

***Особенности вязкого течения жидких углеводородных сред
с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ***

Расширенное освоение месторождений высоковязких нефтей обуславливает необходимость более широкого исследования физико-химических процессов с участием высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Так, надежность работы трубопроводов при перекачке высокозастывающих нефтей в значительной степени определяется возможностью управления свойствами текучести этих жидких коллоидных систем, в дисперсионной фазе которых представлены преимущественно асфальтены. Необходимые для подобного управления сведения о механизмах структурообразования с участием молекул САВ и степени влияния образующихся структур на реологию жидкостей до сих пор недостаточно полны.

Цель настоящей работы - использование методов вискозиметрии для изучения особенностей ассоциации и диспергирования САВ в достаточно простых модельных жидких средах. Необходимо отметить, что в большинстве проводившихся ранее вискозиметрических исследований [1, 2, 3] детально изучали влияние вариаций концентрационного состава жидких сред, в то время как шаг изменения температуры (10°С и более) был слишком велик для выявления каких-либо термических особенностей вязкого течения.

С использованием стандартного термостатируемого вискозиметра Хопплера с катящимся шариком [4] было подробно исследовано влияние температуры на вязкость модельных жидкостей с различным содержанием САВ. Дисперсионной средой служил толуол (ч.д.а.), источником дисперсной фазы – гудрон западносибирской нефти (Новоуфимский НПЗ) с характеристиками, перечисленными в табл. 1. В процессе измерений было отмечено постоянное долговременное изменение характеристик смесей толуол-гудрон по мере их «старения» (на несколько процентов на протяжении

трех месяцев регистрации). Все обсуждаемые ниже результаты получены для «свежих» жидкостей - через два-три дня после момента смешения.

Таблица 1

Показатели	
Фракционный состав, °С	
T _{нк..}	342
1%	360
14%	800
85%	>800
Содержание асфальтенов, % (масс.)	10,9
Плотность при 20°С, кг/м ³	979
Условная вязкость при 80°С, сек	31,5
Температура застывания, °С	18

Измеренные температурные зависимости коэффициентов динамической вязкости показаны на рис. 1. Результаты для чистого толуола (1) находятся в хорошем соответствии с табличными данными (2) [5] и во всем исследованном интервале температур могут быть аппроксимированы единой экспоненциальной функцией (3) [см. ниже]. Для жидкостей, содержащих САВ, зависимости $\eta(T)$ (4-7) приобретают более сложный характер, что можно связать с особенностями структурообразования и ассоциации компонентов в дисперсной среде.

Выявление структурных особенностей обычно осуществляют с помощью модельных экспоненциальных аппроксимаций температурных зависимостей вязкости жидкостей [6, 7]:

$$\eta = A \exp(U/kT)$$

где множитель A считают примерно постоянным для данной жидкости, а U интерпретируют как энергию активации вязкого течения (энергию активации молекулярного скачка из одного оседлого положения в другое). Для однокомпонентных неассоциированных жидкостей величина U постоянна в широком

диапазоне температур, резкие изменения U при некоторых температурах в ассоциированных жидкостях и коллоидных растворах объясняют дополнительными затратами энергии на разрушение связей при структурном преобразовании в среде [8, 9]. Стандартный метод определения энергий активации состоит в построении измеренных температурных зависимостей в координатах $\ln\eta$ и $1/T$ и аппроксимации характерных участков графика прямыми линиями

$$\ln\eta = \ln A + U(1/kT)$$

Подобный способ определения U был применен к измеренным зависимостям $\eta(T)$. На рис. 2 приведены некоторые типичные температурные зависимости энергий активации. Как отмечалось, для чистого толуола (кривая 1) характерно постоянство $U=0,092$ эВ. По характеру изменений энергий активации жидких сред, содержащих САВ (кривые 2,3), исследованный диапазон температур можно разделить на три характерные области. В низкотемпературной области **I** (до 289-291 К) и высокотемпературной области **III** (выше 303-305 К) энергии активации сохраняют постоянство, что характерно для дисперсных сред с неизменной структурой, либо для сред с изменениями структуры, имеющими монотонный ("эволюционный") характер.

В переходной области **II** ($\approx 289-305$ К) для всех исследованных жидкостей с концентрациями гудрона, лежащими в широком диапазоне (30-300 г/л) обнаружены существенно немонотонные изменения энергии активации вязкого течения, указывающие на осуществление резких (типа "фазового перехода" (ФП)) преобразований структуры исследованных дисперсных сред. Полученные данные свидетельствуют о том, что подобные преобразования включают несколько последовательных этапов - чаще всего изменения $U(T)$ имели вид двойного максимума (кривая 2), хотя в ряде жидкостей структура максимумов не проявлялась и изменения $U(T)$ имели ступенчатый характер (кривая 3).

На рис.3 показано влияние концентрации гудрона на величину энергии активации вязкого течения при температурах 228 К и 320 К, соответствующих состояниям дисперсной структуры до и после осуществления ФП (области **I** и **II** на рис.2). Видно, что при малых концентрациях наблюдаются качественные различия характеристик низкотемпературного и высокотемпературного состояний. Так, при $T = 320$ К зависимость $U(C)$ проходит через локальный максимум при концентрациях гудрона $C=70-80$ г/л (т.е. концентрациях асфальтенов 7-9 г/л - см. табл. 1), что можно связать с быстрым возрастанием объема агрегатов частиц САВ, наблюдавшимся

другими авторами [3, 10] в этом диапазоне концентраций асфальтенов. С другой стороны, при $T = 280$ К зависимость $U(C)$ имеет спадающий характер. Причиной спада величины U может служить уменьшение толщины сольватных оболочек агрегатов САВ, состоящих в основном из молекул смолисто-масляных компонентов сравнительно невысокой молекулярной массы [1, 2, 3]. При более высоких концентрациях гудрона в обоих структурных состояниях (228 К и 320 К) наблюдается монотонное возрастание энергии активации, характерное для большинства дисперсных сред при значительном увеличении объема дисперсной фазы [6, 7].

Другой подход к изучению структурных особенностей дисперсных жидких сред - анализ закономерностей изменения их "удельных вязкостей" $\eta_{уд} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$, где η - вязкость среды, η_0 - вязкость используемого растворителя. Как известно [7], при отсутствии структурных изменений вязкость разбавленных суспензий должна линейно зависеть от объемной доли ϕ дисперсных частиц:

$$\eta_{уд} = \alpha \phi \quad (\text{формула Эйнштейна}),$$

где фактор формы $\alpha = 2,5$ для частиц сферической формы, $\alpha > 2,5$ для частиц вытянутой формы. Изменения фактора формы при некоторых температурах или концентрациях указывают на осуществление структурных преобразований.

Факторы формы α для изученных жидкостей были рассчитаны с использованием гладкой аппроксимации измеренных зависимостей $\eta_0(T)$ чистого толуола (кривая 3 на рис.1). На рис.4 показано влияние температуры на величину фактора формы для некоторых исследованных растворов гудрона. Приведенные данные подтверждают высказанное выше утверждение об относительной стабильности низкотемпературного состояния этих дисперсных сред - в области **I** (см. рис.2) фактор формы остается примерно постоянным несмотря на значительное изменение концентрации гудрона. Абсолютные же значения измеренных величин лежат в диапазоне $\alpha = 4,5-5,2$, что свидетельствует о существенной несферичности дисперсных частиц. Как видно из рисунка 4, для высокотемпературного состояния (область **III** на рис.2) особенности поведения фактора формы зависят от концентрации САВ - с увеличением температуры возможно как возрастание величины α (образование более вытянутых, "цепочечных" структур), так и относительное постоянство формы дисперсных частиц.

На рис.5 показано влияние концентрации гудрона на величину фактора формы α в низкотемпературном (228 К) и высокотемпературном (320 К) состояниях дисперсной структуры (ср. с данными рис. 3 для энергии активации вязкого течения). Видно, что в низкотемпературном состоянии величина фактора формы слабо зависит от концентрации, а для высокотемпературного состояния характерен локальный максимум величины α при концентрациях гудрона $C=70-80$ г/л, отождествленный выше (см. рис. 3) с возрастанием размеров агрегатов частиц САВ.

Наблюдавшиеся особенности вязкого течения можно связать с процессами ассоциации и диспергирования коллоидных структур САВ, содержащих асфальтеновые ядра и сольватные оболочки из смолистых и ароматических веществ. В частности, ФП при $T \approx 289-305$ К, характеристики которого мало чувствительны к концентрации растворителя, можно отождествить с изменением строения асфальтеновых ядер. Известные модели молекул асфальтенов [2, 3] предполагают, что их основной структурной единицей (блоком) является плоская гексагональная углеродоатомная сетка, подобная базисному монослою кристаллической решетки графита. В асфальтеновых ядрах ассоциатов САВ подобные блоки имеют тенденцию образовывать слоисто-столбчатые структуры [2], в которых строение пространственных атомарных скелетов близко к строению различных структурных модификаций углерода. Особенности подобных модификаций и условия структурных переходов между ними подвергаются в последнее время широкому экспериментальному и теоретическому изучению [11, 12]. Простейшие изменения относительных ориентаций базовых шестичленных колец - смещения типа поворота или сдвига. Как показано в [13], в агрегатах малых размеров (порядка размеров асфальтеновых ядер [2, 3]) ФП углеродных структур могут осуществляться и при комнатных температурах, значительно меньших соответствующих температур для макроскопических образцов.

Осуществление ФП в асфальтеновых ядрах может служить «спусковым» механизмом, определяющим дальнейшее поведение разнообразных характеристик дисперсной среды. В частности, при ФП меняется поверхностная энергия (поверхностное натяжение) асфальтеновых частиц, а, следовательно, изменяются толщины и состав их сольватных оболочек. В результате, меняется вероятность слипания этих частиц в более крупные агрегаты, что находит свое отражение в особенностях поведения энергии активации вязкого течения и удельной вязкости жидких сред, содержащих САВ. Одним из перспективных практических результатов

проведенных исследований является возможность создания методики прогнозирования реологического поведения природных нефтей по физико-химическим свойствам высокомолекулярных нефтяных остатков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М. *Аномальные нефти. М., Недра, 1975. -168 с.*
2. Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. *Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М., Наука, 1979. - 269с.*
3. Сафиева Р.З. *Физикохимия нефти. М., Химия, 1998. - 448с.*
4. *Измерения в промышленности. Справ. изд. Кн. 2. Пер с нем..Под ред. Профоса П. - М., Металлургия, 1980. с. 289.*
5. *Физические величины: Справочник / Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. - М., Энергоатомиздат, 1991., с. 372.*
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. *Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ., 3 изд., Л., 1982. - 401 с.*
7. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Реология полимеров, М., 1977.*
8. *Тагер А.А. и др.- В кн.: Успехи реологии полимеров. М., Химия, 1970, с.229.*
9. *Лихтеров С.Д. и др.- ХТТМ, 1978, № 6, с. 55-58.*
10. *Мир-Бабаев М.Ф. - ХТТМ, 1996, №6, с.43 - 46.*
11. *Marks N.A., McKenzie D.R. et. al. - Physical Review B, 1996, V.54, №14, p.9703-9714.*
12. *Ouseph P.J. - Physical Review B, 1996, V.53, №15, p.9610-9613.*
13. *Gamarnik M.Y. - Physical Review B, 1996, V.54, №3, p.2150-2156.*

Российский Государственный Университет нефти и газа им. И.М.Губкина

Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов динамической вязкости жидких сред толуол-гудрон. *Чистый толуол:* 1 - результаты измерений; 2 - табличные данные; 3 - экспоненциальная аппроксимация результатов. *Жидкости с концентрацией гудрона:* 4 - 33,02 г/л; 5 - 113,20 г/л; 6- 203,26 г/л; 7 - 281,54 г/л;

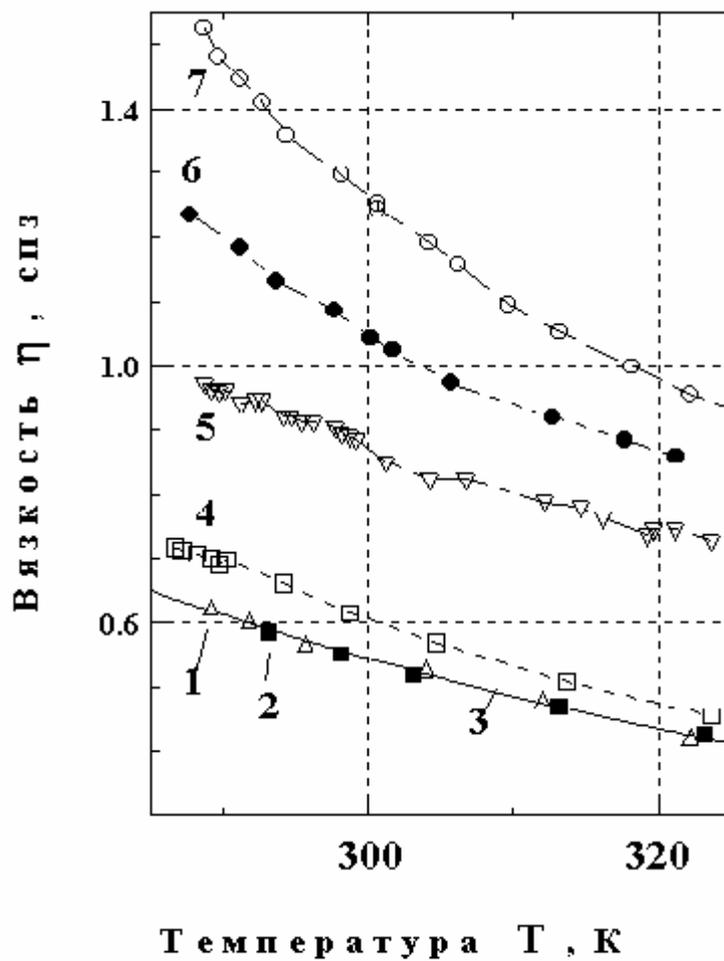


Рис. 2. Температурные зависимости энергии активации вязкого течения жидких сред толуол-гудрон. **1** - чистый толуол; **2** - концентрация гудрона 203,26 г/л; **3** - концентрация гудрона 33,02 г/л.

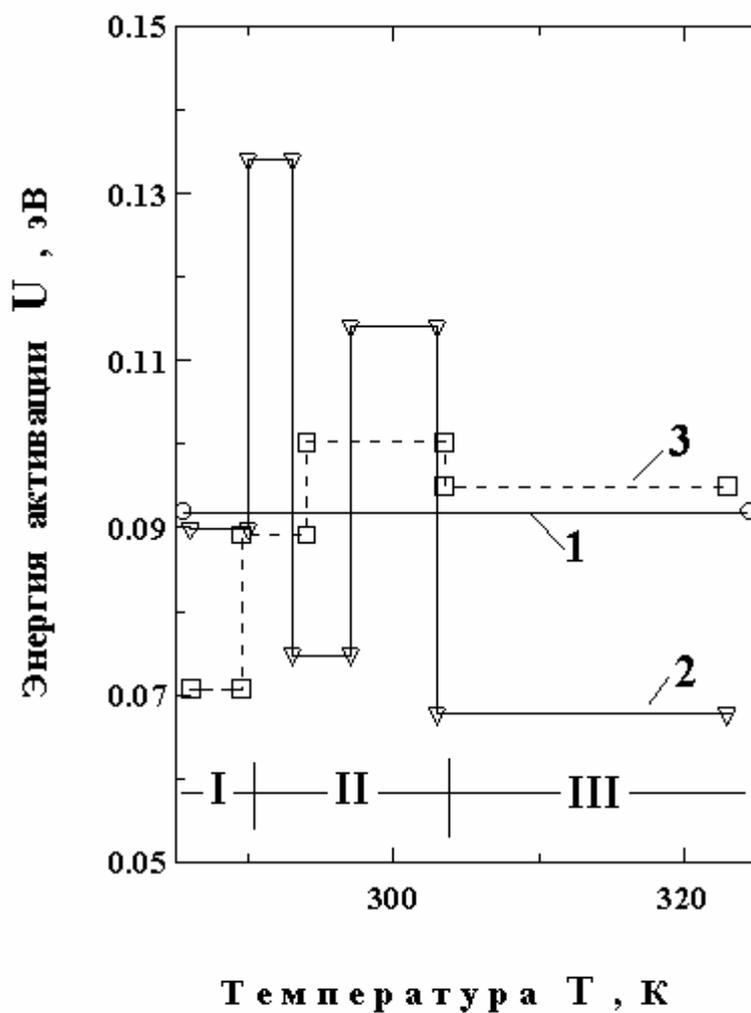


Рис.3. Влияние концентрации гудрона на энергию активации вязкого течения в различных температурных состояниях жидких сред толуол-гудрон.

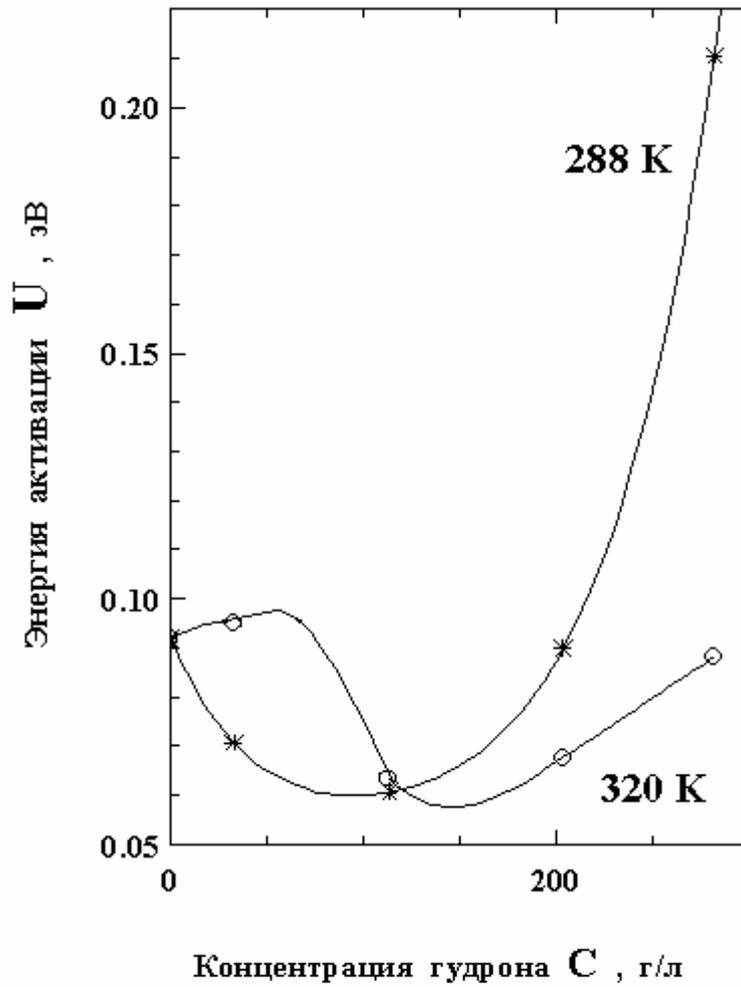


Рис. 4. Температурные зависимости фактора формы частиц дисперсной фазы в жидких средах с концентрацией гудрона: **1** - 113,2 г/л; **2** - 203,26 г/л; **3** - 281,54 г/л;

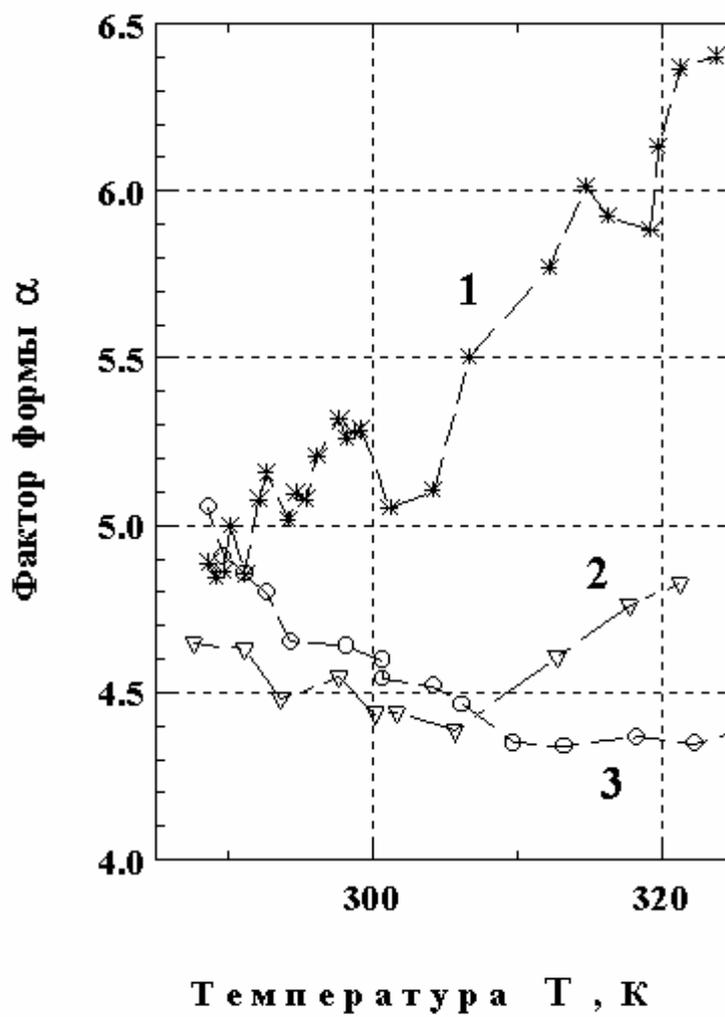


Рис. 5. Влияние концентрации гудрона на фактор формы частиц дисперсной фазы в различных температурных состояниях жидких сред толуол-гудрон.

