $T_{ОБР}=38^0C$ этот параметр возрастает почти в двадцать раз и достигает величины 398 мПа (кривая 2 на рис.5). Ухудшение пластической вязкости, повторно измеренной при $T_{ИЗМ}=12^0C$ еще более существенно. Для исходной нефти η_P=130 мПа·с, после термообработки при $T_{ОБР}=38^0C$ вязкость увеличивается в 70 раз - до значения η_P=9100 мПа·с, практически совпадающего с величиной предела текучести 10^4 мПа·с, принятой XI Международным нефтяным конгрессом [10].

Данные рис.5 показывают, что при повторных измерениях в «прохладных» жидкостях для отрицательного эффекта термообработки характерны очень резкие экстремумы реологических параметров с острыми

максимумами при $T_{ОБР}$=38^{0}С. Полная ширина на половине высоты равна всего 2,2^{0}С для зависимости $\eta_P(T_{ОБР})$, а для зависимости $\sigma_0(T_{ОБР})$ эта величина не превышает 2,9-3,4^{0}С. При температурах, превышающих $T_{ОБР}$=38^{0}С, величина отрицательного эффекта обработки быстро снижается. Уже для $T_{ОБР}$=41-41,5^{0}С повторно измеренные реологические параметры обработанных образцов совпадают со значениями η_P и σ_0 для исходной нефти (хранившейся при 19^{0}С). В результате обработки при температурах, превышающих 42^{0}С, происходит некоторое *улучшение* реологических параметров (*положительный* эффект термообработки). Максимальная величина положительного эффекта наблюдается в «оптимальном» диапазоне $T_{ОБР}$=45-50^{0}С. Для технологически наиболее важного параметра, пластической вязкости, положительный эффект обработки сравнительно невелик – в повторных измерениях при $T_{ИЗМ}$=12^{0}С величина η_P уменьшается не более чем на 20-23% по сравнению с исходной нефтью. Предельное динамическое напряжение сдвига σ_0 в обработанных образцах снижается на 55-60%. При температурах обработки, превышающих «оптимальные», положительный эффект становится все менее заметным – уже для $T_{ОБР}$=65^{0}С наблюдаемое снижение η_P составляет всего 9-10%, а величина σ_0 уменьшается на 30-32%.

Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что в отличие от распространенного убеждения, термическая обработка природных нефтей и остаточных нефтепродуктов не обязательно приводит к улучшению их реологических свойств. Существенный положительный эффект термообработки наблюдается лишь при условии некоторого оптимального соотношения температуры обработки и температуры последующей эксплуатации. Более того, при сравнительно небольших отклонениях от оптимальных условий, термообработка может приводить к резкому ухудшению параметров текучести жидких сред, вплоть до полного их застывания. Практика применения различных методов обработки нефтяных систем показывает, что достигаемые эффекты более или менее быстро сглаживаются с течением времени [13,14]. Наши измерения позволяют утверждать, что описанные выше отрицательные эффекты термообработки сохраняются по крайней мере на протяжении рабочего дня (до 6-7 часов). Вопрос о более длительной устойчивости этих эффектов требует проведения дополнительных исследований.

Полученные результаты уже сами по себе имеют непосредственное прикладное значение. Один из самых очевидных примеров относится к процессам хранения и транспорта в условиях суточных перепадов температур. На большой части территории России в весенне-летний период под воздействием солнечной радиации жидкие нефтяные среды могут прогреваться до 36-38^{0}С (особенно при использовании емкостей и трубопроводов небольших размеров). Ночные же температуры часто не превышают 10-14^{0}С, что обуславливает возможность экстремального ухудшения текучести жидкостей при проведении работ в ночной и утренний периоды. Другой пример относится к применению некоторых методик лабораторного анализа нефтей, когда для «стабилизации» свойств исследуемых образцов перед проведением измерений, рекомендуется проводить их прогрев [15], причем температура подобной термообработки зачастую не нормируется. Наши результаты показывают, что можно ожидать резкого изменения результатов лабораторного анализа при нарушении температуры прогрева всего на несколько градусов (особенно, если подобный прогрев осуществляется не выше чем до 45-50^{0}С).

При теоретическом рассмотрении обнаруженных эффектов был сделан вывод, что наблюдаемые поведение реологических параметров определяется особенностями диаграмм фазового состояния исследуемых жидких сред. Следует отметить, что для природных нефтей фазовые диаграммы достаточно хорошо изучены лишь в области высоких давлений/температур. Анализ литературы показал, что при небольших температурах экстремумы реологических параметров (вязкости) в жидкостях на органической основе действительно могут наблюдаться вблизи линии расслоения фаз, в области дисперсного состояния среды. При этом природа дисперсных частиц скорее всего не играет определяющей роли. Так, в работе [16], наблюдался максимум вязкости в диапазоне 20-40^{0}С, связанный с преобразованием структуры ***мицеллярного раствора*** полимерного ПАВ. Аналогичные температурные максимумы вязкости наблюдали в ***микроэмульсиях***, где их появление связывали с формированием перколяционной сетки микрокапель [17]. Имеются сведения, что резкий рост вязкости в окрестности расслоения фаз может наблюдаться и в стабилизированных ***суспензиях*** твердых коллоидных частиц. Для таких многокомпонентных систем как природные нефти и остаточные нефтепродукты первичное модельное объяснение наблюдаемых температурных эффектов

может быть дано при условном выделении нескольких «основных» компонент, играющих определяющую роль в формировании коллоидной структуры. Из имеющихся в литературе сведений [13,14,18] и из наших предыдущих исследований [3-6] следует, что подобными основными компонентами являются асфальтены, смолы и парафины. При этом рост вязкости как гудрона, так и нефти после термообработки при 20-38^{0}С связан, вероятнее всего, с процессами ассоциации в суспензиях асфальтенов, стерически стабилизированных смолами [8]. Смоло-асфальтеновые компоненты, в свою очередь, влияют на стабильность суспензии микрокристаллов парафинов, изменения структуры которой могут приводить к резкому снижению вязкости нефти после термообработки при 42-45^{0}С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тугунов П.И. Нестационарные режимы перекачки нефтей и нефтепродуктов. М., Недра, 1984, с.14.

2. Анисимов И.Г., Бадыштова К.М., Бнатов С.А. и др. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под. ред. Школьникова В.М.. Изд. 2-е перераб. и доп. М., Изд. центр «Техинформ», 1999. – 596 с.

3. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. – ХТТМ, 1999, № 6, с.32-34.

4. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. – ХТТМ, 2001, № 1, с.29-31.

5. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. - Наука и технология углеводородов, 2000, № 1, с.52-56.

6. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. - Наука и технология углеводородов, 2000, № 2, с.54-58.

7. Физическая энциклопедия. Т.1 / Гл. ред. А.М.Прохоров. М., Сов. Энциклопедия, 1998. с.373-374.

8. Wong G.K., Yen T.F. -. J. Petroleum Science and Engineering, 2000, V.28, p.55–64.

9. Shibata K., Kakiyama H., Sanada Y., Sohma J. - Fuel, 1978, V.57, p.651–653.

10. Martinez A.R., Ion D.C., De Sorsy G.J. - Special report for the XI World Petroleum Congress. London. 1983.

11. D'Arrigo G., Briganti G. - Physical Review E, 1998. V.58, No.1, p.713-723.

12. Majolino D., Venuto F., Micali N. - Physical Review A, 1990. V.42, p.7330-7339.

13. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М. Аномальные нефти. М., Недра, 1975. -168 с.

14. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М., Химия, 1998. - 448с.

15. Девликамов В.В., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. М., Недра, 1970. - 159 с.

16. D'Arrigo G., Briganti G. Physical Review E, 1998. V.58, No.1, p.713-723.

17. Majolino D., Venuto F., Micali N. Physical Review A, 1990. V.42, p.7330-7339.

18. Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М., Наука, 1979. - 269с.

РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

Таблица 1

$T_{обр}$, ^0C	Гудрон		Нефть	
	E_σ, ккал/моль	E_η, ккал/моль	E_σ, ккал/моль	E_η, ккал/моль
20	8,5	4,2	18,1	15,7
36	19,5	5,0	36,4	42,6
45	18,5	5,2	0,1	10,0
55	17,6	8,0	0,6	9,6
65	-	-	6,1	9,7

Рис. 1. Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для раствора гудрона.

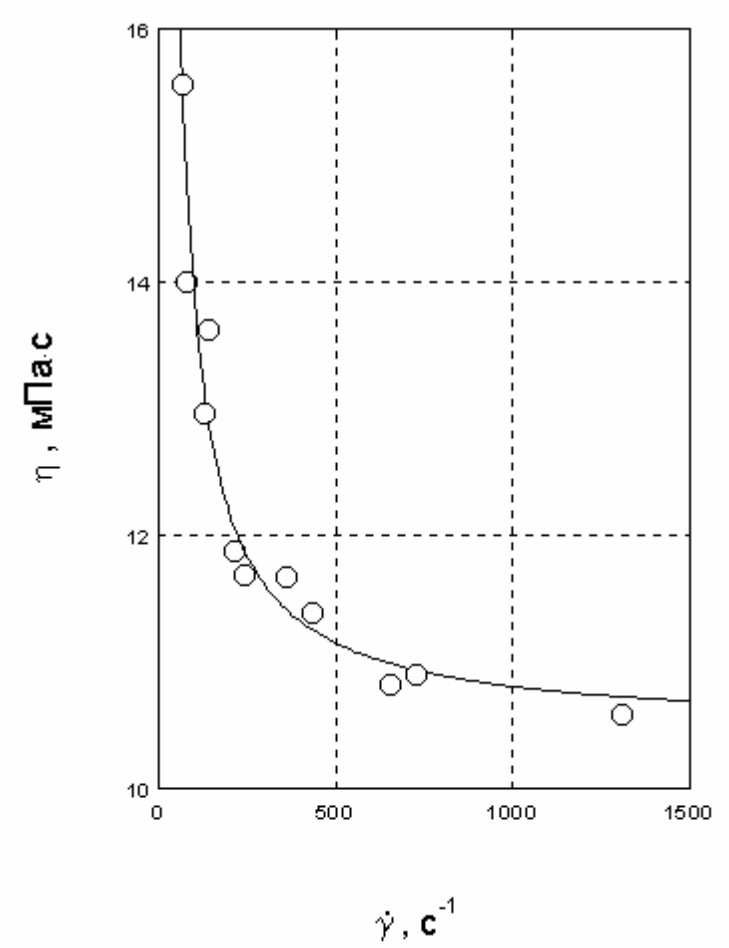

Рис. 2. Влияние температуры измерений $T_{ИЗМ}$ на предельное динамическое напряжение сдвига σ_0 (кривые 1,2) и пластическую вязкость η_P (кривые 1*,2*) для раствора гудрона, хранившегося при 20^0С (кривые 1,1*) и подвергнутого термообработке при 36^0С (кривые 2,2*).

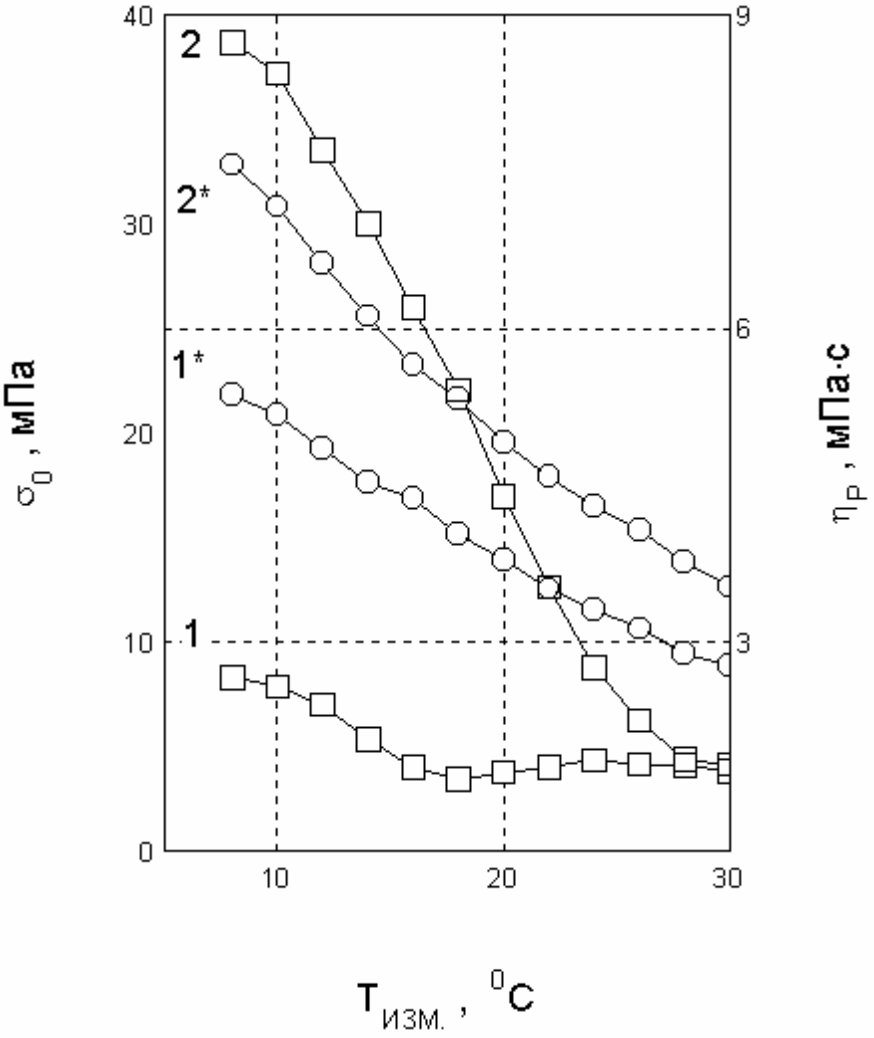

Рис. 3. Влияние температуры обработки раствора гудрона $T_{обр}$ на предельное динамическое напряжение сдвига σ_0 (кривые 1,2) и пластическую вязкость η_P (кривые 1*,2*), измеренные при 30^0С (кривые 1,1*) и при 10^0С (кривые 2,2*).

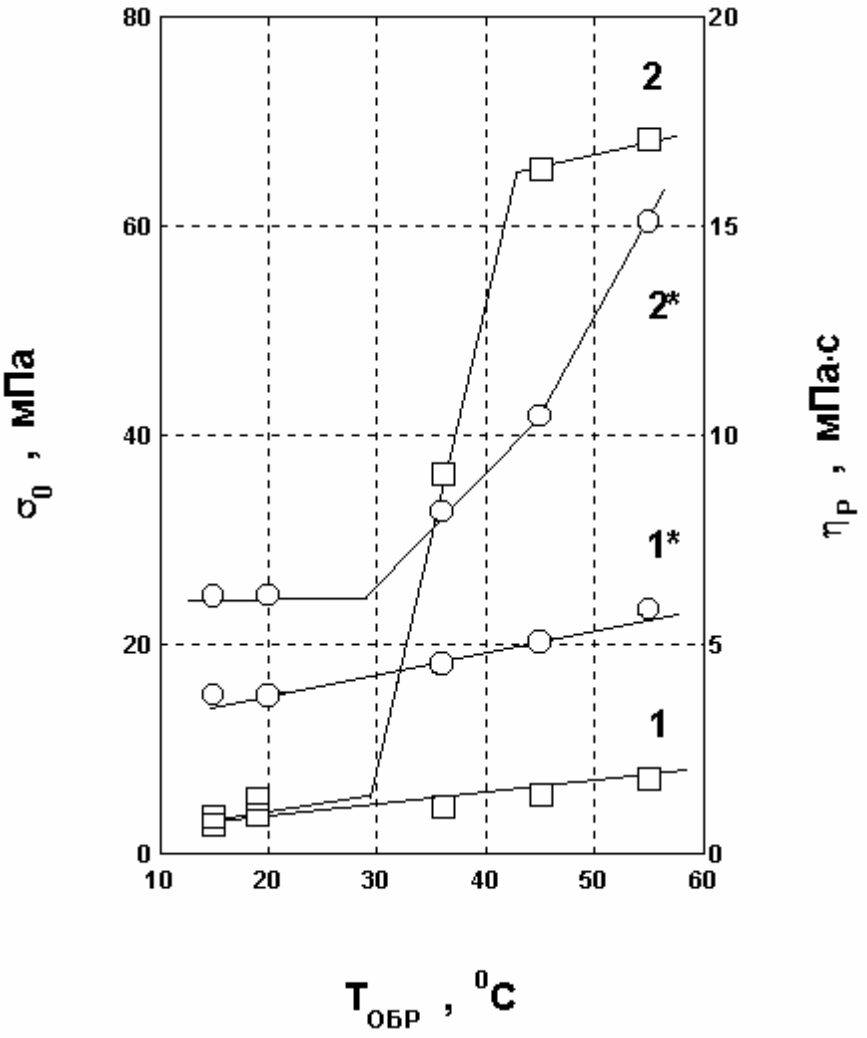

Рис. 4. Влияние температуры измерений $T_{ИЗМ}$ на предельное динамическое напряжение сдвига σ_0 (кривые 1,2) и пластическую вязкость η_P (кривые 1*,2*) для сырой нефти, хранившейся при 20^0С (кривые 1,1*) и подвергнутой термообработке при 36^0С (кривые 2,2*).

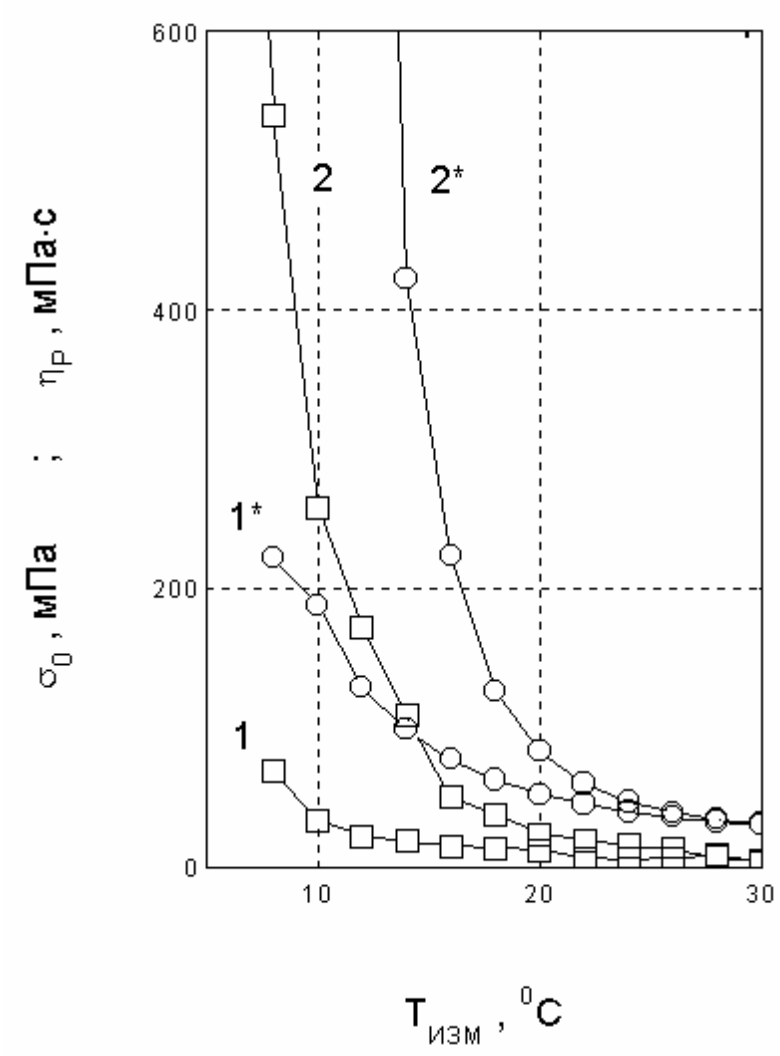
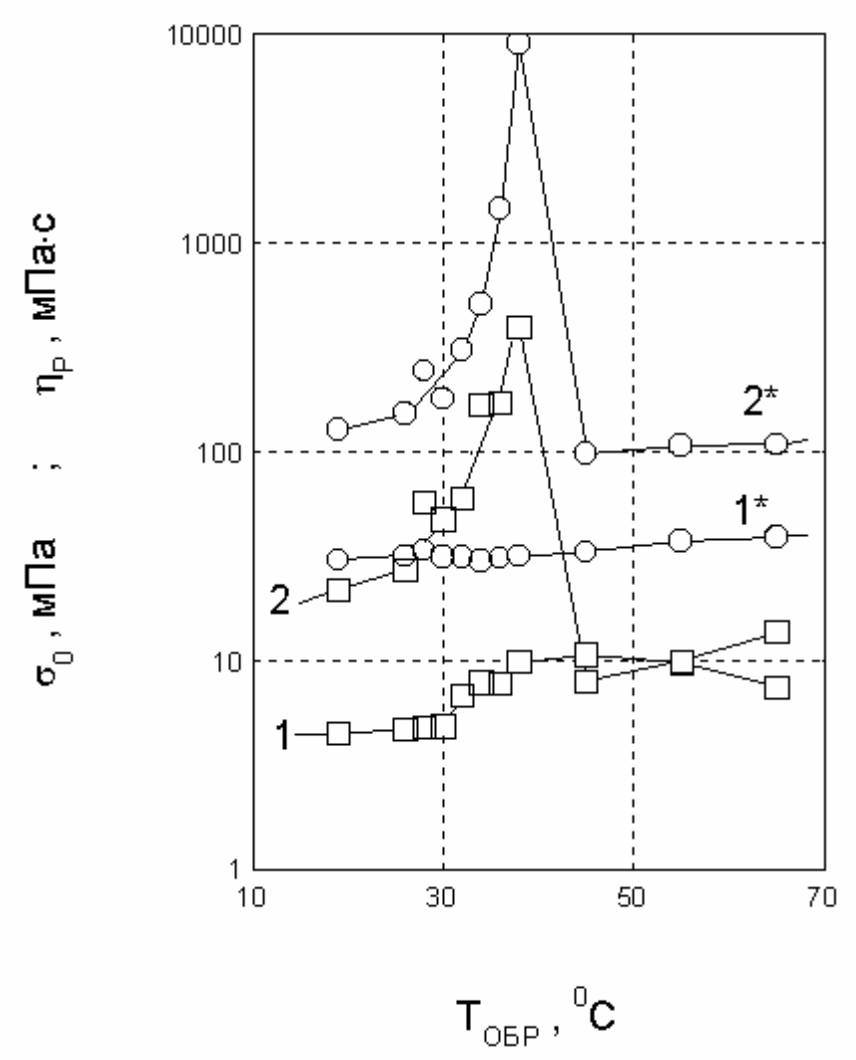
Рис. 5. Влияние температуры обработки сырой нефти $T_{обр}$ на предельное динамическое напряжение сдвига σ_0 (кривые 1,2) и пластическую вязкость η_P (кривые 1*,2*), измеренные при 30^0С (кривые 1,1*) и при 12^0С (кривые 2,2*).