

2. Ахметов С. А., Ишмияров М. Х., Кауфман А. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учеб. пособие для студентов вузов / Под ред. С. А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.
3. Проскуряков В. А., Драпкина Е. Е. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов. – СПб.: Химия, 1996. – 446 с.

Сведения об авторах

Глазунов Александр Михайлович, к. т. н., доцент, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89222691617, e-mail: glazunovam@tyuiu.ru

Мозырев Андрей Геннадьевич, к. т. н., доцент, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 890144908288, e-mail: mozyrevag@tyuiu.ru

Гуров Юрий Петрович, к. т. н., доцент, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89199406860, e-mail: gurovup@gmail.com

Запорожан Дмитрий Васильевич, начальник межрегионального отдела по надзору за взрывоопасными и химически опасными производственными объектами Северо-Уральского управления Ростехнадзора, г. Тюмень

Information about the authors

Glazunov A. M., Candidate of Engineering, Associate Professor, Industrial University of Tyumen, phone: 89222691617, e-mail: glazunovam@tyuiu.ru

Mozyrev A. G., Candidate of Engineering, Associate Professor, Industrial University of Tyumen, phone: 890144908288, e-mail: mozyrevag@tyuiu.ru

Gurov Yu. P., Candidate of Engineering, Associate Professor, Industrial University of Tyumen, phone: 89199406860, e-mail: gurovup@gmail.com

Zaporozhan D. V., Head of the Interregional Department for the Supervision of Explosive and Chemically Hazardous Production Facilities of the North-Ural Administration of Rostekhnadzor, Tyumen

УДК 539.62:553.982

СОСТАВ И СТРУКТУРА ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

COMPOSITION AND STRUCTURE OF HIGH-VISCOSITY OILS FROM VARIOUS DEPOSITS

В. Н. Манжай, С. Г. Кулышкина, Л. В. Чеканцева, И. Г. Ященко

V. N. Manzhai, S. G. Kulyshkina, L. V. Chekantseva, I. G. Yashchenko

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск*

Ключевые слова: нефть; реология; температура; вязкость

Key words: oil; rheology; temperature; viscosity

Согласно современным представлениям, нефть является сложной многокомпонентной смесью, проявляющей свойства молекулярного раствора или нефтяной дисперсной системы (НДС). Степень дисперсности надмолекулярных образований в нефти существенно зависит от состава дисперсионной среды и внешних условий [1, 2]. Под влиянием этих факторов происходит изменение размеров ядра и толщины сольватного слоя фрагментов дисперсной фазы НДС, получивших название сложных структурных единиц (ССЕ). Но детальной информации о дисперсной структуре нефтяных систем к настоящему времени еще мало и явно недостаточно для разработки рациональных технологий добычи и транспорта нефти [3, 4].

Высокое содержание асфальтенов, смол и парафинов в нефти различных месторождений придает им аномальные свойства, и вследствие этого нефти обладают реологическим своеобразием, отличающим их друг от друга. Поэтому в качестве объектов исследования использованы нефти Усинского, Арчинского и Могдинского, а также Ярегского и Ярактинского месторождений, каждая из которых имеет свои особенности компонентного и группового состава (табл. 1). Были изучены реологические свойства трех образцов нефти с высоким содержанием смолистых соединений (С); асфальтенов и смол (АС); асфальтенов, смол и парафинов (АСП).

Содержание асфальтенов, смол и парафинов (табл. 1) в нефти были определены в соответствии с рекомендациями, изложенными в стандартных методиках [5–7].

Исследование реологических свойств образцов нефти проводили методом ротационной вискозиметрии на приборе «RheoStress 600» фирмы HAAKE. Были по-

лучены реологические кривые зависимости напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$), на основе которых были построены графические зависимости вязкости (η) этих нефтей от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) при различных температурах (T).

Таблица 1

Состав нефти различных месторождений

Нефть	Содержание, % масс.		
	Асфальтены	Смолы	Парафины
С (Могдинская)	0,1	15,6	0,9
АС (Усинская)	9,9	31,1	1,1
АСП (Арчинская)	2,9	17,3	6,3

Установлено, что все образцы нефти при температуре 298 К обладают неньютоновскими свойствами и их вязкость изменяется от максимальных значений при малых скоростях сдвига до минимальных при больших скоростях (табл. 2). Например, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$ вязкость нефти (АС) очень высокая и составляет $\eta \sim 20 \text{ Па} \cdot \text{с}$, вязкость нефти (АСП) равна $\eta \sim 1 \text{ Па} \cdot \text{с}$, а вязкость нефти (С) составляет всего $\eta \sim 0,04 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Нефти очень сильно различаются по составу, поэтому разница в значениях их вязкости значительна и составляет около трех порядков. И только при больших скоростях сдвига и высокой температуре это различие становится не столь заметным, что является следствием изменения структуры и размеров надмолекулярных образований.

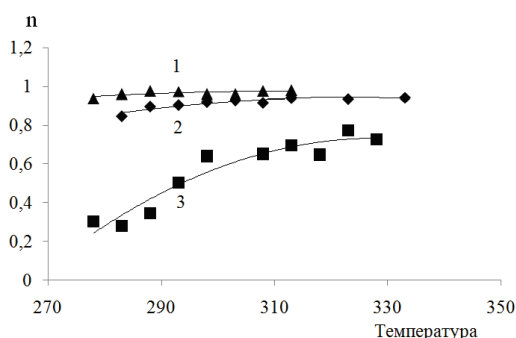
Таблица 2

Значение динамической вязкости нефтей при 298 К

Нефть месторождений	Динамическая вязкость нефти (Па·с)					
	1 с ⁻¹	9 с ⁻¹	27 с ⁻¹	49 с ⁻¹	81 с ⁻¹	145 с ⁻¹
С (Могдинская)	0,041	0,033	0,028	0,024	0,022	0,021
АС (Усинская)	20,79	17,07	15,44	14,06	13,09	12,52
АСП (Арчинская)	1,130	0,764	0,517	0,342	0,256	0,206

Поскольку численные значения вязкости нефтей заметно отличаются, для сравнительной количественной характеристики этих образцов полученные экспериментальные результаты были обработаны традиционным способом с использованием уравнения Оствальда де Вилля $\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)}$, в соответствии с которым рассчитаны индексы текучести (n) при различных температурах (рис. 1).

*Рис. 1. Зависимость индекса текучести (n) различных нефтей от температуры (К):
1 — нефть смолистая (С);
2 — нефть асфальтосмолистая (АС);
3 — нефть с высоким содержанием асфальтенов, смол и парафинов (АСП)*



Из рисунка видно, что нефти являются псевдопластичными жидкостями, так как у всех $n < 1$. Но индекс текучести смолистой нефти (С) даже при низкой тем-

пературе мало отличается от единицы, то есть она близка по своим свойствам к ньютоновской жидкости. Индекс текучести нефти (АС) с увеличением температуры от 283 до 333 К возрастает от 0,80 до 0,95, и асфальтосмолистая нефть при дальнейшем повышении температуры становится практически ньютоновской жидкостью. В наибольшей степени от поведения ньютоновской жидкости в широком интервале температуры отклоняется нефть (АСП), что является следствием наличия в ней значительного количества асфальтосмолистых компонентов и тугоплавких парафинов. Такое разное поведение исследованных образцов является следствием различной природы нефтей, то есть их компонентного и группового состава, которые в области невысоких температур придают смеси углеводородов коллоидный характер. Но формальное описание нефтяных дисперсных систем при помощи уравнения Оствальда де Вилля, на наш взгляд, весьма приблизительно. Гораздо больше информации о свойствах и структуре нефти при разной температуре можно получить [8–10], используя для ее количественного описания уравнение Аррениуса — Френкеля — Эйринга (уравнение АФЭ)

$$\eta = A \cdot \exp \left\{ \frac{E_a}{RT} \right\}, \quad (1)$$

которое после логарифмирования можно представить в виде линейной функции $\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$. Использование уравнения (1) для аналитического описания свойств жидкостей в широком интервале температур дает возможность определить геометрические размеры структурированных фрагментов нефти при различных сдвиговых нагрузках. Обработка результатов вискозиметрических экспериментов в координатах $\ln \eta - 1/T$ позволяет найти количественные значения энергии активации вязкого течения (E_a) и предэкспоненциального множителя (A), а также рассчитать радиусы (r) ССЕ, участвующих в слоистом течении при различных скоростях сдвига.

Согласно современным представлениям, нефть является не простой смесью большого числа органических соединений, диспергированных до молекулярного состояния, а дисперсной системой [2], в которой вследствие действия межмолекулярных сил образуются надмолекулярные ассоциаты, состоящие из множества индивидуальных молекул, скоординированных между собой в относительно упорядоченные структуры. Состав и размеры образовавшихся ССЕ зависят от содержания в нефти молекул высокомолекулярных парафинов и от суммарного количества смол и асфальтенов. Доминирование тех или иных классов химических соединений придает нефти своеобразное реологическое поведение.

Центральным ядром сложной структурной единицы, формирующейся в асфальтосмолистой нефти, является агрегат из большого числа высокомолекулярных и полициклических асфальтенов, связанных слабыми силами межмолекулярного взаимодействия в некоторый агрегат [2]. На периферии ядра в сольватно-адсорбционном слое такой ССЕ находятся еще менее связанные между собой молекулы нефтяных смол.

Ядром ССЕ, образовавшейся в парафинистой нефти, является микророзодыш, состоящий из большого числа молекул высокомолекулярных алканов цепного строения (парафинов), которые плотно упакованы между собой [2]. Периферию ядра, то есть сольватно-адсорбционную оболочку составляют молекулы смол, которые слабо связаны с ядром, поэтому при сдвиговом течении таких частиц происходят диффузионное рассеивание оболочки и уменьшение размеров ССЕ до некоторого постоянного значения прочного парафинового ядра.

С целью вывода формулы для расчета радиусов частиц (r) рассмотрим течение нефти в зазоре между цилиндрами в ротационном вискозиметре, в котором задается некоторая скорость сдвига $\dot{\gamma} = du/dy$. Выражение для скорости сдвига при скольжении тончайших слоев жидкости относительно друг друга можно переписать

сать в виде $\gamma = \frac{dU}{dy} \approx \frac{\Delta U}{a} = \frac{1}{a} \cdot \frac{\delta}{t}$, где $\Delta U = \frac{\delta}{t}$ — приращение линейной скорости одного слоя относительно смежного с ним слоя; $a = 2r$ — толщина слоя, равная диаметру сферических частиц; δ — длина пути между двумя положениями равновесия частицы, равная в соответствии с активационной теорией Я. И. Френкеля расстоянию между соседними частицами в слое; t — время нахождения частицы в равновесном состоянии, которое может быть принято также за время перехода частицы из одной вакансии в другую, то есть на расстояние δ . Это время перехода частицы [8, 11] аналитически описывается выражением

$$t = t_0 \cdot \exp\{E_a/kT\} = \delta \cdot \sqrt{m/kT} \cdot \exp\{E_a/kT\},$$

где $m = \rho \cdot 4\pi r^3/3$ — масса частицы.

После подстановки в приведенную выше формулу $\gamma = \frac{1}{a} \cdot \frac{\delta}{t}$ известного соотношения Ньютона для расчета скорости сдвига $\gamma = \tau/\eta$ и выражения для времени (t) получим формулу для расчета вязкости жидкости

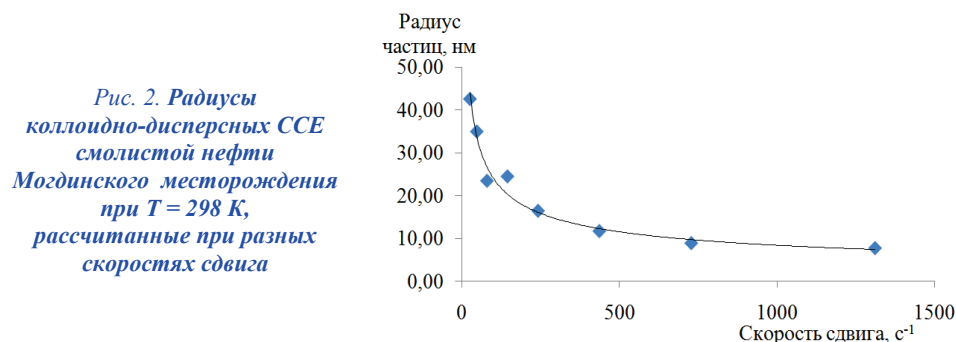
$$\eta = \tau \cdot r^{5/2} \cdot (16\pi\rho/3kT)^{1/2} \cdot \exp\{E_a/kT\}. \quad (2)$$

При сопоставлении полученного выражения (2) с уравнением (1) предэкспоненциальный множитель уравнения АФЭ можно записать в развернутом виде $A = \tau \cdot r^{5/2} \cdot (16\pi\rho/3kT)^{1/2}$, преобразовав который, получим формулу для расчета размеров ССЕ нефти после экспериментального определения величины коэффициента A , входящего в уравнение АФЭ

$$r = \left[\frac{A}{\tau \cdot (16\pi \cdot \rho / 3kT)^{1/2}} \right]^{2/5}, \quad (3)$$

где r — радиус частиц ССЕ; A — предэкспоненциальный множитель уравнения АФЭ; τ — напряжение сдвига, задаваемое в ротационном приборе; ρ — плотность жидкости; T — температура; k — постоянная Больцмана.

Используя экспериментально определенные значения коэффициента A при разных скоростях сдвига в ротационном вискозиметре при температуре 298 К, мы рассчитали размеры коллоидных частиц смолистой нефти Могдинского месторождения, которые при увеличении скорости сдвига уменьшаются в размерах от 40 до 5 нм, что свидетельствует о разрушении сложных структурных единиц нефти в процессе слоистого трения (рис. 2).



При разрушении ССЕ вначале происходит удаление с внешней сферы частиц сольватно-адсорбционного слоя, слабо связанного с ядром ССЕ, которое сформи-

ровано высокомолекулярными смолами. При дальнейшем увеличении напряжения сдвига (скорости сдвига) происходит разрушение также и ядра сложных структурных единиц.

Но в покое частицы нефти Могдинского месторождения с высоким содержанием смол, подвергшиеся разрушению ее ССЕ в сдвиговом поле до размеров $\sim 5\text{--}10$ нм (рис. 2), с течением времени обратимо восстанавливают свои размеры, что подтверждается результатами (рис. 3), полученными методом фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС), основанном на счете фотонов рассеянного лазерного излучения. Исследования проводились на приборе «Photocor Complex», разработанном в лаборатории фазовых переходов и критических явлений Института проблем нефти и газа РАН [12]. В качестве дополнительного варианта, значительно расширяющего возможности прибора, оптико-механический блок был модифицирован установкой дополнительного диодного инфракрасного лазера ($\lambda = 980$ нм) и системой счета фотонов Photocor-PC3 [13]. Использование лазера с этой длиной волны позволяет проводить исследования малопрозрачных сред.

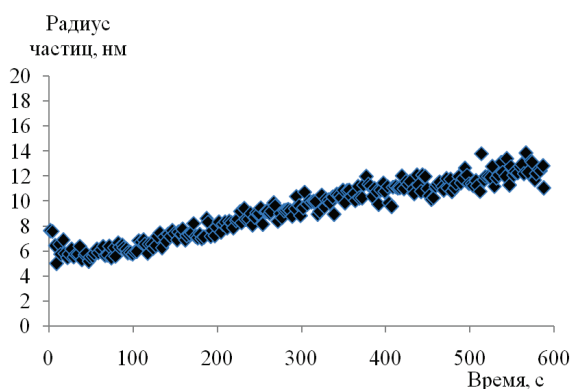


Рис. 3. Изменение во времени размеров частиц покоящейся нефти Могдинского месторождения, выявленное методом фотонно-корреляционной спектроскопии

Кроме ранее обсужденных экспериментов с тремя образцами нефти разных месторождений (см. табл. 1) были также проведены реологические исследования асфальтосмолистой нефти Ярегского месторождения и нефти Ярактинского месторождения с высоким содержанием парафина и предельно малым содержанием смол и асфальтенов. Результаты, рассчитанные по формуле (3) с использованием экспериментальных данных (A), приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Значения коэффициента (A) и радиуса частиц (r) асфальтосмолистой нефти при $T = 298$ К и разных скоростях сдвига

Параметр	Скорость сдвига, с^{-1}			
	5,4	16,2	48,6	145,8
$A \cdot 10^8$, Па·с	715	41,4	1,8	0,2
r , нм	47,8	10,9	1,9	1,1

Результаты таблицы 3 свидетельствуют о том, что ассоциаты асфальтосмолистой нефти Ярегского месторождения сильно подвержены разрушающему влиянию сдвигового течения. Их средние радиусы уже в области невысоких скоростей сдвига уменьшаются от коллоидных размеров частиц ($r \sim 50$ нм) до величин, близких молекулярным размерам ($r \sim 1$ нм). Более прочные ядра (микрорекристаллы па-

рафина) ССЕ нефти Ярактинского месторождения почти не уменьшают своих размеров в широком интервале скоростей сдвига (см. табл. 4).

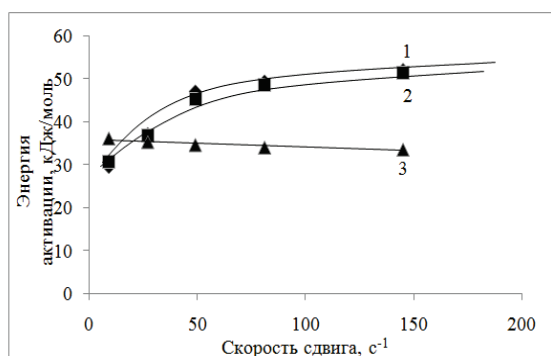
Таблица 4

Значения коэффициента (A) и радиуса частиц (r) парафинистой нефти при $T = 298\text{ К}$ различных скоростях сдвига

Параметр	Скорость сдвига, с^{-1}			
	48,6	81,0	145,8	243,0
$A \cdot 10^8, \text{Па} \cdot \text{с}$	0,47	0,9	1,1	0,73
$r, \text{нм}$	4,9	4,5	4,4	3,9

Интерес представляют значения энергии активации (кДж/моль) вязкого течения нефтей различных месторождений (рис. 4), рассчитанные по результатам вискозиметрических измерений с использованием уравнения АФЭ.

Рис. 4. Зависимость энергии активации вязкого течения нефтей разных месторождений от скорости сдвига:
 1 — асфальтосмолистая нефть Усинского месторождения;
 2 — асфальтосмолистая нефть Ярегского месторождения;
 3 — парафинистая нефть Ярактинского месторождения



Из рисунка 4 следует, что энергия активации парафинистой нефти Ярактинского месторождения (Восточно-Сибирская нефтегазовая провинция) почти не зависит от скорости сдвига в исследованном диапазоне от 9 до 145 с^{-1} . Но у асфальтосмолистых нефтей Ярегского и Усинского месторождений одной и той же Тимано-Печорской нефтегазовой провинции она увеличивается в отмеченном выше диапазоне скоростей сдвига и асимптотически стремится к некоторому пределу (см. рис. 4). Объяснение наблюдаемому экспериментальному факту можно дать, исходя из теории Френкеля — Эйринга. Согласно этой активационной теории в процессе сдвигового течения частицы переходят из одного положения равновесия в другое, преодолевая некоторый энергетический барьер (E_B). Величина барьера ($E_B = W - A$) зависит от энергии образования вакансии (W) и снижается за счет работы внешних сил ($A = \tau \cdot v$), затрачиваемой на внедрение частиц с объемом (v) в образующиеся вакансии. При сдвиговом течении внешней силой, действующей на частицу, является сила трения, величина которой зависит от напряжения сдвига (τ). Следовательно, для асфальтосмолистой нефти, у которой размеры (объемы) непрочных частиц (ССЕ) вследствие действия разрушающего трения значительно уменьшаются (см. табл. 3), будет наблюдаться увеличение энергии активации вязкого течения до некоторого предельного значения $W \sim 50\text{ кДж/моль}$. У нефти Ярактинского месторождения ядра ССЕ представляют собой прочные микрокристаллики парафина (см. табл. 4), поэтому при сдвиговом течении почти не происходит их разрушения ($r \approx \text{const}$), и нет изменения энергии активации вязкого течения (см. рис. 4, линия 3).

Выводы

- Присутствие в дисперсионной среде нефти ассоциатов (сложных структурных единиц), состоящих из высокомолекулярных асфальтенов, смол и парафинов, приводит к отклонению от закона Ньютона для движущихся жидкостей. Степень неньютоновского поведения различных образцов нефти зависит как от ее состава, так и от температуры углеводородной среды, и от величины приложенной внешней силы.
- Сложные структурные единицы, обратимо формирующиеся за счет слабых сил межмолекулярного взаимодействия, в зависимости от состава нефти имеют различное строение, а следовательно, разную устойчивость к разрушающему их напряжению сдвига. Ядра ССЕ, состоящие из высокомолекулярных парафинов, в отличие от ядер из асфальтосмолистых соединений обладают большей устойчивостью к сдвигающему напряжению.

Результаты, представленные в статье, получены при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-43-700866 р_а.

Библиографический список

1. Фукус Г. И. Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. – М.: Знание, 1984. – 63 с.
2. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
3. Тетельмин В. В., Язев В. А. Нефтегазовое дело. – М.: Интеллект, 2009. – 800 с.
4. Мирзаджанзаде А. Х., Аметов И. М., Ковалев А. Г. Физика нефтяного и газового пласта. – М.: Недра, 1992. – 271 с.
5. ГОСТ 11851-85. Нефть. Метод определения парафина. – Введ. 1986.01.01. – М.: Изд-во стандартов. – 12 с.
6. ГОСТ 15886-70. Масла нефтяные. Метод определения смол. – Введ. 1971.01.01. – М.: Изд-во стандартов. – 3 с.
7. СТО 1246-2011. Массовая доля смолисто-асфальтеновых веществ. Методика измерения в нефтях, нефтяных фракциях, природном битуме / Институт химии нефти СО РАН. – 2011. – 12 с.
8. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1945. – 424 с.
9. Леонтьева А. А. Современные теории вязкости жидкости // Успехи физических наук. – 1940. – Т. 23, № 2. – С. 131–161.
10. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. – М.: Химия, 1977. – 440 с.
11. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике. – М.: Наука, 1974. – 624 с.
12. Influence of aggregation of asphaltenes on the rheological properties of oil / E. V. Mal'tseva [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86, Issue 9. – P. 1370–1375.
13. PhotoCor. Сайт производителя [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.photocor.ru/>.

Сведения об авторах

Манжай Владимир Николаевич, д. х. н., старший научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, тел. 8(3822)491457, e-mail: mang@ipc.tsc.ru

Кулышкина Софья Германовна, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, тел. 89234038260, e-mail: kulyshkina@mail.ru

Чеканцева Лилия Васильевна, старший преподаватель кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, тел. 89609791983, e-mail: tomsk-1@mail.ru

Яценко Ирина Германовна, к. г.-м. н., заведующая лабораторией, Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел. 8(3822)491811, e-mail: sric@ipc.tsc.ru

Information about the authors

Manzhai V. N., Doctor of Chemistry, Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk Polytechnic University, phone: 8(3822)491457, e-mail: mang@ipc.tsc.ru

Kulyshkina S. G., Tomsk Polytechnic University, phone: 89234038260, e-mail: kulyshkina@mail.ru

Chekantseva L. V., Senior Lecturer at the Department of Development and Operation of Oil and Gas Fields, Tomsk Polytechnic University, phone: 89609791983 e-mail: tomsk-1@mail.ru

Yashchenko I. G., Candidate of Geology and Mineralogy, Head of the Laboratory, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk, phone: 8(3822)491811, e-mail: sric@ipc.tsc.ru