

УДК 532.135+665.61

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЫРОЙ НЕФТИ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И МОРСКОЙ ВОДЫ

© 2017 г. М. Mekkaoui, М. Belhadri, L. Hammadi\*, N. E. Boudjenane

*Laboratoire de rhéologie transport et traitement des fluides complexe, Université des  
Sciences et de la Technologie d'Oran "Mohamed Boudiaf", Oran, Algérie*

*\*E-mail: larbi.hammadi@univ-usto.dz; hammadi7280@yahoo.fr*

Поступила в редакцию 12.01.2017 г.

Исследовано влияние температуры и присутствия морской воды на реологические свойства четырех образцов сырой нефти, полученных из месторождений в Сахаре (Алжир). Для описания зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига в диапазоне температур от 20 до 100°C использована модель ньютоновской жидкости. По мере повышения температуры вязкость сырой нефти снижается. Температурная зависимость динамической вязкости описывается уравнением Walther. Для эмульсий нефти при содержании морской воды от 30 до 70% зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига описывается уравнением Хершеля–Балкли. Увеличение содержания морской воды приводит не только к возрастанию предела текучести и индекса консистентности сырой нефти, но и к снижению индекса текучести эмульсий.

**Ключевые слова:** предел текучести, эмульсии сырой нефти, температура, вязкость, морская вода.

**DOI:** 10.7868/S0028242117050124

Исследование реологических свойств сырой нефти и ее смесей с водой представляет значительный интерес для технологии нефтедобычи, поскольку позволяет оптимизировать технологические параметры при проектировании трубопроводной системы и перекачке нефти. Таким образом, особенно важно понимание гидродинамических особенностей течения сырой нефти и ее эмульсий с водой. В работе Zhang et al. [1] показано, что желатирование сырой нефти вызывает катастрофические последствия при перекачке сырой нефти на большие расстояния. Образование геля не обязательно происходит при нормальных условиях. Реологические свойства сырой нефти и ее смесей с водой зависят от ряда факторов, таких как происхождение и химический состав нефти [2], значения pH и температуры среды [3–5], содержание воды [6] и поверхностно-активных веществ [7].

Реология сырой нефти и эмульсий на ее основе была предметом изучения во многих работах. Так, влияние температуры и присутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ) исследовали Mohammed et al. [8] на примере сырой нефти месторождения в Buchan. В этой работе показано, что межфазные слои становятся более жидкоподобными при температуре 45°C, причем вязкость возрастает при дальнейшем повышении температуры. Tabora et al. [9] исследовали роль наночастиц и нанокнопель жидкостей в качестве веществ, понижающих вязкость сырой нефти. Было пока-

зано, что увеличение концентрации наночастиц в смеси приводит к снижению вязкости на 90% по сравнению с нефтью, свободной от присутствия наночастиц. Было также найдено, что при избыточно больших концентрациях наночастиц их эффективность в отношении понижения вязкости уменьшается. Zhang et al. [10] провели измерения эффективной сдвиговой вязкости смесей нефть/вода при различном содержании воды. Было показано, что степени диспергирования капель эмульсии зависит от скорости сдвига, причем масляная фаза оказывает большее влияние на эффективную вязкость смеси, чем водная фаза, что приводит к большим значениям вязкости. Следовательно, присутствие несвязанной воды в большей степени влияет на эффективную вязкость, чем нефть, что в итоге приводит к понижению вязкости. С целью создания эмульсий, которые бы обеспечивали достижение требуемого уровня вязкости, А.В. Малкин с соавт. [11] исследовали морфологию и реологические свойства полученных ими эмульсий. Они показали, что использование ПАВ, характеризующихся гидрофильно-липофильным балансом, превышающим 15, приводит к образованию эмульсий с водой в виде непрерывной фазы. В соответствии с данными этих авторов, такие эмульсии обладают вязкопластичными свойствами, а в области высоких напряжений сдвига вязкость тяжелой нефти оказывается значительно пониженной по сравнению с вязкостью самой нефти. Сопоставление реоло-

**Таблица 1.** Характеристики образцов сырой нефти

Образец	Плотность, по API	Содержание серы, мас. %	Плотность, 15°C	Содержание асфальтенов, мас. %	Содержание, смол, мас. %	Точка застывания, °C
1	32.7	0.0792	0.76	0.52	6.44	-33
2	42.6	0.0802	0.78	0.55	6.46	-33
3	47.5	0.0819	0.80	0.58	6.48	-33
4	48.6	0.0829	0.83	0.60	6.50	-33

гических свойств тяжелой и легкой нефти и их смесей было выполнено С.О. Ильиным с соавт. [12]. При этом было показано, что легкая нефть является вязкоупругой неньютоновской жидкостью тогда, когда в ней содержатся парафины, а кристаллизация парафинов приводит к образованию вязко-пластичной среды с пределом текучести. Было также установлено, что при температурах, превышающих 28°C, легкая нефть становится ньютоновской жидкостью, в то время как тяжелая нефть демонстрирует ньютоновское поведение даже при -30°C, а вязкоупругие свойства проявляются при температурах ниже 0°C.

Основная задача настоящей работы – исследование реологических свойств сырой нефти, а также эмульсий, образованных ею в присутствии морской воды, в зависимости от температуры и содержания воды, имея в виду использование этих данных при проектировании трубопроводной системы при перекачке нефти.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

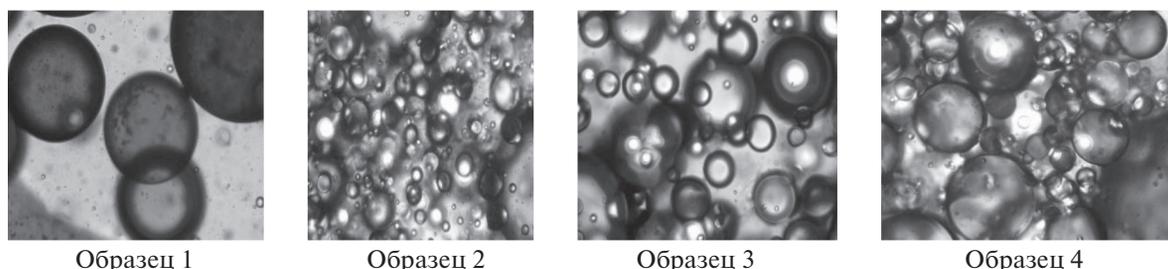
**Подготовка образцов.** Сырая нефть, использованная в настоящей работе, была получена из различных регионов нефтеносных областей Сахары в Алжире (образцы 1–4). Основные характеристики этих образцов представлены в табл. 1.

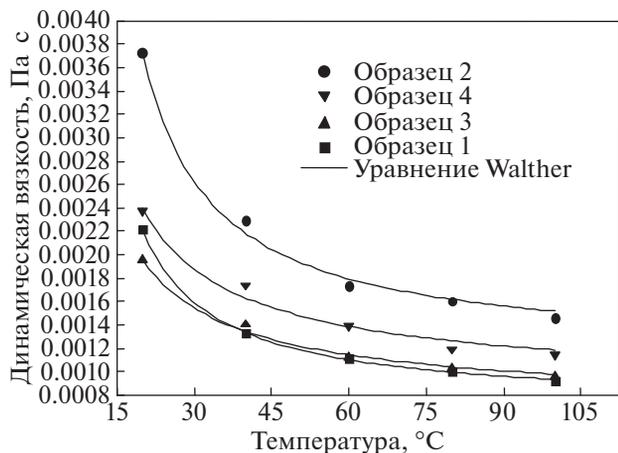
Эмульсии, исследованные в настоящей работе, представляли собой смеси морской воды и сырой нефти. Гомогенизацию осуществляли с помощью механического смешения в течение двух часов при комнатной температуре. На рис. 1 представлены микрофотографии эмульсий об-

разцов сырой нефти (1–4), содержащих 30% нефти и 70% морской воды.

**Экспериментальная установка.** Измерения реологических свойств выполняли на реометре RS600 фирмы Thermo-Fischer по методу контроля крутящего момента. Измерительная ячейка представляла собой пару “конус-плоскость” диаметром 60 мм с углом между образующей конуса и плоскостью 3 град и зазором 105 мкм. Для того, чтобы исключить изменения концентрации воды в исследуемом образце в ходе эксперимента, вокруг измерительной ячейки была сделана гидравлическая ловушка.

**Методы.** Влияние температуры на реологические свойства сырой нефти. Для того, чтобы устранить эффект памяти, образец после загрузки в измерительную ячейку выдерживали “в покое” в течение 300 с до начала измерений, что обеспечивало, по крайней мере частично, соблюдение постоянства исходной структуры [13]. Кривые течения получали в режиме ступенчатого повышения скорости сдвига от 0.01 до 200 с<sup>-1</sup>, осуществляемого в течение 300 с. Такой эксперимент выполняли при различных температурах в диапазоне от 20 до 100°C. Для измерений при каждой температуре готовили новый свежий образец, что позволяло избежать необратимых изменений свойств эмульсии. Для того чтобы оценить воспроизводимость экспериментальных результатов, в большинстве случаев повторяли измерения дважды. Поскольку полученные результаты были идентичными, ниже представляется единая экспериментальная кривая для каждого образца сырой нефти.

**Рис. 1.** Микрофотографии эмульсий нефтей 1–4, содержащих 70% морской воды и 30% нефти.



**Рис. 2.** Температурные зависимости динамической вязкости для четырех исследованных образцов сырой нефти. Проведенные кривые соответствуют аппроксимации экспериментальных данных с помощью уравнения (1).

*Влияние морской воды на реологические свойства сырой нефти.* В данном исследовании эксперименты проводили на образцах с постоянным содержанием морской воды – 30, 50 и 70% при температуре 25°C. Кривые течения получали в режиме ступенчатого повышения скорости сдвига в диапазоне от 0.01 до 200 с<sup>-1</sup> в течение 300 с.

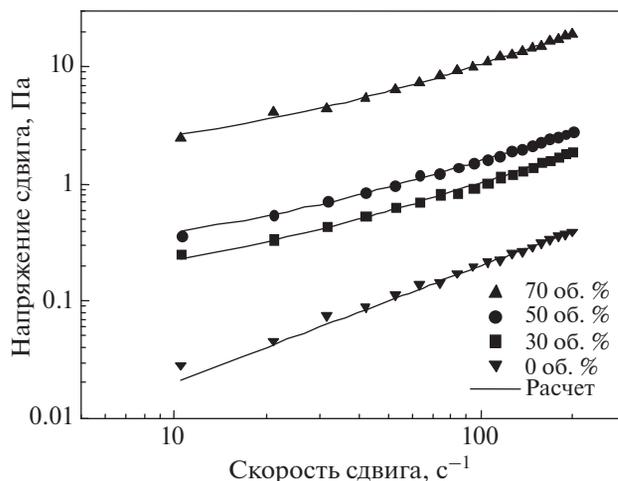
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Влияние температуры на реологические свойства сырой нефти.** Температурная зависимость динамической вязкости. Реологические свойства всех исследованных образцов при различных температурах описываются законом Ньютона. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 2. Как видно, динамическая вязкость уменьшается с ростом температуры в интервале от 20 до 100°C для всех образцов. Очевидным объяснением этого факта является ослабление взаимодействий между частицами дисперсий вследствие теплового движения. Температурная зависимость динамической вязкости может быть описана уравнением Walther [14]:

$$\mu = \mu_0 \exp \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^m \right], \quad (1)$$

где  $T_0$  – комнатная температура,  $\mu_0$  – динамическая вязкость при этой температуре (в Па·с), и  $m$  – константа, зависящая от природы исследуемого образца. Параметры уравнения Walther приведены в табл. 2.

**Влияние морской воды на реологические свойства сырой нефти.** Типичные кривые течения эмульсий нефть/вода. На рис. 3 представлены примеры зависимостей напряжений сдвига от скорости



**Рис. 3.** Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига эмульсий нефть/вода при различном содержании морской воды для образца 4 при 25°C. Кривые на рисунке соответствуют закону Ньютона (для чистой нефти) и уравнению (2).

сдвига для образца 4, содержащего 0, 30, 50 и 70% морской воды. Как видно из представленных данных, зависимость напряжения от скорости сдвига имеет типичный неньютоновский характер, который демонстрируют кривые течения выше предела текучести. Полученные экспериментальные данные для всех образцов могут быть удовлетворительно описаны классическим уравнением Хершеля–Балкли с коэффициентом регрессии равным 0.99,

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n, \quad (2)$$

где  $\tau_0$  – предел текучести (в Па),  $K$  – индекс консистенции (в Па·с<sup>n</sup>) и  $n$  – индекс текучести.

Параметры уравнения Хершеля–Балкли, полученные при аппроксимации экспериментальных данных для четырех образцов как функции содержания воды в эмульсиях, представлены на рис. 4 и 5. Как оказалось, предел текучести и индекс консистенции возрастают с увеличением содержания морской воды в эмульсиях, а индекс текучести при этом снижается.

*Вязкоупругие свойства эмульсий сырая нефть/морская вода.* Исследование вязкоупругих свойств представляет собой эффективный метод

**Таблица 2.** Параметры уравнения Walther для четырех исследованных образцов нефти

Образец	$\mu_0$ (Па·с)	$m$ (-)	$R^2$
1	0.00067	0.80	0.99
2	0.00011	0.8505	0.99
3	0.0006	0.5858	0.99
4	0.0007	0.5955	0.98

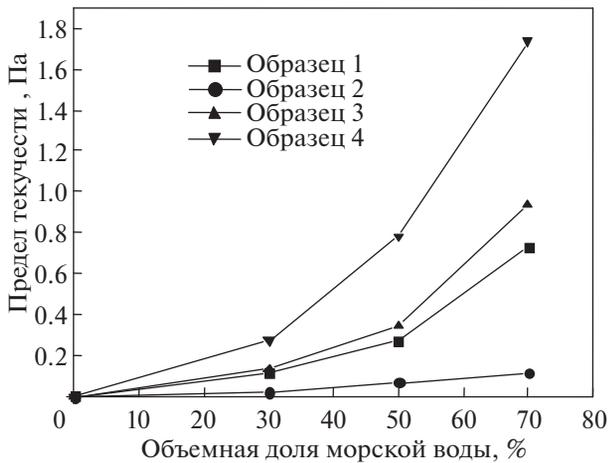


Рис. 4. Зависимость предела текучести от содержания морской воды в эмульсиях на основе сырой нефти.

изучения свойств эмульсий в условиях, близких к недеформированному состоянию (в условиях покоя), в котором структура эмульсии не нарушена внешним воздействием. Результаты таких исследований могут быть интерпретированы в рамках теории линейной вязкоупругости. Частотные зависимости модуля упругости  $G'(\omega)$  и модуля потерь  $G''(\omega)$  измеряли в области частот от 0.01 до 100 Гц при фиксированном значении амплитуды напряжения, равном 0.2 Па. На рис. 6 представлены частотные зависимости  $G'$  и  $G''$  для эмульсий образца 1 при различном содержании морской воды.

Из рис. 6 видно, что наблюдается сильная зависимость модуля упругости  $G'$  и модуля потерь от частоты. Для области частот, лежащей ниже некоторой характерной частоты [15], которая зависит от содержания воды, модуль упругости  $G'$  меньше, чем модуль потерь  $G''$ . В таком состоя-

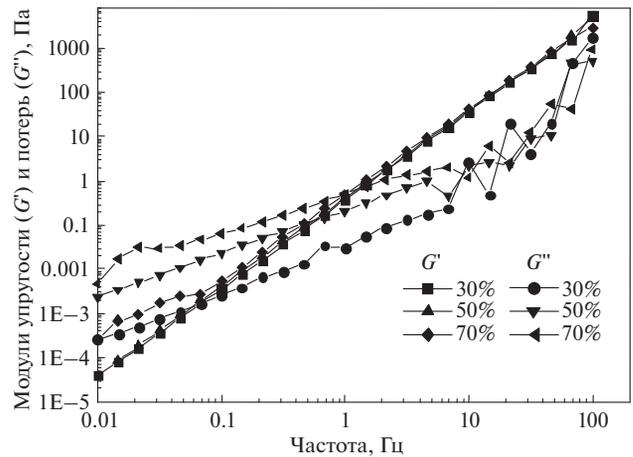


Рис. 6. Частотные зависимости модуля упругости  $G'$  и модуля потерь  $G''$  при 25°C и амплитудном значении напряжения 0.2 Па для образца 1 с различным содержанием морской воды.

нии эмульсии можно характеризовать как упругие жидкости. Для области частот, в которой модуль упругости  $G'$  превышает модуль потерь, эмульсии можно рассматривать как вязкие жидкости. Точка кроссовера, в которой модуль упругости равен модулю потерь, характеризует относительный вклад упругих и вязких эффектов в наблюдаемое поведение исследуемых эмульсий. Точка кроссовера соответствует частоте, при которой фазовый угол  $\delta$  между напряжением и деформацией равняется  $45^\circ$  и  $\text{tg}(\delta) = \frac{G''}{G'} = 1$  [15].

$$t_r = \frac{1}{2\pi f_c}, \quad (3)$$

где  $t_r$  – время релаксации, с;  $f_c$  – характеристическая частота, Гц.

В табл. 3 представлены значения характеристических частот и времен релаксации, рассчитанные по уравнению (3) для всех исследованных образцов при различном содержании морской воды. Как видно, характеристическая частота возрастает с увеличением содержания воды, что связано с увеличением области вязкого состояния эмульсий. Это означает, что скорость разрушения флокуляционной структуры в эмульсиях уменьшается с увеличением содержания морской воды в сырой нефти. При этом времена релаксации уменьшаются, что соответствует более быстрому структурированию эмульсий. Эти экспериментальные результаты могут быть связаны с образованием трехмерной структурной сетки. При наиболее высоком содержании воды в эмульсиях флокуляция в системе вода/эмульсия оказывается основным фактором, ответственным за структурное состояние эмульсий.

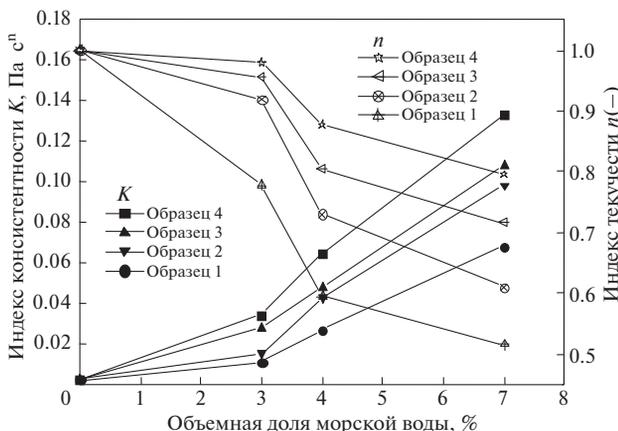


Рис. 5. Зависимости индекса консистенции и индекса текучести от содержания морской воды в эмульсиях на основе сырой нефти.

**Таблица 3.** Изменение характеристической частоты и времени релаксации как функция объемной доли морской воды в сырой нефти

Образцы сырой нефти	Содержание морской воды, об. %	Характеристическая частота $f_c$ , Гц	Время релаксации $t_r$ , с
1	30	0.068	2.335
	50	0.566	0.281
	70	1.022	0.156
2	30	0.322	0.495
	50	1.318	0.121
	70	1.37	0.116
3	30	0.056	2.845
	50	0.0627	2.540
	70	0.289	0.550

Таким образом, в настоящей работе исследовано влияние температуры на реологические свойства четырех образцов сырой нефти, полученных из месторождений в Сахаре (Алжир), а также влияние добавления морской воды в нефть. Было установлено, что кривые течения сырой нефти описываются законом Ньютона с параметрами, зависящими от температуры. Динамическая вязкость убывает с ростом температуры, и температурная зависимость вязкости описывается уравнением Walther.

Удовлетворительная аппроксимация при описании реологических свойств эмульсий нефть/морская вода достигается использованием уравнения Хершеля-Балкли с параметрами, зависящими от содержания воды. При этом предел текучести и индекс консистентности возрастают, а индекс текучести уменьшается с увеличением содержания морской воды в эмульсиях. При добавлении воды в нефть изменяются вязкоупругие свойства смеси, так что смесь проявляет вязкоупругость в той большей степени, чем выше концентрация воды. Значительное уменьшение времен релаксации в эмульсиях по мере возрастания содержания воды свидетельствует о более быстром структурообразовании в эмульсиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J.J., Liu X. // J. Cent. South Univ. Technol. 2008. V. 15. P. 288.
2. Djemiat D.E., Safri A., Benmounah A., Safi B. // J. Petrol. Sci. Eng. 2015. V. 133. P. 184.
3. Liu J., Zhang F., Fang X., Wang Z. // Energy Procedia. 2012. V. 16. P. 1147.
4. Daaou M., Bendedouch D. // J. Saudi Chem. Soc. 2012. V. 16. P. 333.
5. Andrade D.E., Da Cruz A.C., Franco A.T., Negrão C. // Rheol. Acta. 2015. V. 54. P. 149.
6. Evdokimov L.N., Losev A.P. // J. Petrol. Sci. Eng. 2014. V. 115. P. 24.
7. Shiryaeva R.N., Kudasheva F.Kh., Batyrova E.D. // Chem. Technol. Fuels Oils. 2012. V. 48. P. 367.
8. Mohammed R.A., Bailey A.I., Luckham P.F., Taylor S.E. // Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 1993. V. 80. P. 223.
9. Taborda E.A., Franco C.A., Lopera S.H., Alvarado V., Cortés F.B. // Fuel. 2016. V. 184. P. 222.
10. Wen J., Zhang J., Wei M. // J. Petrol. Sci. Eng. 2016. V. 147. P. 760.
11. Malkin A.Y., Zadykova N.M., Skvortsova Z.N., Traskine V.Y., Kulichikhin V.G. // Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 2016. V. 504. P. 343.
12. Ilyin S.O., Arinina M.P., Polyakova M.Y., Kulichikhin V.G., Malkin A.Y. // Fuel. 2016. V. 186. P. 157.
13. Hammadi L., Boudjenane N., Belhadri M. // Appl. Clay Sci. 2014. V. 99. P. 306.
14. Brouwer M.D., Gupta L.A., Sadeghi F., Peroulis D., Adams D. // Sens. Actuat. A – Phys. 2012. V. 173. P. 102.
15. Moussaoui N., Hammadi L., Boudjenane N.E., Denine R.R. // Colloid. Polym. Sci. 2016. V. 295. P. 125.