

Людмила Петровна СЕМИХИНА¹

Анна Михайловна ПАШНИНА²

Ирина Владимировна КОВАЛЕВА³

Дмитрий Витальевич СЕМИХИН⁴

УДК 665.613.22: 532.135

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

¹ доктор физико-математических наук,
профессор физико-технического института,
Тюменский государственный университет
semihina@mail.ru

² аспирант кафедры механики многофазных систем,
Тюменский государственный университет
dolphfindiva-1989@bk.ru

³ аспирант кафедры механики многофазных систем,
Тюменский государственный университет
irishechka_72@mail.ru

⁴ кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры информационных систем,
Тюменский государственный университет
assist@inbox.ru

Аннотация

На примере семи нефтей различных месторождений России с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-II+Pro проведено исследование вязкости нефтяных дис-

Цитирование: Семихина Л. П. Влияние температуры и напряжения сдвига на реологические свойства нефтяных дисперсных систем / Л. П. Семихина, А. М. Пашнина, И. В. Ковалева, Д. В. Семихин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2018. Том 4. № 3. С. 36-52.

DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52

персных систем в диапазоне температур 20-70 °С при различных скоростях сдвига. По полученным экспериментальным данным по уравнению Эйринга — Френкеля рассчитаны энергии активации вязкого течения E и изменения энтропии ΔS в исследованных условиях. Обнаружено, что повышение скорости сдвига приводит к постепенному исчезновению различия между значениями E_1 и E_2 в области низких ($T < T^*$) и высоких ($T > T^*$) температур нефтей, где $T^* \approx 40-50$ °С — температура фазового перехода, близкая к температуре плавления содержащихся в нефтях парафинов. На этом основании выдвинута гипотеза, что эффект, происходящий при нагреве нефтей до $T = T^*$, можно обеспечить и механическим способом при $T < T^*$, подвергая нефти сдвиговым деформациям при высоких скоростях сдвига. Гипотеза подтверждена независимым методом по измерению размеров частиц наноагрегатов в нефти с помощью лазерного анализатора Zetatrac при $T < T^*$ и $T > T^*$ до и после воздействия сдвиговых деформаций на ее тонкий слой (2,1 мм) внутри измерительной ячейки ротационного вискозиметра. Впервые установлено, что при фазовом переходе при температуре T^* происходит многократное уменьшение размеров частиц наноагрегатов в нефтях, причем подобного эффекта можно достичь и при $T < T^*$, подвергая нефти сдвиговым деформациям. Оценена величина напряжения сдвига $\tau^* \approx 10$ Па, при которой происходит разрушение частиц наноагрегатов в нефтях. Показано, что наблюдаемое в эксперименте снижение вязкости нефтей при повышении скорости сдвига обусловлено ростом энтропии вследствие разрушения коагуляционных структур и частиц дисперсной фазы нефтяных дисперсных систем. Причем эффект от изменения энтропии превышает вклад от увеличения энергии активации вязкого течения из-за разрушения наноагрегатов в нефтях.

Ключевые слова

Вязкость нефти, нефтяные дисперсные системы, фазовые переходы, скорость и напряжение сдвига, энергия активации вязкого течения.

DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52

Введение

Вязкость является важнейшим реологическим и теплофизическим свойством нефти, определяющим процессы ее извлечения и транспортировки по нефтепроводам. Поэтому изучению вязкости нефтей посвящено огромное число работ, обзоры которых представлены, например, в [1, 11, 18]. В последние годы интерес к исследованию вязкости нефтей резко возрос в связи с их представлением как нефтяных дисперсных систем (НДС), в которых частицами дисперсной фазы являются наноагрегаты из молекул асфальтенов, смол и парафинов [10-12, 15].

Связь между вязкостью и структурой дисперсных систем установлена достаточно давно [4, 5, 10, 16, 17, 19]. Однако обилие предлагаемых реологических уравнений для описания течения дисперсных систем свидетельствует об отсутствии единой точки зрения на данный процесс. Например, в [5] отмечается, что одним и тем же реологическим уравнением можно описать совершенно

разные дисперсные системы, и, наоборот, одну и ту же систему описать разными полуэмпирическими реологическими уравнениями с большим числом подгоночных коэффициентов. Наиболее простыми из них являются уравнения типа:

$$\tau^m = \tau_0^m + \mu^n v^n, \quad (1)$$

где τ и τ_0 — напряжение и предельное напряжение сдвига, μ — динамическая вязкость (Па·с), v — скорость сдвига, n и m — показатели степени.

Обилие подобных уравнений обусловлено стремлением достичь максимально точных инженерных расчетов течения нефти в нефтепроводах при изменении в них термобарических условий. Однако для фундаментальных исследований подобные уравнения малоинформативны, т. к. в них не входят параметры, характеризующие дисперсные системы на уровне межмолекулярных взаимодействий.

Вплоть до настоящего времени единственным уравнением, которое позволяет исследовать вязкости жидкостей, в том числе и НДС на уровне межмолекулярных взаимодействий, является уравнение Эйринга — Френкеля:

$$\begin{aligned} \mu &= B \cdot \exp[(\Delta H - T\Delta S)/RT] = B \cdot \exp(-\Delta S/R) \cdot \exp(\Delta H/RT) = \\ &= C \cdot \exp(E/RT), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$ — свободная энергия Гиббса (потенциал Гиббса), ΔH и ΔS — изменения энтальпии и энтропии, $E = \Delta H$ — энергия активации вязкого течения, R — универсальная постоянная, T — температура [9-11, 13].

Энергия активации вязкого течения данной жидкости $E = \Delta H$ — это минимальная энергия, необходимая молекулам и частицам дисперсной фазы жидкости для преодоления потенциального барьера сил взаимодействия с ближайшим окружением и перемещения их на новое положение равновесия. Поэтому величина E характеризует межмолекулярные и межчастичные взаимодействия, а также микроструктурную упорядоченность жидких дисперсных систем и их стабильность. Для нахождения $E = \Delta H$ уравнение (2) обычно представляют в виде:

$$\ln \mu = \ln B + \Delta G/RT = \Delta H/RT + (\ln B - \Delta S/R) = E/RT + A, \quad (3)$$

из которого по зависимости $\ln \mu$ от $(1/T)$ рассчитываются значения E и A .

В последние годы появилось достаточно большое число работ, в которых соотношение (3) использовано для нахождения $E = \Delta H$ с целью исследования температурных трансформаций в НДС [2, 3, 6-9, 11, 12, 14]. Однако в большинстве работ анализируется лишь зависимость E от температуры НДС, уровень исследования влияния скорости v и напряжения сдвига τ на величину $E = \Delta H$ и ΔS остается неудовлетворительным. В результате отсутствует стыковка между двумя направлениями исследования НДС, одно из которых основывается на реологических уравнениях типа (1), а другое — на уравнениях (2)-(3).

Кроме того, неправомерными, на наш взгляд, являются все попытки рассчитать по температурной зависимости $\ln \mu$ от $(1/T)$ не только $E = \Delta H$, но и изменение энтропии ΔS . Суть проблемы состоит том, что в выражение для значения A , рассчитываемое по экспериментальным зависимостям $\ln \mu$ от $(1/T)$, помимо ΔS входит постоянная B :

$$A = \ln B - \Delta S/R. \quad (4)$$

Для независимого расчета значений B в уравнениях (3)-(4) в ряде работ применяют полученное Эйрингом выражение

$$B = h \cdot N/V_M, \quad (5)$$

где h — постоянная Планка, N — число Авогадро, V_M — молярный объем [13].

Однако применение соотношения (5) при расчетах ΔS нефтей неправомерно из-за неопределенности величины V_M в нем для НДС, состав которых состоит из компонентов с различающейся в десятки и сотни раз молярной массой. Неудовлетворительной точностью обладают и попытки описать температурную зависимость вязкости нефти μ в выражении (3) различными эмпирическими уравнениями с целью нахождения ΔS [11].

Единственным научно обоснованным способом определения по уравнению (3) двух теплофизических параметров течения НДС, а именно ΔH и ΔS , является одновременное исследование их вязкости в зависимости от двух независимых факторов. Наибольший интерес из таких факторов представляет температура и скорость или напряжение сдвига, поскольку позволяет связать реологические свойства НДС с их теплофизическими свойствами.

На основании вышесказанного и было предпринято данное исследование, целью которого являлось изучение зависимости реологических свойств нефтей от температуры T , скорости v и напряжения сдвига τ , а также анализ взаимосвязи этих свойств с теплофизическими параметрами НДС.

Объекты и методы исследования

Исследование проводилось на примере семи образцов нефтей различных месторождений России (таблица 1).

Исследование реологических свойств НДС проводилось с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-II-Pro в диапазоне температур 20-70 °С при скоростях сдвига $v = 20-250 \text{ с}^{-1}$. Необходимая температура нефти в терморубашке измерительной ячейки вискозиметра при измерении вязкости нефтей обеспечивалась с помощью жидкостного термостата «КРИО-ВТ-01» с точностью $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Состояние НДС оценивалось также по непосредственному измерению размеров частиц в них с помощью лазерного анализатора Zetatrac (США). Поскольку для имеющегося у нас лазерного анализатора уровень сигнала от частиц в непрозрачных образцах нефти оказывается недостаточным, исследовались их растворы в авиационном керосине. Авиационный керосин выбран как модель легкой нефти, в котором полностью отсутствуют какие-либо ассоциаты с размерами выше 0,6 нм (нижний предел нашего прибора). А для подобранной нами дозировки нефти в керосине (100 мкл нефти на 4 мл керосина — 2,5%-й раствор нефти в керосине по объему) сигнал от частиц нефти в керосине оказывается достаточным для надежного определения их размеров. Для исследования влияния температуры и других факторов на размеры частиц НДС, выдержанные в исследуемых условиях образцы нефти вводились в керосин при 25 °С, раствор перемешивался в течение нескольких секунд и сразу же осуществлялся пуск

прибора на измерение размеров частиц нефти. Повторные эксперименты показали, что частицы нефти в керосине оказываются достаточно стабильными: в течение 2-3 минут их размеры хорошо воспроизводились.

Таблица 1

Свойства исследуемых образцов
нефти

Table 1

Properties of test oil samples

Образец	Месторождение	Вязкость (мПа·с), T = 25 °C, $\nu = 26,4 \text{ c}^{-1}$	Плотность (ρ), кг/м ³
Нефть № 1	Муравленковское (ЯНАО, филиал ПАО «Газпромнефть — Муравленко»)	16,5	849
Нефть № 2	Усть-Тегусское (ООО «РН-Уватнефтегаз»)	35	873
Нефть № 3	Кичуйское (НГДУ «Елховнефть», «Татнефть», Татарстан)	64	911
Нефть № 4	Майское (ХМАО, ООО «РН-Юганскнефтегаз»)	46,3	—
Нефть № 5	Протазановское (ООО «РН-Уватнефтегаз»)	46,8	—
Нефть № 6		58	—
Нефть № 7	Западно-Салымское (ХМАО)	45	877

Полученные экспериментальные данные и их анализ

Вид зависимостей вязкости нефти от температуры при разных скоростях сдвига ν (А) и от скорости сдвига при разной температуре (В) продемонстрирован на рис. 1 на примере образца нефти Западно-Салымского месторождения. В полном соответствии с существующими в литературе представлениями, вязкость этой и всех исследованных в данной работе нефтей убывает как при повышении температуры, так и при увеличении скорости сдвига.

Специфическая особенность нефтяных дисперсных систем по величине вязкости выявляется лишь при сопоставлении зависимостей $\ln \eta$ от $(1/T)$ при различных скоростях сдвига. Такое сопоставление проведено на рис. 2 на примере нефти с наиболее высокой вязкостью среди исследованных нами.

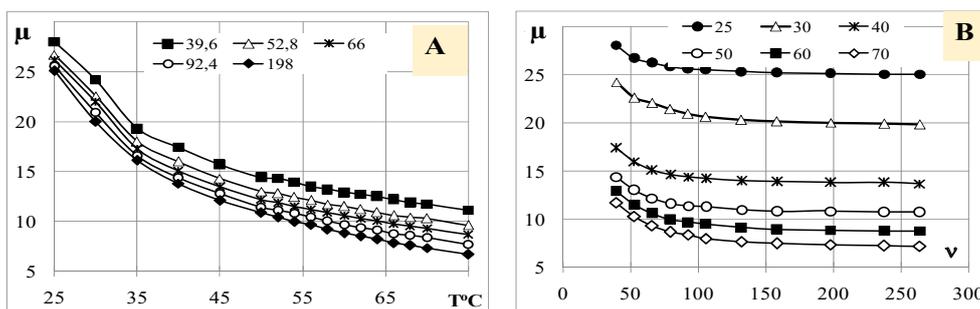


Рис. 1. Зависимости вязкости нефти μ (мПа·с) Западно-Салымского месторождения:
 А — от температуры (T °С) при разных скоростях сдвига v (с⁻¹);
 В — от скорости сдвига v (с⁻¹) при разной температуре (T °С)

Fig. 1. The viscosity μ (mPa·s) of the oil from West Salym oil field in depending:
 A — on temperatures (T °С) at different shear rates v (s⁻¹);
 B — on shear rates v (s⁻¹) at different temperatures (T °С)

Было установлено, что при относительно низкой скорости сдвига $v \approx 20-70$ с⁻¹ зависимость $\ln \mu$ от $(1/T)$ всех исследованных в данной работе нефтей в диапазоне температур 20-70 °С с достоверностью R^2 не менее 0,99 разбивается на два линейных участка с достаточно резким перегибом при температуре $T^* \approx 45$ °С. Для демонстрации того, что зависимости $\ln \mu$ от $(1/T)$ в области температур $T < T^*$ и $T > T^*$ при относительно низких скоростях сдвига $v \approx 20-70$ с⁻¹ нельзя представить в виде одной прямой, их линии тренда продлены в область более высоких и низких температур соответственно. В результате выявляется, что отклонения экспериментальных точек от продолженных линий тренда существенно превышают погрешность их измерения (размер точек на рис. 2).

Наличие достаточно резкого перегиба на зависимости $\ln \mu$ нефтей от $(1/T)$, указывающего на значительное различие энергий активации вязкого течения E_1 и E_2 в области низких ($T < T^*$) и высоких ($T > T^*$) температур, не является новым экспериментальным фактом, поскольку обнаружен в целом ряде работ [6-9]. Причем, поскольку температура $T^* \approx 40-50$ °С оказывается близкой к температуре плавления содержащихся в нефти парафинов, полагается, что при $T = T^*$ в нефти происходит фазовый переход, в результате которого энергия активации вязкого течения со значения E_1 в области температур $T < T^*$ снижается до значения $E_2 < E_1$ в области температур $T > T^*$.

Новизной данного исследования является обнаружение, что повышение скорости сдвига v при измерении $\mu(T)$ приводит у всех нефтей:

- 1) к повышению E_2 в области температур $T > T^*$ и наличию у большинства нефтей максимума на зависимости $E_1(v)$ при $T < T^*$;
- 2) к снижению различия между E_1 и E_2 вплоть до полного исчезновения этого различия, начиная с некоторой скорости сдвига v^* .

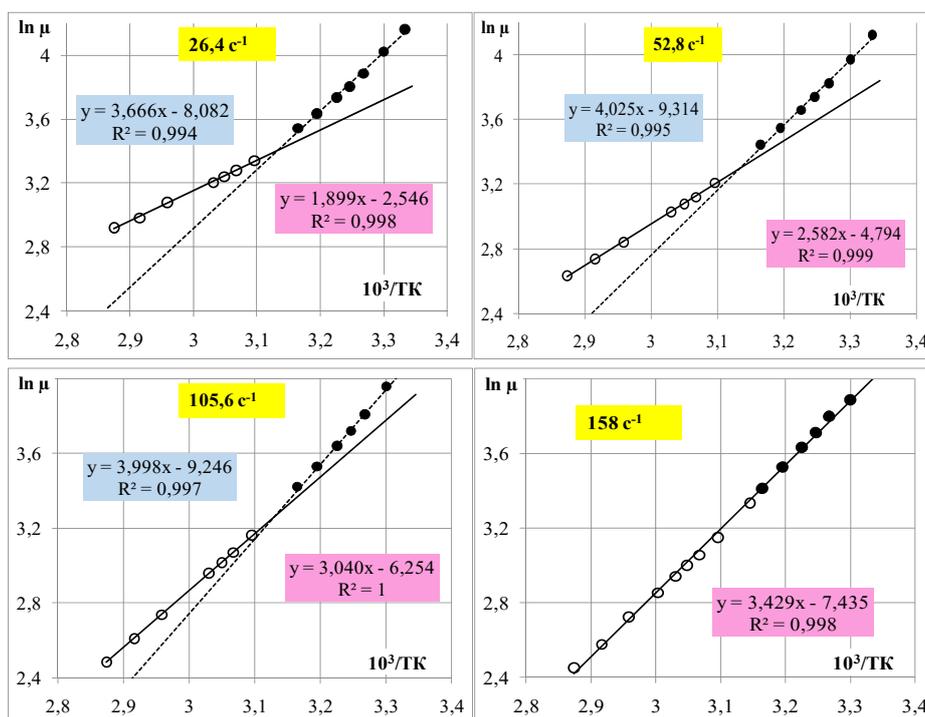


Рис. 2. Зависимости $\ln \mu$ (мПа·с) от $1/T$ на примере образца нефти № 3 (таблица 1) при указанных на диаграммах скоростях сдвига: 26,4; 52,8; 105,6; 158 (с⁻¹). На диаграммах приведены также уравнения линий тренда при $T < T^*$ и $T > T^* \approx 45$ °С и достоверность R^2 данной аппроксимации

Fig. 2. Dependences $\ln \mu$ (mPa·s) from $1/T$ on the example of oil sample no 3 (Table 1) at the shear rates indicated in the diagrams: 26.4; 52.8; 105.6; 158 (s⁻¹). The diagrams also show the trend line equations at temperatures $T < T^*$ and $T > T^* \approx 45$ °C and the reliability R^2 of this approximation

Возможные варианты зависимости E_1 и E_2 от v приведены на рис. 3 на примере трех образцов нефтей (А, В и С) (№ 1-3 в таблице 1), для вязкостей которых справедливо примерное соотношение: $\mu_A : \mu_B : \mu_C \approx 1 : 2 : 4$.

Поскольку для скоростей сдвига v^* на рис. 3 справедливо соотношение $v_A^* > v_B^* > v_C^*$, а для вязкости наблюдается противоположная закономерность, $\mu_A < \mu_B < \mu_C$, то из рис. 3 следует, что по мере повышения вязкости нефти снижается величина скорости сдвига v^* , при которой исчезает различие между E_1 и E_2 , а следовательно, исчезает перегиб на зависимости $\ln \eta$ нефтей от $(1/T)$ при температуре T^* фазового перехода НДС (рис. 2).

Данный экспериментальный факт позволяет предполагать, что эффект, происходящий при нагреве нефтей до $T = T^*$, можно обеспечить и механическим способом при $T < T^*$, подвергая нефти механическому воздействию при высоких скоростях сдвига.

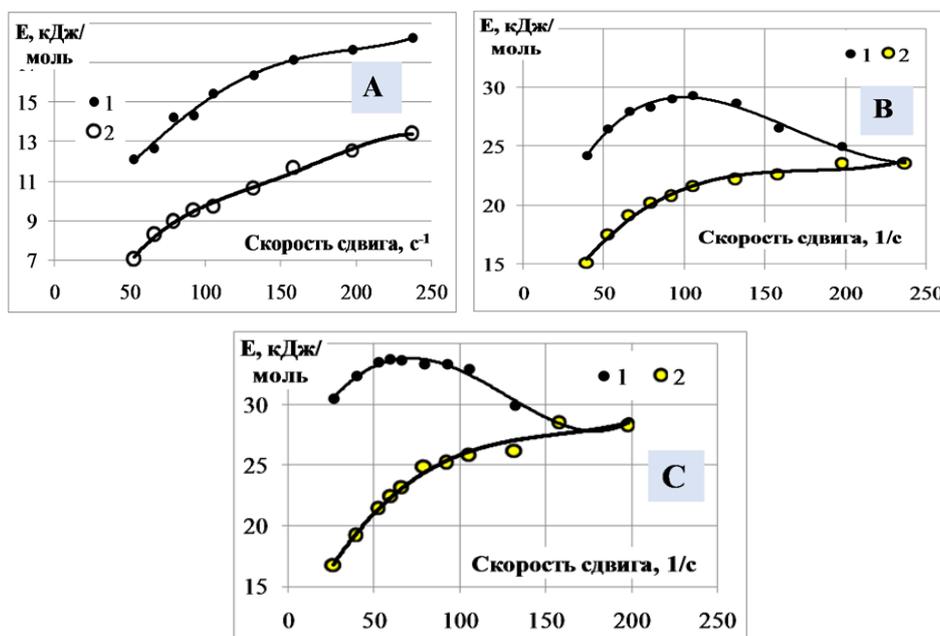


Рис. 3. Зависимости от скорости сдвига значений энергий активации E (кДж/моль) при $T < T^*$ (1) и $T > T^*$ (2) для образцов нефтей № 1 (А); № 2 (В); № 3 (С) (таблица 1)

Fig. 3. Dependences of the activation energies E (kJ/mol) on the shear rate at temperatures $T < T^*$ (1) and $T > T^*$ (2) for oil samples no 1 (A); no 2 (B); no 3 (C) (Table 1)

Для проверки выдвинутой гипотезы было проведено сопоставление размеров частиц НДС при температурах $T < T^*$ и $T > T^*$ до и после механического воздействия, которому подвергался исследуемый образец нефти внутри измерительной ячейки вискозиметра Brookfield DV-II+Pro в течение 10 мин при различной скорости сдвига (толщина слоя жидкости в измерительной ячейке 2,1 мм).

Представленные на рис. 4 экспериментальные данные, полученные на примере образца нефти Усть-Тегусского месторождения, прежде всего свидетельствуют о значительном различии размеров частиц НДС в нефти при температурах ниже ($26\text{ }^\circ\text{C} < T^*$) и выше ($60\text{ }^\circ\text{C} > T^*$) температуры $T^* \approx 45\text{ }^\circ\text{C}$, при которой наблюдается перегиб на зависимости $\ln\eta(1/T)$ нефти. Максимальное число частиц в исследованном образце нефти при температуре $26\text{ }^\circ\text{C} < T^*$ имели размер $\approx 1\text{ }000\text{ нм}$, а при $60\text{ }^\circ\text{C} > T^*$ — в несколько раз меньший и составляющий $\approx 150\text{ нм}$ (рис. 4А). Такое резкое изменение размера частиц подтверждает наличие фазового перехода в НДС при T^* (ранее это лишь предполагалось).

Рис. 4 также демонстрирует, что размеры частиц НДС, подвергнутых механическому воздействию при высоких скоростях сдвига, снижаются при $T < T^*$ практически в той же степени, что и при их нагреве до температуры $T > T^*$ (рис. 4С слева и рис. 4А справа). Таким образом, двумя независимыми методами (измерение вязкости НДС и размеров частиц в них) подтверждается сделанный

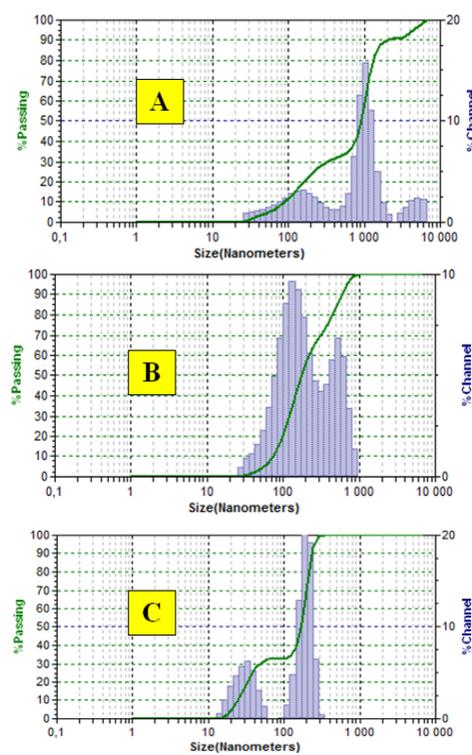


Рис. 4. Распределение частиц по размерам в нефти № 3 (таблица 1) до (А) и после 10 минутного нахождения в вискозиметре при скоростях сдвига $39,6 \text{ c}^{-1}$ (В) и 105 c^{-1} (С): слева — при $26 \text{ }^\circ\text{C} < T^* \approx 45 \text{ }^\circ\text{C}$; справа — при $60 \text{ }^\circ\text{C} > T^* \approx 45 \text{ }^\circ\text{C}$

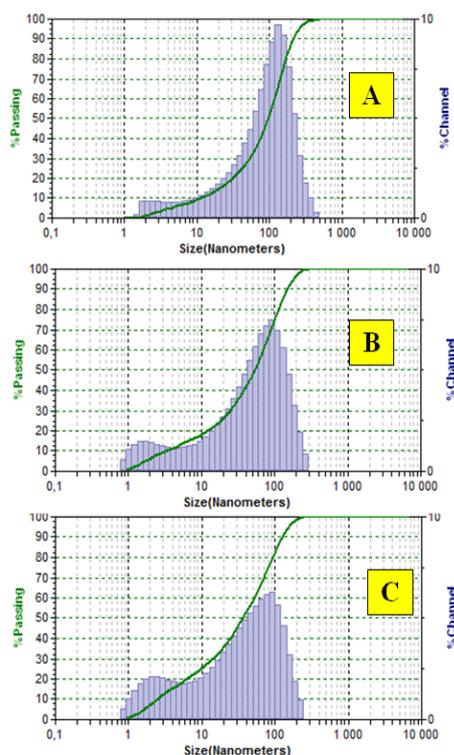


Fig. 4. Particle size distribution in oil no 3 (Table 1) before (A) and after 10 min in a viscometer at shear rates of 39.6 s^{-1} (B) and 105 s^{-1} (C): on the left — at $26 \text{ }^\circ\text{C} < T^* \approx 45 \text{ }^\circ\text{C}$; on right — at $60 \text{ }^\circ\text{C} > T^* \approx 45 \text{ }^\circ\text{C}$

выше вывод, что, подвергая НДС механическому воздействию при высоких скоростях сдвига, действительно можно изменить ее состояние при температуре ниже $T < T^*$ почти в той же мере, что и после фазового перехода.

Отметим также, что многократное уменьшение наиболее вероятных размеров частиц в НДС при механическом воздействии происходит лишь при $T < T^*$. При $T > T^*$ и тех же скоростях сдвига наиболее вероятные размеры частиц НДС меняются незначительно и остаются порядка 100 нм. Но по мере повышения скорости сдвига при $T > T^*$ уменьшается число частиц с таким размером, на что указывает уменьшение максимума распределения частиц по размерам в области 100 нм. При этом увеличивается число частиц с размерами 1-2 нм, соответствующих размерам обычных сферических мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) и размерам молекул асфальтенов — рис. 4 (А-С, справа). Следовательно, при температурах $T > T^*$ механические воздействия с высокими скоростями

сдвига приводят к постепенному, увеличивающемуся по мере возрастания скорости сдвига, частичному распаду частиц наноагрегатов в НДС с размерами порядка 100-200 нм на их отдельные компоненты и сферические мицеллы с размерами 1-2 нм. А поскольку наноагрегаты НДС состоят преимущественно из молекул, которые являются природными эмульгаторами с высокой поверхностной активностью, то их даже частичный распад при тепловых и физических воздействиях на НДС должен приводить к дополнительной стабилизации водонефтяных эмульсий, что действительно наблюдается.

Разрушение частиц наноагрегатов в НДС при высоких скоростях сдвига при $T < T^*$ может быть обусловлено, во-первых, диффузионным переходом некоторых компонентов нефтей (прежде всего парафинов) из частиц дисперсной фазы в растворенное молекулярное состояние внутри дисперсионной среды подобно растворению, например, кристаллов соли в растворителе при интенсивном перемешивании, а во-вторых, сдвиговыми деформациями частиц НДС.

Учитывая, что коэффициенты диффузии в жидкостях обратно пропорциональны их вязкости, разрушение частиц НДС по диффузионному механизму должно происходить более интенсивно в маловязких нефтях, и поэтому значения v^* в маловязких нефтях должны быть меньше по сравнению с высоковязкими. А поскольку, согласно рис. 2-3, значения v^* меньше, наоборот, у нефтей с высокой вязкостью, то процесс разрушения частиц НДС при $T < T^*$ под действием высоких скоростей сдвига преимущественно обусловлен их сдвиговыми деформациями.

Очень чувствительным параметром к исчезновению фазового перехода в НДС при T^* под действием сдвиговых деформаций является отношение энергий активации вязкого течения в области температур $T < T^*$ и $T > T^*$, т. е. величина E_1/E_2 . Условию разрушения наноагрегатов при $T < T^*$ до уровня, соответствующего фазовому переходу при T^* , соответствует равенство $E_1/E_2 = 1$. Рис. 5 указывает, что предельное напряжение сдвига τ^* , способное обеспечить такое разрушение частиц НДС, для всех исследованных в данной работе нефтей имеет близкое значение и составляет ≈ 10 Па. Отметим, что полученное нами значение $\tau^* \approx 10$ Па очень хорошо соответствует найденным в работах [4, 15, 17] значениям τ , при котором наблюдается резкое снижение вязкости водонефтяных эмульсий. Это указывает на некоторую универсальность выявленного критерия.

Поскольку частицами НДС являются наноагрегаты из молекул с наиболее сильными межмолекулярными взаимодействиями (асфальтены, нафтены, смолы, высокомолекулярные парафины), то их переход в дисперсионную среду при уменьшении размеров частиц должен сопровождаться повышением энергии активации вязкого течения E . Поэтому экспериментальные данные на рис. 3 и 4 полностью согласуются.

Однако увеличение E при повышении скорости сдвига, особенно в области температур $T > T^*$, на первый взгляд противоречит снижению вязкости НДС в этом процессе (рис. 1), поскольку по уравнению Френкеля (2) вязкость жидкости пропорциональна $\exp(E/RT)$. Причина кажущегося противоречия в том, что при

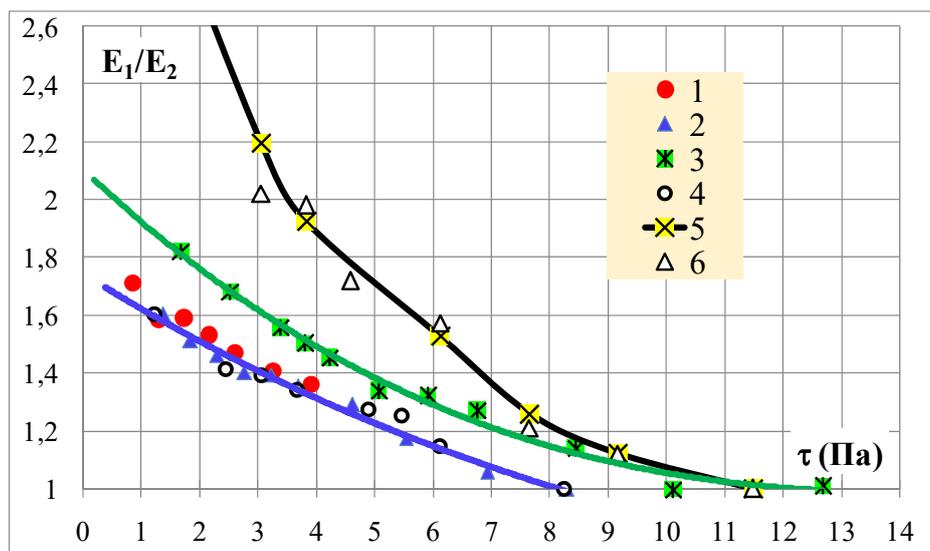


Рис. 5. Зависимости отношения E_1/E_2 от напряжения сдвига τ (Па) для исследованных образцов нефтей (номера кривых соответствуют номеру образца нефти в таблице 1).

Fig. 5. Values E_1/E_2 in dependence on shear stress τ (Pa) for the investigated oil samples (curve numbers are identical to the sample number of oil in Table 1)

повышении скорости сдвига увеличивается не только величина $E = \Delta H$, но и абсолютное значение параметра $A = \ln B - \Delta S/R$ в уравнении (2), причем $A < 0$. Это следует из уравнений линий тренда зависимостей $\ln \eta$ от $(1/T)$, приведенных на диаграммах рис. 2. Поскольку по соотношению (5) Эйринга параметр B есть характеристика лишь состава жидкости, слабо зависящая от температуры из-за изменения ее плотности, то изменение параметра A в уравнениях (2)–(4) при изменении скорости сдвига определяются изменениями энтропии ΔS . Поэтому увеличение абсолютных значений A по мере повышения скорости сдвига соответствует росту энтропии из-за снижения упорядоченности структуры НДС в полном соответствии со II началом термодинамики.

Вид зависимостей от скорости сдвига определяющих вязкость нефти термодинамических параметров: $\Delta H/RT = E/RT$; $-A = \Delta S/R - \ln B$; а также $\Delta H/RT + A$, при двух температурах (ниже и выше T^*) — представлен на рис. 6 на примере нефти Муравленковского месторождения. Как видим, независимо от температуры, повышение абсолютного значения параметра A , равное увеличению $\Delta S/R$ в диапазоне исследованных скоростей сдвига ($50-300 \text{ c}^{-1}$) превалирует над увеличением $\Delta H/RT = E/RT$. В результате определяющая величину вязкости нефти сумма термодинамических параметров $\Delta H/RT + A$, где $A < 0$, монотонно убывает с ростом скорости сдвига. Следовательно, происходящие под действием сдвиговых деформаций

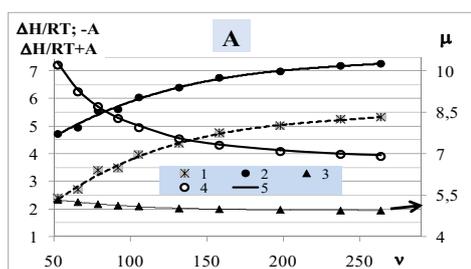


Рис. 6. Зависимости от скорости сдвига v (с^{-1}) при температуре $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (А) и $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (В) на примере образца нефти № 1 значений: 1 — модуля параметра $|A| = -A$; 2 — $\Delta H/RT = E/RT$; 3 — $\Delta H/RT + A$; 4 — экспериментальных значений μ ($\text{мПа}\cdot\text{с}$); 5 — рассчитанных по (2) значений μ по значениям ΔH и A .

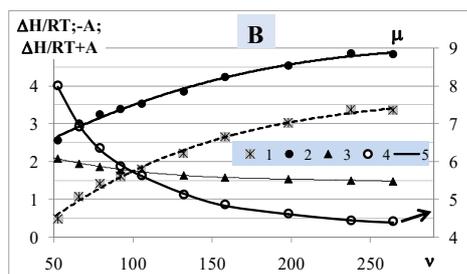


Fig. 6. Dependences on the shear rate v (s^{-1}) at a temperature $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A) and $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (B) on the example of oil sample no 1 at values: 1 — module of the parameter $|A| = -A$; 2 — $\Delta H/RT = E/RT$; 3 — $\Delta H/RT + A$; 4 — experimental values of μ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$); 5 — calculated by the equation (2) values of μ from the values of ΔH and A

изменения двух определяющих вязкость нефтей термодинамических функций, энтальпии и энтропии, таковы, что взаимно частично компенсируют свое влияние на вязкость НДС. Причем наблюдаемое в эксперименте снижение вязкости нефтей при повышении скорости сдвига обусловлено более значительным по сравнению с энтальпией вкладом энтропии в величину потенциала Гиббса в уравнении Эйринга — Френкеля (2), что указывает на резкое снижение упорядоченности в структуре НДС.

Выводы

1. Обнаружено, что повышение скорости сдвига приводит к постепенному исчезновению различия между значениями энергии активации E_1 и E_2 в области низких ($T < T^*$) и высоких ($T > T^*$) температур нефтей, где $T^* \approx 40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ — температура фазового перехода, близкая к температуре плавления содержащихся в нефтях парафинов.
2. Установлено, что при температуре фазового перехода T^* происходит многократное уменьшение размеров частиц наноагрегатов в нефтях, причем подобного эффекта можно достичь и при $T < T^*$, подвергая нефти сдвиговым деформациям. Оценена величина напряжения сдвига $\tau^* \approx 10\text{ Па}$, при которой происходит разрушение частиц наноагрегатов в нефтях.
3. Показано, что происходящие под действием сдвиговых деформаций изменения двух определяющих вязкость нефтей термодинамических функций, энтальпии и энтропии, таковы, что взаимно частично компенсируют свое влияние на вязкость НДС. Причем наблюдаемое в эксперименте

снижение вязкости нефтей при повышении скорости сдвига обусловлено более значительным по сравнению с энтальпией вкладом энтропии в величину потенциала Гиббса в уравнении Эйринга — Френкеля, что является следствием резкого снижения упорядоченности в структуре НДС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Б. А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и других фракций / Б. А. Григорьев, Г. Ф. Богатов, А. А. Герасимов. М.: Издательство МЭИ, 1999. 372 с.
2. Доломатов М. Ю. Взаимосвязь энергии активации вязкого течения ньютоновских углеводородных сред и интегральных характеристик их электронных спектров поглощения в видимой и УФ области / М. Ю. Доломатов, В. В. Леонов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2010. № 4. С. 141-149.
3. Евдокимов И. Н. Молекулярные механизмы вязкости жидкости и газа. Часть 1. Основные понятия / И. Н. Евдокимов, Н. Ю. Елисеев. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2005. 59 с.
4. Задымова Н. М. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура реологические свойства / Н. М. Задымова, З. Н. Скворцова, В. Ю. Траскин и др. // Коллоидный журнал. 2016. Том 78. № 6. С. 675-687.
5. Кирсанов Е. А. Неньютоновское поведение структурированных систем / Е. А. Кирсанов, В. Н. Матвеев. М.: Техносфера, 2016. 384 с.
6. Кондрашева Н. К. Исследование квазитермодинамических параметров активации вязкого течения многокомпонентных углеводородных систем / Н. К. Кондрашева, А. А. Бойцова // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Том XXXI. № 4. С. 16-18.
7. Кондрашева Н. К. Сравнительная оценка структурно-механических свойств тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции / Н. К. Кондрашева, Ф. Д. Байгалов, А. А. Бойцова // Записки Горного института. 2017. Том 225. С. 320-329.
8. Михеев М. М. Измерение температурных зависимостей вязкости и энергии активации смеси Усинской и Ярегской нефтей с помощью вибрационного вискозиметра SV-10 / М. М. Михеев, Д. М. Михеев // Приоритетные научные направления: от теории к практике. 2016. № 24-2. С. 15-22.
9. Нелюбов Д. В. Исследование реологических и низкотемпературных свойств модельных растворов твердых компонентов нефти / Д. В. Нелюбов, Л. П. Семихина, А. А. Федорец // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2015. Том 1. № 2 (2). С. 38-49.
10. Полубоярцев Е. Л. Особенности транспорта аномальных нефтей. Введение в реологию: учеб. пособие / Е. Л. Полубоярцев, С. В. Петров, Е. В. Исупова, Н. А. Чикова. Ухта: Ухтинский государственный технический университет, 2014. 70 с.
11. Рогачев М. К. Реология нефти и нефтепродуктов / М. К. Рогачев, Н. К. Кондрашева. Уфа: Издательство Уфимского государственного нефтяного технического университета, 2000. 89 с.

12. Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. М.: Химия, 1990. 226 с.
13. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. М.: Химия, 1968. 536 с.
14. Тухватуллина А. З. Влияние кристаллизации высокомолекулярных парафинов на реологические и диэлектрические свойства нефти / А. З. Тухватуллина, Т. Н. Юсупова, А. А. Шайхутдинов, Ю. А. Гусев // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 9. С. 560-567.
15. Унгер Ф. Г. Фундаментальные и прикладные результаты исследования нефтяных дисперсных систем / Ф. Г. Унгер. Уфа: Издательство Института нефтехимпереработки Республики Башкортостан, 2011. 264 с.
16. Gömze L. A. Rheology, Compilation of Scientific Papers I. / L. A. Gömze. Hungary: IGREX, 2015. 195 p.
17. Malkin A. Ya. Flow of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsions in Long Capillaries Simulating Pipelines / A. Ya. Malkin, M. V. Mironova, S. O. Ilyin // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2017. Vol. 157. Pp. 117-123.
18. Malkin A. Ya. Rheology: Concepts, Methods and Applications / Ya. A. Malkin, Toronto: ChemTec, 2012. 510 p.
19. Uriev Naum B. Technology of Dispersed Systems and Materials: Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology / Naum B. Uriev. Germany: Wiley-VCH, 2016. 192 p. DOI: 10.1002/9783527806195

Lyudmila P. SEMIKHINA¹

Anna M. PASHNINA²

Irina V. KOVALEVA³

Dmitry V. SEMIKHIN⁴

UDC 665.613.22: 532.135

TEMPERATURE AND SHEAR STRESS EFFECT ON REOLOGICAL PROPERTIES OF OIL-DISPERSE SYSTEMS

¹ Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor,
Institute of Physics and Technology, University of Tyumen
semihina@mail.ru

² Postgraduate Student,
Institute of Physics and Technology, University of Tyumen
dolphfindiva-1989@bk.ru

³ Postgraduate Student,
Institute of Physics and Technology, University of Tyumen
irishechka_72@mail.ru

⁴ Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor,
Department Information Systems, University of Tyumen
assist@inbox.ru

Abstract

The research of viscosity of oil dispersed systems within temperature range 20-70 °C and shear rates was investigated using a rotary viscometer “Brookfield DV-II+Pro” on the example of seven oils samples of Russian fields. According to the experimental data, the activation energy of viscous flow (E), and the entropy changes (ΔS) were calculated from Eyring — Fraenkel equation. It was found that an increase in the shear rate leads to a gradual disappearance of difference between the values of E_1 and E_2 at low ($T < T^*$) and high ($T > T^*$) oil temperatures,

Citation: Semikhina L. P., Pashnina A. M., Kovaleva I. V., Semikhin D. V. 2018. “Temperature and Shear Stress Effect on Reological Properties of Oil-Disperse Systems”. Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 4, no 3, pp. 36-52. DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52

where $T^* \approx 40-50$ °C is phase transition temperature close to the paraffin melting temperature found in the oils. This is the basis of the theory that the effect which happens when the oils are heated to $T = T^*$, can also be obtained mechanically at $T < T^*$, if the oil is subjected to shear deformations at high shear rates. The theory was confirmed by an independent method for measuring the particle sizes of nanoaggregates in oil with the use of a laser analyzer Zetatrac at $T < T^*$ and $T > T^*$ before and after the action of shear deformations on its thin layer (2.1 mm) inside the measuring cell of the rotary viscometer.

It was established for the first time that a phase transition at a temperature T^* causes a multiple decrease in the particle sizes of the nanoaggregates in oils, a similar effect can be achieved at $T < T^*$, if the oil is subjected to shear deformations. The magnitude of the shear stress $\tau^* \approx 10$ Pa, at which the particles of the nanoaggregates in the oils are destroyed, is estimated.

It is shown that, according to the experiment, the decrease in oil viscosity with increasing shear rate is caused by the growth of entropy due to the destruction of coagulation structures and particles of the disperse phase of oil dispersed systems.

Moreover, the effect of the entropy changes is greater than when the energy of activation for viscous flow increases due to the destruction of nanoaggregates in oils.

Keywords

Oil viscosity, oil-disperse systems, phase transitions, speed and shear stress, activation energy of viscous flow.

DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52

REFERENCES

1. Grigoryev B. A., Bogatov A. A., Gerasimov A. A. 1999. *Teplofizicheskiye svoystva nefi, nefteproduktov, gazovykh kondensatov i drugikh fraktsiy* [Thermalproperties of Oil, Oil Products, Gas Condensates, and Their Fractions]. Moscow: Moscow Power Engineering Institute.
2. Dolomatov M. Yu., Leonov V. V. 2010. "Vzaimosvyaz' energii aktivatsii vyazkogo techeniya n'yutonovskikh uglevodorodnykh sred i integral'nykh kharakteristik ikh elektronnykh spektrov pogloshcheniya v vidimoy i UF oblasti" [Interrelation of Activation Energy of Viscous Flow of Newtonian Hydrocarbon Media and Integral Characteristics of Their Electronic Absorption Spectra in the Visible and UV Regions]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Fiziko-matematicheskiye nauki*, no 4, pp. 141-149.
3. Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu. 2005. *Molekulyarnyye mekhanizmy vyazkosti zhidkosti i gaza* [Molecular Mechanisms of Viscosity of a Liquid And Gas]. Vol. 1. *Osnovnyye ponyatiya* [Basic Concepts]. Moscow: Gubkin Russian State University of Oil and Gas.
4. Zadymova N. M., Skvortsova Z. N., Traskin V. Yu. et al. 2016. "Tyazhelaya nef' kak emul'siya: sostav, struktura reologicheskoye svoystva" [Heavy Oil as an Emulsion: Composition, Structure, and Rheological Properties]. *Colloid Journal*, vol. 78, no 6, pp. 675-687.
5. Kirsanov E. A., Matveenko V. N. 2016. *Nen'yutonovskoye povedeniye strukturirovannykh sistem* [Non-Newtonian Non-Newtonian Behavior of Structured Systems]. Moscow: Tekhnosfera.

6. Kondrasheva N. K., Boytsova A. A. 2017. "Issledovaniye kvazitermodinamicheskikh parametrov aktivatsii vyazkogo techeniya mnogokomponentnykh uglevodorodnykh system" [Investigation of Quasi-Thermodynamic Parameters of Activation of a Viscous Flow of Multicomponent Hydrocarbon Systems]. *Journal Advances in Chemistry and Chemical Technology*, vol. 31, no 4, pp. 16-18.
7. Kondrasheva N. K., Baitalov F. D., Boytsova A. A. 2017. "Sravnitel'naya otsenka strukturno-mekhanicheskikh svoystv tyazhelykh neftey Timano-Pechorskoy provintsii" [Comparative Evaluation of Structural and Mechanical Properties of Heavy Oils in the Timan-Pechora Province]. *Journal of the Mining Institute*, vol. 225, pp. 320-329.
8. Mikheev M. M., Mikheev D. M. 2016. "Izmereniye temperaturnykh zavisimostey vyazkosti i energii aktivatsii smesi Usinskoy i Yaregskoy neftey s pomoshch'yu vibratsionnogo viskozimetra SV-10" [Measurement of the Temperature Dependences of the Viscosity and Energy of Activation of a Mixture of Usinskaya and Yaregskoye Oils by Means of a Vibration Viscometer SV-10]. In: *Prioritetnyye nauchnyye napravleniya: ot teorii k praktike*, pp. 15-22.
9. Nelubov D. V., Semikhina L. P., Fedorets A. A. 2015. "Research of Rheological and Low-Temperature Properties of Solvents with the Solid Crude Oil Components". *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*. vol. 1, no 2 (2), pp. 38-49.
10. Poluboyartsev E. L., Petrov S. V., Isupova E. V., Chikov N. A. 2014. *Osobennosti transporta anomal'nykh neftey. Vvedeniye v reologiyu: ucheb. posobiye* [Features of Transport of Anomalous Oils. Introduction to Rheology]. Ukhta: Ukhta State Technical University.
11. Rogachev M. K., Kondrasheva N. K. 2000. *Reologiya nefi i nefteproduktov* [Rheology of Oil and Oil Products]. Ufa: Ufa State Petroleum Technological University.
12. Sunyaev Z. I., Syunyaev R. Z., Safieva R. Z. 1990. *Neftyanyye dispersnyye sistemy* [Oil Dispersed Systems]. Moscow: Khimiya.
13. Tager A. A. 1968. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physicochemistry of Polymers]. Moscow: Khimiya.
14. Tukhvatullina A. Z., Yusupova T. N., Shaikhutdinov A. A., Gusev Yu. A. 2010. *Vliyaniye kristallizatsii vysokomolekulyarnykh parafinov na reologicheskiye i dielektricheskiye svoystva nefi* [Influence of Crystallization of High-Molecular Paraffins on the Rheological and Dielectric Properties of Oil]. *Herald of Kazan Technological University*, no 9, pp. 560-567.
15. Unger F. G. 2011. *Fundamental'nyye i prikladnyye rezul'taty issledovaniya neftyanykh dispersnykh system* [Fundamental and Applied Results of Investigation of Oil Dispersed Systems]. Ufa: Institute of Petroleum Refining and Petrochemistry of Bashkortostan Republic.
16. Gömze L. A. 2015. *Rheology, Compilation of Scientific Papers I*. Hungary: IGREX.
17. Malkin A. Ya., Mironova A. V., Ilyin S. O. 2017. "Flow of Heavy Crude Oil-In-Water Emulsions in Long Capillaries Simulating Pipelines". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 157, pp. 117-123.
18. Malkin A. Ya. 2012. *Rheology: Concepts, Methods and Applications*. Toronto: ChemTec.
19. Uriev N. B. 2016. *Technology of Dispersed Systems and Materials: Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology*. Germany: Wiley-VCH.
DOI: 10.1002/9783527806195