

О РЕОЛОГИИ НЕФТИ (ОБЗОР)

© 2016 г. А. Я. Малкин, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 15.10.2015 г.

Рассмотрены современные представления о реологии нефти и, в частности, тяжелых нефтей и водно-нефтяных эмульсий. Показано, что нефть в общем случае представляет собой вязко-пластичную среду, реологические свойства которой во многих случаях удовлетворительно описываются простой моделью Бингама. Стандартные показатели реологических свойств ограничиваются измерениями температур текучести и застывания, а также условными показателями, получаемыми при измерении вязкости в вискозиметрах истечения различных типов. Однако, как предел текучести, так и пластическая вязкость оказываются структурно-чувствительными, что приводит к зависимости реологических свойств нефти от предыстории деформирования и температуры, включая кинетику охлаждения, что характеризуется гистерезисной кривой при измерении вязкости. Кинетика изменения реологических свойств нефти зависит от содержания кристаллизирующихся парафинов и иных компонентов. Модификация реологических свойств осуществляется, в основном, введением в нее депрессантов, понижающих температуру застывания. Другой способ регулирования реологических свойств нефти – перевод ее в состояние водно-масляной эмульсии с использованием различных поверхностно-активных веществ. Обсуждена общая постановка задачи о транспорте нефти по трубопроводу с расчетом, основанным на знании реологических свойств нефти и кинетики переходных процессов структурирования. Последнее особенно важно при пусковых режимах работы трубопроводов.

Ключевые слова: нефть, реология, парафины, вязко-пластичная среда, уравнение Бингама, предел текучести, структурообразование, водно-нефтяная эмульсия, трубопроводный транспорт.

DOI: 10.7868/S0028242116040109

Понятие “нефть” охватывает огромное разнообразие объектов, различающихся по составу и, следовательно, реологическим свойствам. Это могут быть легко текущие жидкости и высоковязкие почти твердообразные субстанции. В зависимости от температуры консистенция нефти разных типов может изменяться относительно слабо или, входящие в нее компоненты могут претерпевать фазовые превращения и, жидкость становится практически твердой. В цикле “нагревание–охлаждение” поведение разных нефтей может быть тоже весьма различным. Все это в высшей степени затрудняет формулировку однозначных реологических характеристики нефти и, более того, очевидно, отсутствует единообразный тип реологического поведения рассматриваемых материалов.

Между тем, невероятно высокая техническая значимость нефти и нефтепродуктов в современном мире заставляют искать пути однозначной классификации и технологически воспроизводимой оценки этих материалов.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТИ

Характеристика нефти по ее плотности. Первичная классификация нефтей делит их на легкие (или традиционные), тяжелые, сверхтяжелые и битумы (к которым добавляют нефтеносные пески). Количественная мера этой градации – показатель плотности по API (*American Petroleum Institute*), который вычисляется по формуле [1]:

$$API = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5, \quad (1)$$

где плотность γ , входящая в эту формулу, измеряется при 60°F (15.6°C).

К легким нефтям относят продукты с API > 22.3. Тяжелые нефти характеризуются значениями 10 < API < 22.3; для сверхтяжелых API < 10 и эти значения соответствуют средам тяжелее воды. Для сравнения, традиционная нефть марки *Brent* имеет плотность в диапазоне 38–40° API.

Существенно, что значения плотности коррелируют с уровнем вязкости нефти, хотя какого-либо строго соответствия между этими показате-

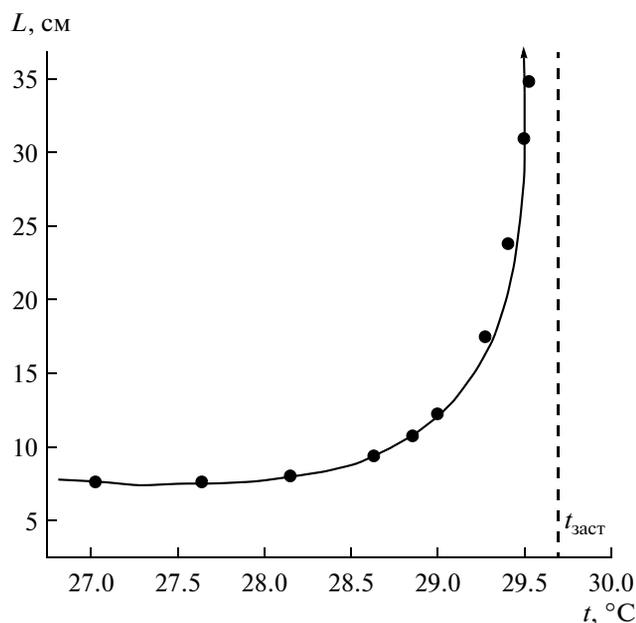


Рис. 1. Зависимость длины затекания от температуры при определении температуры застудневания, $t_{\text{заст}}$. По [3].

лями нет. Напомним, что вязкость воды составляет 10 сПа · с (1 сПз), в то время как вязкость легкой нефти может варьироваться в пределах от нескольких сПа · с до примерно 20 сПа · с, а выше этого предела лежит вязкость тяжелых нефтей, которая может достигать 1000 Па · с (зависит и от метода измерения вязкости). При еще больших значениях этого показателя можно уже говорить о твердообразном состоянии, характерном для битумов.

На протяжении 150-летней истории нефтедобычи и нефтепереработки были предложены и использованы на практике различные условные методы характеристики вязкости нефти и нефтепродуктов, которые в основном представляют собой измерения вязкости в вискозиметрах истечения с использованием капилляра фиксированных размеров.

Неполный перечень этих методов[1]: Second Saybolt Universal SSU; Kinematic Viscosity Centistokes; Kinematic viscosity ft/sec; Saybolt Furol SSF; Redwood 1. Stabdard; Redwood 2. Admiralty; Engler; Barbay; Parlim Cups; Ford Cups; Mac Michael; Zahn Cups; Dammier Cups; Stormer Load; Pratt and Lambert и др.

В то же время сложилась определенная система стандартизованных методов измерений реологических свойств нефти. Эта система, как общее правило, основана на косвенных показателях реологических свойств, что не исключает необходимости поиска количественного описания реологи-

ческих свойств нефти, основанного на базовых физических принципах измерений.

В соответствии с этим настоящий обзор построен следующим образом.

В начале обсуждается существующая система количественных стандартизованных показателей реологических свойств нефти, а затем приводится возможная на данном этапе накопления знаний систематизация известных результатов исследования реологии нефтей.

Характеристика нефти по температуре текучести и застывания. Для технологии нефти существенное значение имеет область температур, в которых возможно осуществление транспортировки нефти и нефтепродуктов, что определяется ее реологическими свойствами. Соответствующие характеристики находят визуальным методом наблюдения за подвижностью образца, помещенного в пробирку [2]. Сущность методов заключается в предварительном нагревании образца испытуемого нефтепродукта с последующим охлаждением его с заданной скоростью до температуры, при которой образец остается неподвижным. Указанную температуру принимают за температуру застывания. Наиболее низкую температуру, при которой наблюдается смещение мениска в пробирке в условиях испытания, принимают за температуру текучести. В процессе испытаний температуру изменяют ступенями по 4 °C. Предлагаемые методы дают оценку границы застывания (переход от подвижности к неподвижности или наоборот) с точностью порядка 8 °C.

Более совершенный вариант методики определения температуры застывания был предложен в [3]. Метод основан на наблюдении за движением капли нефти в желобке, проделанном в пластинке, наклоненной под углом 30° к горизонту. Длина пробега скатывающейся капли зависит от температуры, которая также изменяется ступенями, но с шагом 0.5–1 °C. Температурная зависимость длины пробега определяется вязкостью образца. За температуру застывания принимают такую, при которой вязкость образца становится настолько большой, что струйка не выходит за длину желобка. Характерный результат измерений представлен на рис. 1.

Этот метод отличается существенными преимуществами по сравнению со стандартом. Ошибка при определении температуры застывания не превышает 1–2 °C и сочетается с высокой воспроизводимостью результатов измерений, а установка, в которой реализуется этот метод (названная Декар-022) позволяет проводить измерения одновременно на 16 образцах объемом 0.2 мл. Предложенный метод также оказался эффективным для оценки депрессантов, вводимых в нефть с целью снижения температуры ее застывания. По своему физическому смыслу этот метод

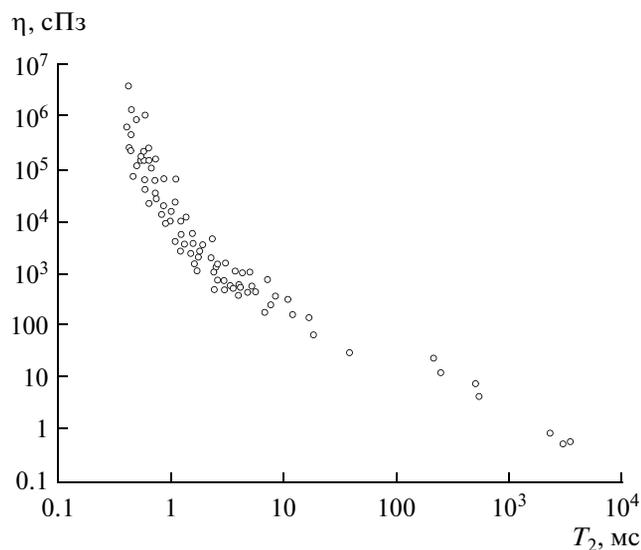


Рис. 2. Корреляция между временами релаксации T_2 сигнала ЯМР и измеренной вязкостью нефти (по [6]).

родственен измерениям эффективной вязкости как функции температуры при постоянной скорости сдвига, когда за температуру застывания принимается та, при которой вязкость возрастает до некоторого фиксированного значения, например, $700 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ [4].

Несколько неожиданным, но весьма эффективным оказался метод оценки вязкости нефти по времени затухания T_2 сигнала ЯМР [5, 6]. С увеличением вязкости время релаксации T_2 уменьшается, так что между этими величинами существует вполне надежная корреляция (рис. 2 по [6]). Верхняя граница чувствительности метода составляет $100 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Кристаллизация парафинов (а возможно, и иных компонентов нефти) — важнейший физико-химический процесс, определяющий изменение реологических свойств при понижении температуры. Кроме стандартизованных методов определения температуры застывания возможны самые разнообразные способы оценки температуры, при которой относительно легко текучая нефть переходит в гелеобразное состояние благодаря формированию трехмерной структуры закристаллизовавшихся агрегатов. Так, прямой метод нахождения температуры образования кристаллов перехода, называемой точкой появления осадка (The *cloud point of the crude oils, or the wax appearance temperature WAT*) — состоит в определении температуры, при которой возникает характерный крест в поляризованном свете, свидетельствующий о наличии кристаллитов в исследуемом образце. Реологический метод определения температуры перехода может быть также основан на измерении температурной зависимости модуля упругости G' , как это показано

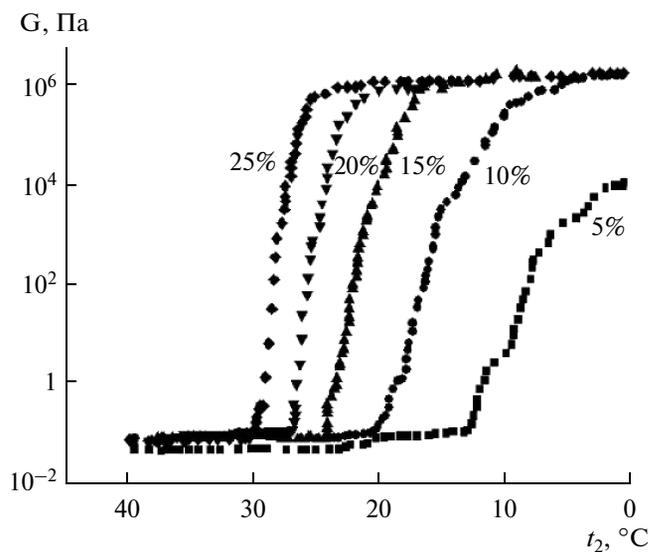


Рис. 3. Кинетика роста модуля упругости модельных смесей с дозированным содержанием кристаллизующихся парафинов (их концентрация указана у кривых). По экспериментальным данным [7].

на рис. 3, причем для возникновения гелеобразной структуры достаточно присутствия всего 1–4% кристаллической фазы [8]. Это свидетельствует о том, что возникшие кристаллы не диспергированы в объеме в виде отдельных частиц наполнителя, а образуют трехмерную структуру.

Понижение температуры, приводящее к образованию закристаллизованных структур, выражается в резком росте предела текучести, как меры

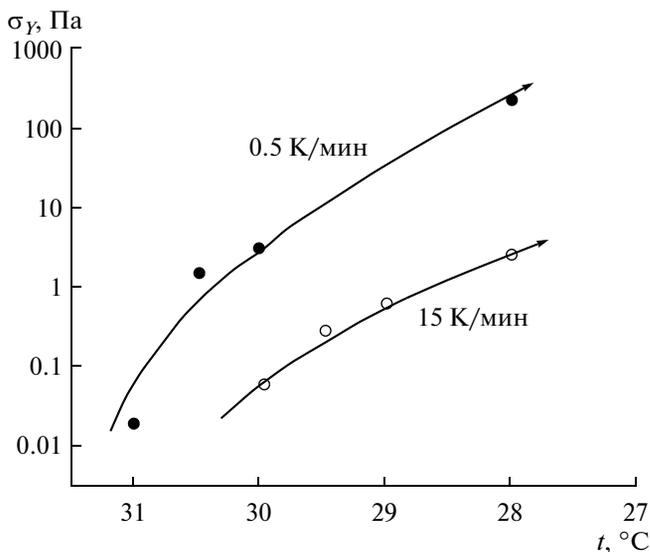


Рис. 4. Зависимость предела текучести от температуры, до которой охлаждалась нефть. Показано также влияние скорости охлаждения (по экспериментальным данным [7])

прочности этой структуры. Характерный пример роста предела текучести показан на рис. 4. Здесь также виден эффект влияния скорости охлаждения: при более медленной скорости понижения температуры предел текучести оказывается более высоким, что связано с более значительным ростом кристаллической фазы и возможностью образования пространственных структур.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

Реология природной нефти. Как видно из предыдущего раздела, посредством измерения реологических характеристик определяется условная температурная граница текучести нефти. Однако методики измерения реологических свойств нефти при более высоких температурах никак не стандартизованы, и можно полагать, что они в принципе не отличаются от способов измерения реологических свойств любых иных жидкостей. Однако каждая комплексная (многокомпонентная) среда имеет свои особенности проявления реологических свойств, которые характеризуются различными способами (моделями) и параметрами, и нефть в этом отношении отнюдь не является исключением. Поэтому результаты изучения реологических свойств нефти, основанные на физически обоснованных методах измерений, должны обсуждаться как отдельный раздел реологии.

Как общее правило принимается, что в нефти в определенном диапазоне температур возникает структура, характеризующая ее прочностью, мерой которой является предел текучести, σ_Y (см., например, рис. 4), т.е. в соответствии с традиционной реологической классификацией, нефть является вязко-пластичной средой.

Предел текучести обнаруживается даже в легких нефтях (с API от 25 до 37); это объясняют тем, что даже в таких нефтях может возникать структурная сетка, образованная кристаллами парафинов [9]. Действительно, как прямые микроскопические наблюдения, так и температурный гистерезис вязкости в области температур кристаллизации подтверждают существование таких структур в исследованных образцах. Результатом анализа способов измерения предела текучести нефти было требование использования реометра с достаточно большим зазором между неподвижной и вращающейся поверхностями. Только в этом случае получают корректные результаты, поскольку размер кристаллов может составлять десятки микрон и даже превышать 100 мкм.

Важным приемом значительного снижения вязкости тяжелой нефти является ее разбавление введением в нее определенной доли легкой нефти. Таким способом можно варьировать и вязкость и предел текучести смеси в широких пределах. Так, добавление даже 10% легкой нефти позволяет сни-

зить вязкость с 10 до 1.2 Па · с (при 25°C) [10]. Еще более значителен эффект, создаваемый добавлением 20% легкой нефти, что приводит к снижению вязкости до 0.375 Па · с [10]. Этот метод улучшения текучести нефти нашел широкое применение в реальной технологии транспорта тяжелой нефти. Существенно также, что введение указанного сравнительно небольшого количества легкой нефти приводит к исчезновению тиксотропии, наблюдаемой при варьировании скорости сдвига в процессе измерения вязкости тяжелой нефти.

В научной и научно-технической литературе приводится множество результатов измерений кривых течения нефти различного происхождения. Нет особого смысла цитировать здесь эти данные, поскольку все они не имеют абсолютного значения, а относятся к конкретным образцам нефти того или иного происхождения. Важно только отметить, что, хотя предлагались достаточно сложные способы “точной” аппроксимации экспериментальных данных, практически во всех случаях реальные установившиеся кривые течения обычно вполне удовлетворительно описываются уравнением Бингама:

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \sigma_Y + \mu_B(\dot{\gamma}), \quad (2)$$

где σ — напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига. σ_Y — предел текучести, μ_B — пластическая (“бингамовская”) вязкость. Очевидно, что эффективная вязкость η , определяемая как отношение напряжения к скорости сдвига, убывает с ростом скорости сдвига:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \mu_B + \frac{\sigma_Y}{\dot{\gamma}}, \quad (3)$$

т.е. нефть, как указывалось выше, является вязко-пластичной средой с эффективной вязкостью, убывающей с ростом скорости сдвига.

Две реологические константы — σ_Y и μ_B количественно характеризуют реологические свойства данной партии нефти. Обе они зависят от температуры, уменьшаясь с ее повышением. В то же время, как это будет более детально обсуждаться ниже, эти величины в действительности, не являются константами, а зависят от предыстории образца.

Уравнение ньютоновской жидкости вполне пригодно для области высоких температур, когда нефть представляет собой однородную вязкую жидкость. Для более низких температур уравнение Бингама (2), как правило, вполне достаточно для сравнения между собой различных партий нефти и гидродинамических расчетов течения нефти по трубопроводам (особенно с учетом эффекта структурирования нефти).

Детальное методическое исследование реологических свойств тяжелой нефти в широком диапазоне скоростей и напряжений сдвига, включая

переход через предел текучести, было предпринято в работе [11]. В зависимости от режима деформирования наблюдаемые реологические характеристики были различными, и в особенности это касалось области до предела текучести, что было ранее рассмотрено в обзоре [12]. При условиях деформирования, превышающих предел текучести, можно измерить вязкостные свойства, если только не возникает неоднозначность из-за появления неустойчивости в виде полос сдвига, отражающих существование бифуркаций (т.е. в данном случае – сосуществование различных структурных форм исследуемого материала). Возможно, одним из наиболее существенных результатов детального исследования области предела текучести был вывод о том, что решающим фактором является критическая деформация, а не какое-либо пороговое (статическое) напряжение. Хотя обычно полагают, что фактором, определяющим структурные превращения вблизи предела текучести нефти, являются напряжения и длительность их действия, еще раньше было показано, что, по крайней мере, в некоторых случаях роль критического фактора играют деформации. Поэтому параметром, определяющим переход через предел текучести, является пороговое значение деформации [13].

Однако при анализе реологических свойств нефти при пониженных температурах (а эта область представляет особый интерес при практическом использовании данных реологических испытаний) возникают значительные осложнения и проблемы трактовки экспериментальных данных.

Для понимания реологических свойств сырой нефти принципиально важно, каким образом изменяются ее реологические свойства в области температур, в которой происходит кристаллизация парафинистых фракций (*wax crystallization*), приводящая к резкому возрастанию вязкости вплоть до образования гелеподобной структуры (*gelation*), т.е. вязкопластичной среды с ярко выраженным пределом текучести. Как было сказано выше, одновременно также резко возрастает модуль упругости (рис. 3).

Известно, что на кинетику кристаллизации и образования геля влияет не только температура и термическая предыстория, но и скорость деформации [14, 15]. Естественно, что увеличение выдержки системы, содержащей парафинистые и иные кристаллизующиеся фракции, во времени приводит к возрастанию содержания кристаллической фазы, дальнейшему структурированию системы и, как следствие, к возрастанию жесткости геля [16]. Аналогичным образом величина предела текучести зависит от длительности выдержки образца в изотермических условиях. В

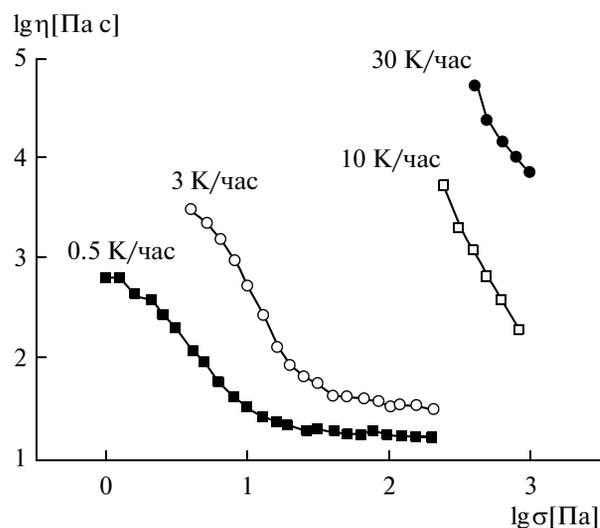


Рис. 5. Влияние скорости охлаждения на реологические свойства (при 238 К) – кристаллизация парафиновых компонентов в смазочном масле (по [19]).

этом случае до начала измерений происходит медленная кристаллизация в объеме [17].

Количественные исследования изотермического процесса гелеобразования (как следствие кристаллизации) были выполнены по изменению динамического модуля упругости [18]. За характерную точку золь-гель перехода – время желатинизации t_g , – принималось условно равенство модуля упругости и потерь, поскольку при дальнейшем процессе жесткость среды превалировала над ее вязкостью (при выбранной частоте измерений модуля). Эта величина сильно зависит от температуры, причем по-разному для нефти различного происхождения. Процесс желатинизации вначале происходил очень быстро, но затем затягивался на длительное время, так что равновесие вообще не достигалось за разумную длительность эксперимента. Таким образом, нефть при пониженных температурах представляет собой “живую” систему свойства которой изменяются во времени.

Влияние предыстории образцов нефти на ее реологические свойства было показано на рис. 4 и также наглядно иллюстрируется следующими экспериментальными данными. Яркий пример представлен на рис. 5, где показаны кривые течения композиции, содержащей парафины, от скорости охлаждения при варьировании последней в диапазоне от 0.5 до 30 К/ч.

Аналогичный по смыслу эффект показан на рис. 6 с той лишь разницей, что измерения проводились в условиях наложения постоянного напряжения сдвига.

Здесь также видно сильное влияние скорости охлаждения на кинетику нарастания вязкости. Однако точка образования кристаллов WAT (как фи-

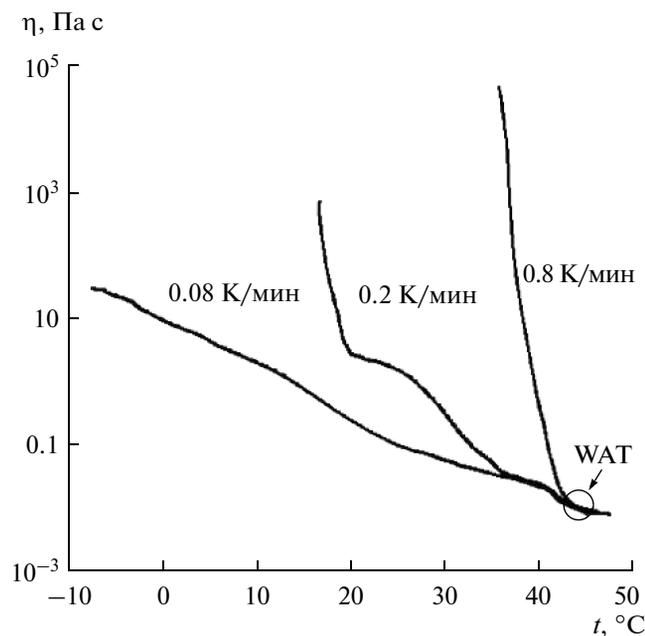


Рис. 6. Влияние скорости охлаждения (показана у кривых) при наложении постоянного напряжения сдвига на рост вязкости (по [20]).

зическая характеристика материала) остается неизменной, но температура желатинизации (как характеристика вязкости) зависит от скорости охлаждения [20].

Напряжение, действующее при охлаждении нефти, также в сильной степени влияет на кинетику кристаллизации, поскольку приложенные напряжения, с одной стороны, создают новые центры кристаллизации, а с другой стороны, разрушают образующиеся пространственные структуры, ответственные за желатинизацию. Влияние напряжения на кинетику нарастания динамического модуля представлено на рис. 7 для модельной смеси, содержащей 25% парафинов. И в этом случае точка образования кристаллов WAT остается неизменной, но температура желатинизации зависит от скорости деформирования [20].

С изменением структуры, а, следовательно, реологических свойств среды под влиянием либо температуры, либо деформирования связано явление тиксотропии (температурного или деформационного гистерезиса). Оно состоит в том, что зависимости эффективной вязкости от температуры или скорости сдвига, измеренные при возрастании или убывании одного из этих параметров, оказываются не идентичными. Схематично это явление показано на рис. 8.

Площадь гистерезисной кривой характеризует эффективность структурообразования в материале и влияние на него температуры или деформирования. Очевидно, что площадь гистерезисной кривой должна зависеть от скорости сканирования. Этот

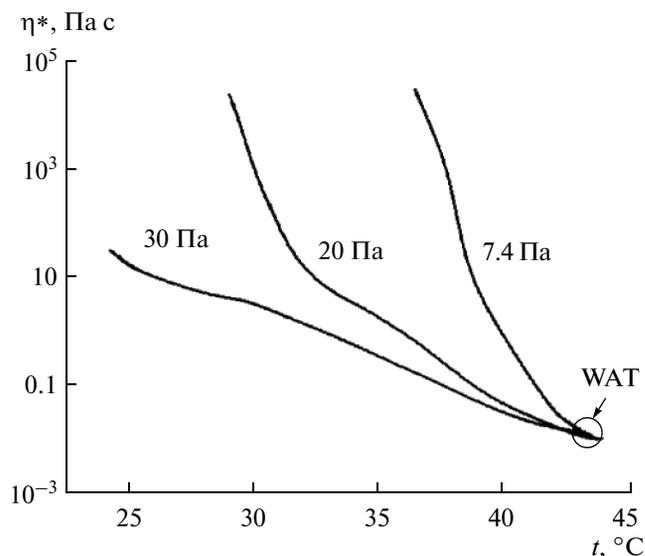


Рис. 7. Зависимость кинетики нарастания динамического модуля при желатинизации от наложенного напряжения сдвига (показаны у кривых) при постоянной скорости охлаждения 0.8 К/мин (по [20]).

эффект также должен учитываться при построении реологической модели поведения нефти.

Обычно для характеристики тиксотропных свойств нефти используют один обобщенный параметр — степень структурированности λ , который глобально характеризует вклад структурообразования в реологические свойства нефти.

Выбор кинетического уравнения для структурного параметра λ (связанного с кинетикой кристаллизации/разрушения кристаллов) важен при формулировке гидродинамических задач, связанных как со стационарным течением нефти, так и в особенности с переходными характеристиками (запуском трубопроводной линии).

В наиболее простом приближении скорости разрушения и восстановления структуры представляются кинетическими уравнениями первого порядка, но при этом необходимо включить в рассмотрение влияние деформирования на структурные превращения. Одним из рациональных представлений этого процесса такого типа может быть следующее уравнение [21]:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} + \bar{v} \nabla \lambda = a(1 - \lambda) - b\lambda \dot{\gamma}^n, \quad (4)$$

где константы a и b ответственны за скорость процессов восстановления/разрушения структуры, соответственно, фактор $\dot{\gamma}^n$ отражает влияние сдвигового деформирования на процесс разрушения структуры, а слагаемое $\bar{v} \nabla \lambda$ представляет вклад переноса со скоростью \bar{v} на пространственное

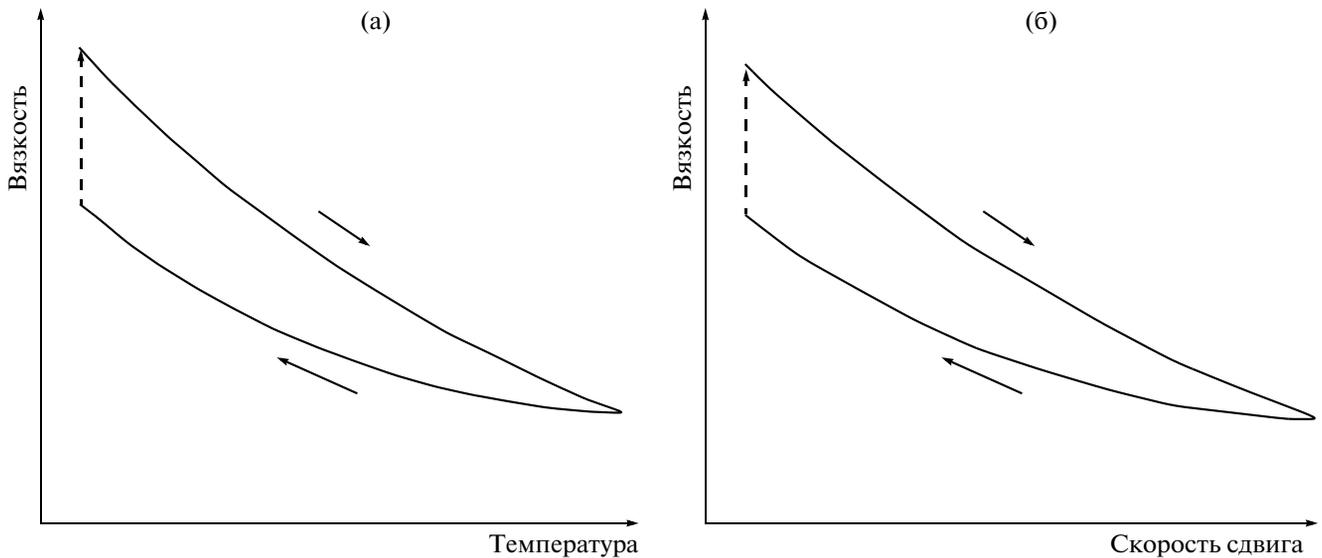


Рис. 8. Температурный (а) или изотермический деформационный (б) гистерезис при сканировании вязкости нефти по температуре или скорости сдвига (б).

движение элементов среды, характеризуемых величиной структурного параметра λ .

Величина параметра λ определяет значения обеих кинетических характеристик в уравнении (2), как предела текучести, так и пластической вязкости, и в этом смысле они не являются константами. Как обсуждалось выше, величина структурного параметра зависит от термической и механической предыстории среды, и в свою очередь очень сильно (на порядки величины!) влияет на реологические свойства продукта, измеренные на конечной стадии охлаждения. Представление о кинетическом характере предела текучести и необходимость введения кинетического уравнения в модели вязко-пластичных сред были последовательно рассмотрены в [22].

Стоит заметить, что хотя обычно термически-деформационные процессы структурирования в нефти предполагаются полностью обратимыми, и именно это дает основания рассматривать нефть как тиксотропную среду, иногда полагают, что полная обратимость структуры и реологических свойств отсутствует [23].

Как ни странно, известно очень немного прямых исследований, в которых бы сопоставлялся состав и реологические свойства тяжелой нефти. К числу немногочисленных исключений принадлежит публикация [24], в которой изучалось влияние содержания тяжелых компонентов (асфальтенов и смолистых веществ) на вязкость модельных растворов. В качестве основной реологической характеристики рассматривалась концентрационная зависимость вязкости растворов в области перехода от разбавленных к умерен-

но концентрированным растворам. При этом особое внимание уделялось положению точки кроссовера, C^* на концентрационных зависимостях вязкости, т.е. концентрации, при которой происходит переход от разбавленных к концентрированным растворам. Было показано, что основное влияние на вязкость оказывают асфальтены. При концентрации выше кроссовера они стремятся к агрегированию, что уже отмечалось ранее [25], создавая структуру в углеводородной среде. Смолы (в модельном эксперименте) “смягчают” влияние асфальтенов, способствуя их дезагрегации и стабилизируя систему в целом.

Реология эмульсий вода-нефть. Смеси вода-нефть в присутствии ПАВ используют в ряде технологий регулирования реологических свойств нефти.

Введение ПАВ в нефть, даже без образования многокомпонентной эмульсии, само по себе может быть эффективным способом влияния на реологические свойства среды. Это было продемонстрировано на примере модельной смеси, состоящей из минерального масла и высокомолекулярных парафинов (в диапазоне $C_{40}-C_{60}$), в которую добавляли различные ПАВ [26]. Как отмечалось выше, разбавление смеси маловязким минеральным маслом само по себе приводило к значительному снижению вязкости и предела текучести, т.е. способствовало улучшению транспортных характеристик нефти. Добавление ПАВ (в количестве 0.1%) приводило к значительному снижению вязкости и предела текучести, причем различные ПАВ были более эффективными в разных диапазонах температуры. В целом наибольшее влияние на снижение всех реологических параметров оказы-

вал SDS (додецилсульфат натрия), хотя в области низких температур предпочтение следует отдать катионному ПАВ СТАВ (гексадецилтриметиламмоний бромид).

Исследования реологических свойств смесей (эмульсий) легкой нефти с водой показали, что они ведут себя почти как ньютоновские жидкости. Однако в некоторых сортах нефти при содержании воды порядка 50% предел текучести достигает 0.2 Па при вязкости порядка 3 мПа·с (в 3 раза выше, чем воды, но практически совпадающей с вязкостью нефтяной фракции) [27]. В этом смысле создание эмульсий на основе легких нефтей не дает существенного технологического эффекта.

Более сложные и важные результаты были получены при исследовании реологии нефтяных эмульсий типа вода–в–масле в области температур, лежащих между температурами выделения кристаллизующихся фракций и температурой текучести, т.е. масляная компонента в эмульсии представляла собой гетерогенную систему [28]. Необычной реологической особенностью этих сред оказалось невыполнение стандартного “Правила Кокса-Мерца”, поскольку динамическая вязкость во всех случаях была значительно ниже сдвиговой вязкости. Что касается собственно реологических свойств, то для этих систем была характерна неустойчивость (обусловленная нестабильностью внутренней структуры среды), выражающаяся в немонотонной зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, что также отмечалось в публикациях [20, 29]. Для таких систем характерна неоднозначность стационарных кривых течения. Известно, что в таких ситуациях возникают автоколебания (см., например [30]) и/или появляются так называемые “полосы сдвига”, когда поток разделяется на области, различающиеся по составу и реологическим свойствам (см., например, в числе многочисленных публикаций, посвященных этому вопросу статьи [30–34]). Эффект разделения потока на отдельные полосы может быть особенно резко выражен при фазовом распаде потока на закристаллизовавшуюся и оставшуюся жидкой части, что приводит к отложениям высоковязкой компоненты на стенках трубопровода.

Возможность улучшения транспортных характеристик тяжелой нефти путем создания эмульсий типа масло–(нефть)–в–воде рассматривалась в работах [35–37]. Эмульсиям рассматриваемого типа также посвящен обзор [38]. Интересно заметить, что в качестве стабилизатора таких эмульсий, кроме обычных ПАВ, предлагалось также использовать твердые частицы [39].

Высококонцентрированные эмульсии являются вязкоупругими средами, обладающими также вязкопластическими свойствами, а именно, явно выраженным пределом текучести [40, 41]. Это в полной мере относится и к эмульсиям, образу-

ющимся в смесях нефти с водой, причем и в таких системах измерение предела текучести связано с определенными методическими трудностями [42].

ПРИМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕФТИ В ТРУБОПРОВОДНОМ ТРАНСПОРТЕ

Одним из основных технологических приложений результатов реологического анализа нефти является расчет характеристик трубопроводного транспорта. В особенности, это касается определения пускового давления при перекачке желатинизированной нефти после длительного перерыва в работе при пониженной температуре.

В наиболее простом подходе к расчету пусковых характеристик трубопровода, казалось бы, можно ориентироваться на оценку требуемого давления, исходя из величины предела текучести. Однако отмечалось [43], что представление о том, что для запуска трубопроводной линии необходимо создать напряжения, превосходящие предел текучести желатинизированной нефти, приводит к неоправданно завышенным значениям давления. Поэтому необходимо использование более точной модели вязко-пластического поведения материала, (например, бингамовского), нежели простая модель вязко-пластичной среды. В этом отношении весьма полная модель, вязкоупругой жидкости, обладающей пластичностью (т.е. пределом текучести) и в то же время проявляющая тиксотропные свойства, была предложена в [44]. В [43] была предложена некоторая модификация этой модели, что позволило успешно применить ее для описания реологических свойств тяжелой нефти.

В обсуждаемых моделях используются характерные времена релаксации и запаздывания, которые определяются через переменные вязкость и модуль упругости, а эти параметры, в свою очередь, зависят от структурного параметра λ . При этом принимается прямая связь между вязкостью и структурным параметром, выражаемая экспоненциальной функцией

$$\eta(\lambda) = \eta_{\infty} e^{\lambda}, \quad (5)$$

так что изменения λ можно вычислить по измененным значениям вязкости.

В итоге получается формула для стационарных (равновесных) значений вязкости как функция λ и напряжений, причем в полную модель вводится представление о вязко-пластическом поведении, описываемом моделью Гершли–Балкли, и не-ньютоновском поведении, представляемом степенной функцией. Дополнительно в базовую модель с помощью эмпирического параметра вводится зависимость модуля упругости от λ . Такая многопараметрическая модель достаточно хорошо описывает комплекс экспериментальных данных,

тем более, что в нее входит большое число “подгончных” коэффициентов. Особенностью этой модели, в отличие от моделей, рассматривающих λ как кинетический фактор, является исключение времени “старения” при описании реологии нефти, что, однако, возможно, не вполне корректно.

В наиболее общей постановке гидродинамической задачи (как стационарной, так и рассматриваемой переходные характеристики) следует основываться на определяющих динамических уравнениях. Для изотермических условий прокачки нефти они могут быть записаны в виде стандартного уравнения сохранения, а именно:

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \bar{v} \nabla \bar{v} \right) - \nabla p + \nabla \bar{\sigma}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \nabla(\rho \bar{v}) = 0, \quad (7)$$

где ρ – плотность, \bar{v} – вектор скорости, t – время, p – гидростатическое давление, $\bar{\sigma}$ – тензор девиатора напряжений.

Если не учитывать сжимаемость среды, то второе уравнение (уравнение сохранения массы) будет иметь вид: $\nabla \bar{v} = 0$. Если учесть сжимаемость нефти (которая все же имеет место, хотя она и не велика), то уравнение сохранения массы следующее:

$$c \left(\frac{\partial p}{\partial t} + \bar{v} \nabla p \right) + \nabla \bar{v} = 0, \quad (8)$$

где $c = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)$ – коэффициент изотермической сжимаемости.

Эта система уравнений относится как к установившемуся режиму течения, так и к динамическим условиям запуска.

Реологические свойства среды, представляющиеся в виде зависимости напряжения от скорости деформации, замыкают эту систему уравнений.

При практическом применении записанных уравнений необходимо корректно записать эту зависимость на основании данных лабораторных исследований реологических свойств конкретной марки нефти.

Записанные уравнения легко обобщаются на случай неизотермического течения, что требует учета температурных зависимостей плотности и реологических параметров среды.

Поскольку причина вязко-пластичности нефти состоит в кристаллизации парафинов и этот процесс развивается во времени, существенным элементом новейших расчетных моделей, анализирующих стартовые условия запуска, был учет тиксотропии системы и временной зависимость предела текучести [45–47].

Как уже говорилось, реологические свойства нефти зависят от температуры и от структурного параметра λ , который может изменяться во времени (см. кинетическое уравнение (4)). Тогда в наиболее простом приближении гидродинамическое уравнение течения по цилиндрической трубе можно записать следующим образом [48]:

$$\frac{dp}{dz} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} \left[\eta(T, \lambda; \dot{\gamma}) \frac{\partial v}{\partial r} \right], \quad (9)$$

где функция $\eta(T, \lambda; \dot{\gamma})$ представляет реологические свойства нефти, которые зависят не только от температуры T и скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (последнее включает и существование предела текучести), но и от структурного параметра λ , определяемого тем или иным кинетическим уравнением.

Сформулированная постановка гидродинамической задачи вполне очевидна. Однако для успешного решения этой задачи (с учетом конкретных граничных условий) необходимо применить численные методы, что в настоящее время не представляет принципиальных трудностей.

Теоретические исследования [49–52] показали, что вязко-пластичность, и в частности, величина предела текучести, в особенно сильной степени сказываются на пусковых характеристиках трубопроводов, как при первичном пуске, так и при повторных запусках после остановки перекачки нефти. Особенно этот фактор важен для области температур, лежащих ниже температуры фазового перехода кристаллизующихся фракций нефти, когда во времени изменяется структурный параметр λ .

В таких случаях оказываются существенными не только собственно реологические свойства нефти, но и геометрический фактор, как-то, например, диаметр трубопровода [53]. Именно поэтому принципиально важен анализ решения гидродинамической задачи для течения такой своеобразной жидкости как нефть в каналах при строгой постановке с учетом комплекса ее специфических реологических свойств.

В качестве иллюстрации на рис. 9 приведены результаты расчета развития давления вдоль трубы при пусковом режиме течения для различных моментов времени при двух значениях параметра $s = \mu_0/\mu_1$. Значения вязкости μ_0 и μ_1 отвечают состояниям среды при крайних значениях параметра λ в кинетическом уравнении (4): $\lambda = 0$ и $\lambda = 1$ соответственно, т.е. величина s характеризует предельно возможную степень структурированности нефти.

В цитируемой работе [52] также приводится показательный пример влияния кинетики структурных перестроек на развитие скорости течения в трубе (рис. 10).

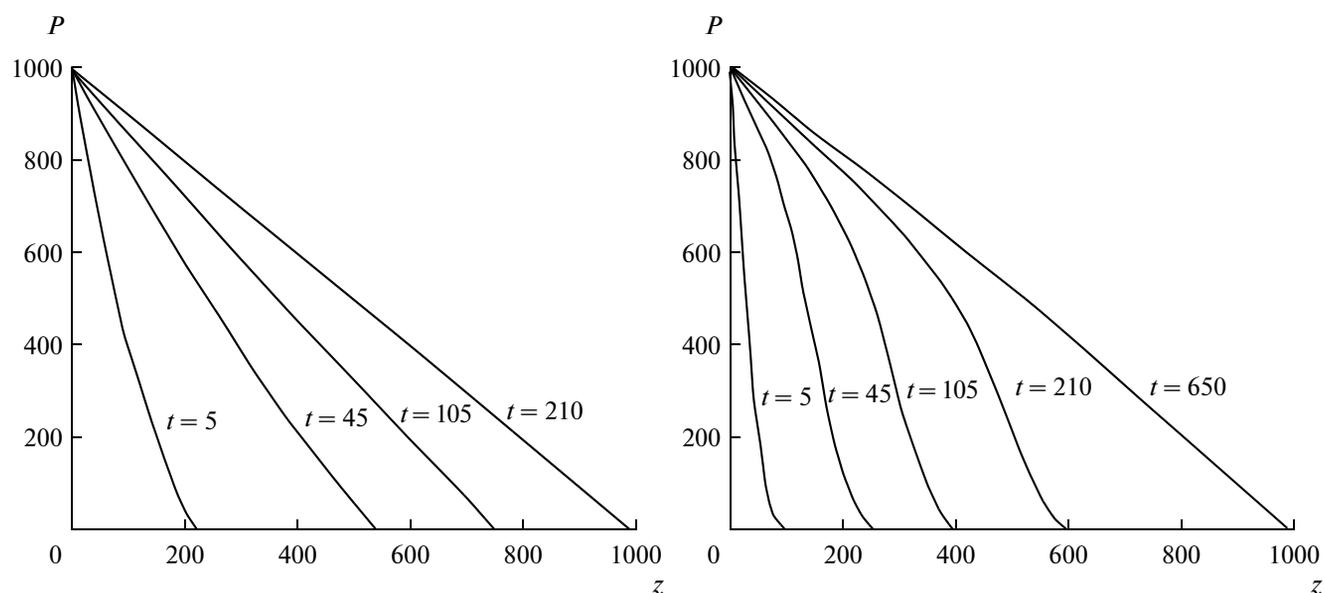


Рис. 9. Распределение давления вдоль трубы в разные моменты времени при двух значениях s : $s = 1$ – слева (структура отсутствует) и $s = 0.1$ – справа (имеет место сильное структурирование среды (по [52])).

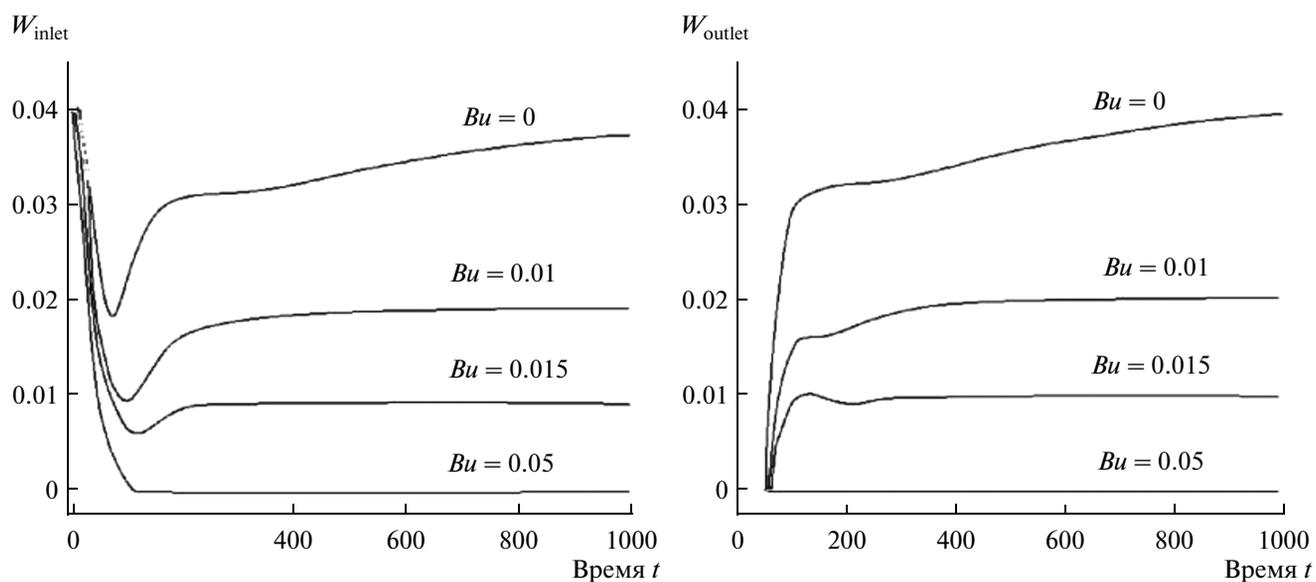


Рис. 10. Влияние структурного параметра a (кинетики восстановления структуры) на средние значения входной (слева) и выходной (справа) скорости течения по трубе (по [52]).

Здесь в качестве параметра, влияющего на положение кривых на рисунке, использована безразмерная величина

$$Bu = \frac{aR}{w_0}, \text{ где } w_0 = \frac{R^2 \Delta P}{\mu L}.$$

В этот критерий входят кинетическая константа восстановления структуры a , фигурирующая в

уравнении (4), R – радиус трубы, ΔP – перепад давления, L – длина трубы, μ – условное значение вязкости, по которому нормируются ее значения.

Как видно из представленных примеров, ожидается довольно сложная картина развития течения, зависящая от реологических свойств нефти. Конечно, без выполнения численных расчетов невозможно предсказать такой или иной характер развития течения в трубопроводе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что с точки зрения реологии нефть представляет собой вязко-пластичную тиксотропную среду с параметрами (пределом текучести и эффективной вязкостью), зависящими не только от температуры, но и от предыстории материала и скорости деформации. Физическая причина последнего — процесс медленной кристаллизации парафинистых фракций и иных соединений, содержащихся в природной нефти. При формулировке полной реологической модели нефти необходимо вводить кинетическое уравнение, описывающее эволюцию структурного параметра среды. Происходящие во времени структурные превращения создают методические трудности для однозначной характеристики свойств нефти. Учет кинетического фактора также необходим при решении гидродинамических задач, связанных с транспортом нефти, и в особенности, при расчете условий запуска трубопровода при низких температурах.

Реологические свойства нефти могут регулироваться различными способами — добавлением легкой нефти к тяжелой, использованием различных присадок (депрессантов), созданием водно-нефтяных эмульсий.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках Соглашение № 15-19-00072 от 06 мая 2015 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Conaway C.* The Petroleum Industry: A Nomenclature Guide, Tulsa, Pennwell Publ. Co. 1999.
2. ГОСТ 20287-91 “Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания”; ASTM D5853-95; ISO 3016.
3. *Николаев В.Ф., Егоров А.В., Васин М.А., Николаев И.В.* // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. С. 312.
4. *Jennings D.W., Weispfennig K.* // Energy & Fuels. 2005. № 19. P. 1376.
5. *Freedman R., Heaton N., Flaum M., Hirasaki G.J., Flaum C., Hurlimann M.* // SPI J. 2003 V. 8/ P. 317.
6. *Bryan J., Kantzas A., Bellehumeur C.* Viscosity predictions from low-field NMR measurements, Paper # 89070 // SPE Annual Tech. Conf. and Exhibition, San Antonio, Texas, USA. 2002. Sept.29=Oct. 02.
7. *Chen Sh., Øye G.,* // Annu. Tran. Nordic Rheol, Soc. 2006. V. 14. P. 324.
8. *Moussa K., Djabourov M., Volle J.-I.* // Fuel. 2004. V. 83. P. 1591.
9. *Japper-Jaafar A., Bhaskoro P.T., Sean L.L.I., Sariman M.Z., Nugroho H.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2015. V. 218. P. 71.
10. *Ghannam M.T., Hasan Sh.W., Abu-Jdayil B., Esmail N.* // J. Petroleum Sci and Engng. 2012. V. 81. P. 122.
11. *Tarcha B.A., Forte B.P.P., Soares E.J., Thompson R.L.* // Rheol. Acta. 2015. V. 54. P. 479.
12. *Coussot O.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2014. V. 211. P. 31.
13. *Hou L.* // Rheol. Acta. 2012. V. 51. P. 603.
14. *Rønningsen H.P.* // J. Petrol. Sci. Eng. 1992.V. 7. P. 177.
15. *Chang C., Boger D.V., Nguyen Q.D.* // SPE J. 2000. V. 5. P. 148.
16. *Wu C.H., Wang K.S., Shuler P.J., Tang Y., Creek J.L., Carlson R.M., Cheung S.* // AIChE J.2002. V. 48. P. 2107.
17. *Jia B., Zhang J.* // Industrial & Engng Chem. Res. 2012. V. 51. P. 10977.
18. *da Silva J.A.L., Coutinho J.A.P.* 2004. // Rheol. Acta. 2004. V. 43. P. 433.
19. *Webber R.M.* // J. Rheol. 1999.V. 43. P.911.
20. *Singh P., Fogler H.S., Nagarajan N.* // J. Rheol. 1999. V. 43. P. 1427.
21. *Sestak J., Charles M.E., Cawkwell M.G., Houska M.* // J. Pipelines. 1987. V. 6. P. 15.
22. *Denn M.M., Bonn D.* // Rheol. Acta. 2011. V. 50. P. 307.
23. *Dimitriou C.J., McKinley G.H., Venkatesan R.* // Energy & Fuels. 2011. V. 25. P. 3040.
24. *Pierre C., Barré L., Pina A., Moan M.* // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. 2004. V. 59, P. 489.
25. *Mohamed R.S., Ramos A.C.S.* // Energy & Fuels. 1999. V. 13. P. 323.
26. *Kumar R., Mohapatra S., Mandal A., Naiya T.K.* // J. Petroleum Sci. Res. 2014. V. 3. P. 90.
27. *Meriem-Benziane M., Zahloul H.* // Intern. J. Mech, Aerospace, Industrial and Mechatronics Engng, 2013. V. 7. P. 223.
28. *Broboana D., Balan C.* // U.P.B. Sci. Bull. Series B. 2007. V. 69. P. 35.
29. *Venkatesan R., Nagarajan N.R., Paso K., Yi Y.-B., Sastri A.M., Fogler H.S.* // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. P. 3587.
30. *Malkin A., Ilyin S., Roumyantseva T., Kulichikhin V.* // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 257.
31. *Ovarlez G., Rodts S., Chateau X., Coussot O.* // Rheol. Acta. 2009.V. 48. P. 831.
32. *Lerouge S., Berret J.-F.* // Adv. Polym. Sci. 2010. V. 230. P. 1.
33. *Garé ta-Sandoval J.P., Manero O., Bautista F., Puig J.E.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2012. V. 179–180. P. 43.
34. *Moorcroft R.L., Fielding S.M.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 086001
35. *Wyskouzil B.E., Kesslick M.A., Masliyah J.H.* // Canad. J. Chem. Engng, 1987. V. 65. P. 353.
36. *Zakin J.L., Pinaire R., Borgmeyer M.E.* // J. Fluid Engng. 1979. V. 101. P. 100.
37. *Nunez G., Briceno M., Mata C., Rivas H., Joseph D.* // J. Rheol. 1996. V. 40. P. 405.
38. *Sjöblom J., Aske N., Auflem I.H., Brabæk O., Havre T.E., Saether O., Vestvik A., Johnsen E.E., Kallevik H.* // Adv. Coll. Interface Sci. 2002. V. 100–102. P. 399.
39. *Sullivan A.P., Kilpatrick P.K.* // Ind. Engng Chem. Res. 2002. V. 41. P. 3389.

40. *Masalova I., Malkin A.Ya.* // Colloid J. 2008. V. 70. P. 362.
41. *Foudazi R., Qavi S., Masalova I., Malkin A.Ya* // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. V. 220. P. 78.
42. *Barbato C., Nogueira B., Khalil M., Fonseca R., Gonçalves M., Pinto J.C., Nele M.* // Energy & Fuels. 2014. V. 28. P. 1717.
43. *Van der Geest Ch., Guersoni V.C.B., Merino-Garcia D., Bannwart A.C.* // Rheol. Acta. 2015. V. 54. P. 545.
44. *de Souza-Mendes P.R., Thompson R.L.* // Rheol. Acta. 2013. V. 52. P. 673.
45. *Rønningsen H.P.* // J. Petroleum Sci. Engng. 1992. V. 7. P. 177.
46. *Davidson M.R., Nguyen Q.D., Chang C., Rønningsen H.P.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2004. V. 123. P. 269.
47. *Wachs A., Vinay G., Frigaard I.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2009. V. 159. P. 81.
48. *Malkin A.Ya.* // Polymer Engng. Sci. 1980. V. 20. P. 1035.
49. *Vinay G., Wachs A., Agassant J.-F.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2005. V. 128. P. 144.
50. *Vinay G., Wachs A., Agassant J.-F.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2006. V. 136. P. 93.
51. *Vinay G., Wachs A., I. Frigaard I.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2007. V. 143. P. 141.
52. *Ahmadpour A., Sadeghy K., Maddah-Sadatiah S.-R.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2014. V. 205. P. 16.
53. *Fossen M., Øyangen T., Velle O.J.* // Energy & Fuels. 2013. V. 27. P. 3685.