

В. Ф. Николаев, А. В. Яшина, Р. А. Ильясов, Е. Е. Барская,  
Т. Н. Юсупова, Р. Б. Султанова, Г. В. Романов

## КАПЕЛЬНАЯ СКЛОН-РЕОМЕТРИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ

*Ключевые слова:* реология, склон-реометрия, температура плавления, температура застывания, температура текучести, нефть, битум, фазовый переход, полиморфизм.

*Разработан простой метод определения температур текучести вязких жидкостей с использованием капельного склон-реометра Декар-022, отличающийся от известного метода по ГОСТ 20287-91 тем, что позволяет определять температуры текучести (плавления) одновременно 16 образцов при их объеме 0,2 мл. Предложен алгоритм расчета температур текучести (плавления) по абсциссе центра максимальной кривизны зависимости длины траектории протекания от температуры панели.*

*Keywords:* rheology, inclined plane rheometry, melting point, pour point, flow temperature, oil, bitumen, phase transition, polymorphism.

*Simple method for determining the pour point of viscous fluids using a inclined plane rheometer Deкар-022 was developed. The method differs from the known method according to GOST 20287-91 and enables to determine the pour points of up to 16 samples in their volume of 0.2 ml at once. Algorithm for calculating the pour point as X-coordinate of center of maximum curvature of the trajectory versus the temperature of panel was proposed.*

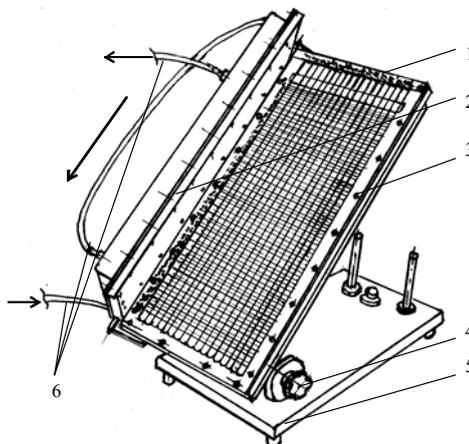
### Введение

Температуры фазовых переходов, в частности, температуры плавления – застывания для индивидуальных веществ и температуры текучести для многокомпонентных смесей, в том числе нефтей, являются важнейшими характеристиками веществ. В случае нефтей температура текучести определяет энергетические и финансовые затраты на ее добычу и трубопроводный транспорт. Ранее в [1] нами был предложен метод определения температур застывания вязких индивидуальных жидкостей и нефтей по их гравитационному течению по канавкам-направляющим наклонной охлаждаемой металлической поверхности. Описанный метод был основан на анализе длин траекторий застывания фиксированных объемов образца с понижением температуры наклонной панели. В данной работе предложен принципиально новый метод, преимуществом которого является возможность определения температур текучести многокомпонентных смесей, температур плавления индивидуальных веществ и температур полиморфных превращений жидкокристаллических термотропных веществ одновременно для 16 образцов. Важным преимуществом описанного метода является возможность оценки температур текучести смолистых нефтей, определение которых другими методами, включая методы по ГОСТ 20287-91 [2], ASTM 5853-95 [3], D 97-09 [4], ISO 3016 [5], дают значительные погрешности.

### Экспериментальная часть

Измерения образцов проводились на реометре Декар-022 [6 - 10] (рис. 1), представляющем собой дюралюминиевую термостатируемую панель регулируемого наклона с 17 полукруглыми канавками-направляющими диаметром  $\varnothing 8$  мм и длиной - 350 мм. Реометр Декар-022 снабжен внешней термостатируемой крышкой, которая может быть использована при работе при низких температурах. Чистота обработки

поверхности канавок-направляющих соответствует 12 классу. Расстояние между осями канавок-направляющих 9 мм. Температура панели задается термостатом или криостатом и контролируется электронными термометрами ЛТ-300 ( $\pm 0,01^\circ$ ) (Россия) или SH-144 ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) (Китай), размещаемыми в



**Рис. 1 - Реометр Декар-022<sup>1)</sup> с термостатируемой крышкой (модель «книжка») для исследования текучести вязких жидкостей: 1 – термостатируемая металлическая панель регулируемого наклона с канавками-направляющими, 2 - откидная термостатируемая крышка, 3 – прозрачная крышка со шкалой, 4 – ручка для установки и фиксации угла наклона панели, 5 – основание, 6 – шланги для подачи теплоносителя (хладоагента)**

центральной канавке-направляющей, а также термометром, находящимся в проточной ячейке на выходе хладоагента (теплоносителя) из термостатируемой рубашки панели. Точность дозирования фиксированных объемов исследуемых жидкостей

<sup>1)</sup> Изг. ООО «Прикладная химия – новые технологии», г. Казань

дозаторами Сайентифик Фишер на канавки-направляющие панели составляет 0,5%.

Процесс плавления многокомпонентных смесей и нефтей представляет собой сложный процесс, обратный процессу фракционной кристаллизации [11]. При плавном нагревании твердой смеси из нее начинает выделяться жидкая фаза, образованная самыми легкоплавкими компонентами смеси. При высокой скорости нагрева панели возможно возникновение ситуации, когда жидкая фаза, образовавшаяся в месте контакта образца с панелью, может привести в движение еще не расплавившуюся «шапку» образца. В этой связи, как представляется, использование в эксперименте небольших объемов образцов (0,2 мл) и невысокой скорости нагрева панели после замораживания образцов позволяет исключить такую возможность. В данной работе использован криостат марки LOIP FT-316-40 производства завода Термекс (г. Томск). При включении криостата, имеющего температуру теплоносителя  $-20^{\circ}\text{C}$ , на нагрев до  $+70^{\circ}\text{C}$  обеспечивается стабильная скорость подъема температуры, близкая к 2 град/мин.

#### Последовательность операций при определении температур плавления/текучести

- установка панели реометра в горизонтальное положение, контролируемое уклономером (или инклинометр);
- последовательное дозирование фиксированных объемов предварительно подогретых до  $50^{\circ}\text{C}$  образцов (напр. 0,2 мл) на нулевые отметки канавок-направляющих панели при температуре панели  $t = 20^{\circ}\text{C}$ , которая, однако, может быть снижена для предотвращения значительного растекания образцов по канавкам-направляющим панели;
- охлаждение панели до температуры ниже ожидаемой температуры плавления/текучести образцов, обеспечивающей застывание всех образцов, путем подачи в рубашку панели хладагента (теплоносителя) из криостата;
- фиксация по шкале, нанесенной на прозрачную крышку 3 (рис. 1), величин траекторий растекания образцов  $L_0$ , которые будут необходимы для корректировки измеренных траекторий протекания;
- перевод панели в наклонное положение под углом  $70^{\circ}$  к горизонту;
- включение криостата на нагрев панели до температуры  $50 - 70^{\circ}\text{C}$  (скорость нагрева 2 град/мин);
- съем (фотофиксация) длин траекторий протекания  $L$  образцов с ростом температуры с интервалом в  $\sim 1^{\circ}\text{C}$ ;
- корректировка длин траекторий протекания  $L$  путем вычитания из них начальных длин траекторий растекания  $L_0$  и построение зависимостей  $L-L_0 = f(t)$  для всех образцов.

Наиболее подходящей функцией для описания восходящей ветви экспериментальной зависимости длины траектории протекания образца от температуры панели оказалась кубическая функция:

$$L-L_0 = A \cdot (t-B)^3 \quad (1)$$

со смещенной по оси температур на величину  $B$  нулевой точкой по ординате, где  $A$  и  $B$  – параметры уравнения, определяемые статистической обработкой 5 - 7 пар экспериментальных точек  $L-L_0$  и  $t$  ( $t$  – температура

панели,  $^{\circ}\text{C}$ ). Первоначально предполагалось, что именно параметр  $B$  уравнения можно использовать в качестве численной оценки температуры текучести. Однако, как показал анализ, величина  $B$  зависит от скорости роста  $L-L_0$  с повышением температуры, т.е. в конечном счете от параметра  $A$  уравнения течения. Чтобы разорвать связь между искомой температурой текучести и скоростью роста длины траектории протекания  $L-L_0$  после достижения этой температуры (или температуры фазового перехода для индивидуальных веществ), был разработан вариант оценки последней по положению центра максимальной кривизны восходящей ветви зависимости  $L-L_0(t)$ , аппроксимированной уравнением (1).

К дополнительным факторам, определяющим точность определения температуры текучести, можно отнести скорость подъема температуры и ее постоянство во время эксперимента, объем испытуемого образца, теплофизические (теплоемкость, теплопроводность, плотность) свойства как образца, так и материала панели, смачивающие свойства образца по отношению к материалу панели, угол наклона панели при подъеме температуры, определяющий величину сдвигового напряжения. Можно ожидать, что при высокой скорости нагрева панели из-за инерционности процесса теплообмена между панелью и испытуемым образцом будут получаться несколько завышенные оценки температур плавления/текучести. В данной работе метод апробирован на анализе кривых плавления/течения 11 образцов смолистых нефтей и природных битумов (образцы 3 и 11) различных месторождений Республики Татарстан.

*Алгоритм математической обработки экспериментальных данных и расчета температур плавления/текучести по положению центра максимальной кривизны зависимости  $L-L_0 = f(t)$ :*

- обработка восходящей ветви экспериментальной зависимости  $L(t)$  (5-7 пар экспериментальных точек) по соотношению

$$L-L_0 = A \cdot (t-B)^3; \quad (2)$$

- запись в аналитическом виде уравнения кривизны  $k(t)$  восходящей ветви  $L-L_0 = A \cdot (t-B)^3$

$$k(t) = \frac{|d^2 L / dt^2|}{[1 + (dL/dt)^2]^{2/3}} = \frac{6 \cdot A \cdot (B-t)}{[1 + [3 \cdot A \cdot (t-B)^2]^{2/3}}; \quad (3)$$

- нахождение абсциссы точки  $t_{MAX}$  максимальной кривизны решением уравнения (4)

$$\frac{dk(t)}{dt} = \left[ \frac{6 \cdot A}{[9 \cdot A^2 \cdot (B-t)^4 + 1]^{3/2}} - \frac{324 \cdot A^3 \cdot (B-t)^2}{[9 \cdot A \cdot (t-B)^2 + 1]^{5/2}} \right] = 0 \quad (4)$$

полученного дифференцированием (3) по температуре  $t$ ;

- расчет максимальной кривизны производится подстановкой  $t_{MAX}$  в (3), а расчет радиуса максимальной кривизны - по соотношению  $R_{MAX} = 1/k(t_{MAX})$ ;

- расчет координат  $\xi$ ,  $\eta$  центра максимальной кривизны, абсцисса которого (ось температур) принимается за температуру плавления/текучести образца

$$\xi = t + \frac{(B-t)}{2} \left[ 1 + (3A(t-B)^2) \right]; \quad (5)$$

$$\eta = A(t-B) - \frac{\sqrt{1 + [3A(t-B)]^2}}{6A(t-B)} \quad (6)$$

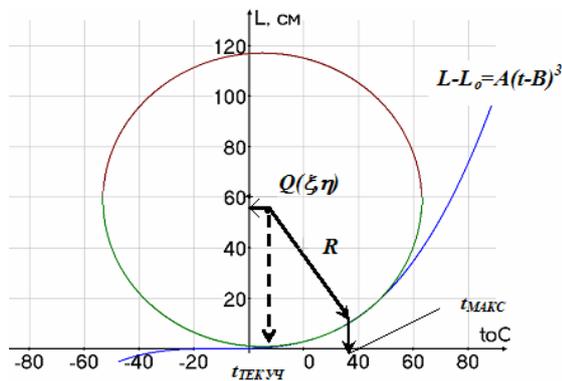


Рис. 2 - Графическое представление алгоритма определения  $t_{ТЕКУЧ}$  (образец 11)

Полученные характеристики центров максимальной кривизны нефтей (табл. 1) были использованы нами в выявлении их взаимосвязи с составом нефтей.

Таблица 1 - Параметры уравнения (4) течения нефтей, точки и центра максимальной кривизны

№	$A \cdot 10^3$	$B$	$\xi(t_{ТЕКУЧ}, \text{°C})$	$\eta$	$t_{МАКС}$	$R$
1	2,130	12,0	15,3	12,5	20,4	12,3
2	7,592	20,2	22,0	6,6	24,6	6,5
3	0,132	-43,7	-30,3	50,2	-10,1	49,4
4	19,80	21,5	22,6	4,1	24,2	4,0
5	12,32	19,8	21,2	5,2	23,3	5,1
6	8,690	20,0	21,6	6,2	24,1	6,1
7	4,261	19,8	22,2	8,8	25,7	8,7
8	7,501	20,9	22,7	6,6	25,4	6,6
9	5,802	20,6	22,6	7,6	25,7	7,5
10	6,590	17,4	19,3	7,1	22,2	7,0
11	0,100	-10,6	4,8	59,0	28,5	58,1

Примечание:  $A, B$  – коэффициенты уравнения  $L=A \cdot (t-B)^3$ ;  $\xi, \eta$  – координаты центра максимальной кривизны ( $x, y$ );  $\xi$  – температура текучести,  $^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{МАКС}$  – абсцисса точки зависимости  $L(t)$  с максимальной кривизной,  $R$  – радиус кривизны в точке максимальной кривизны зависимости  $L-L_0=A \cdot (t-B)^3$ .

Были установлены двухпараметровые зависимости (7) и (8) содержания асфальтенов (ASF, %) и смол (SML, %) в нефти от найденной температуры текучести и радиуса центра максимальной кривизны (точка по образцу 11 опущена):

$$ASF, \% = -0,291 + 0,0147 \cdot R + 0,0135 \cdot t_{ТЕКУЧ} \quad (7)$$

$r = 0,864, s = 0,013,$

где  $r$  – коэффициент корреляции,  $s$  – среднеквадратичная ошибка.

$$SML, \% = 0,763 - 0,0166 \cdot R - 0,0169 \cdot t_{ТЕКУЧ} \quad (8)$$

$r = 0,771; S = 0,035$

Закономерно было ожидать, что полученные характеристики нефтей – температура текучести и радиус центра максимальной кривизны будут коррелировать с кинематической вязкостью нефтей при  $20^{\circ}\text{C}$ .

$$\nu, \text{мм}^2/\text{с} = -2439,99 + 98,5139 \cdot t_{ТЕКУЧ} + 110,175 \cdot R \quad (9)$$

$r = 0,86; S = 88,4$

Полученные на склон-реометре характеристики нефтей – температура текучести  $t_{ТЕКУЧ}$  и радиус максимальной кривизны  $R$  могут быть использованы в кластерном анализе на предмет оценки близости их группового состава и физико-химических свойств. На рис. 3 и 4 показаны дендрограммы (метод кластеризации: Nearest Neighbor, дистанционная метрика: Squared Euclidean), построенные с использованием данных по составу и по координатам центра максимальной кривизны, соответственно.

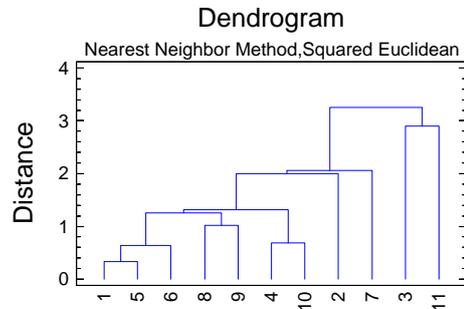


Рис. 3 - Дендрограмма нефтей, построенная с использованием данных по групповому составу (асфальтены, смолы, парафины)

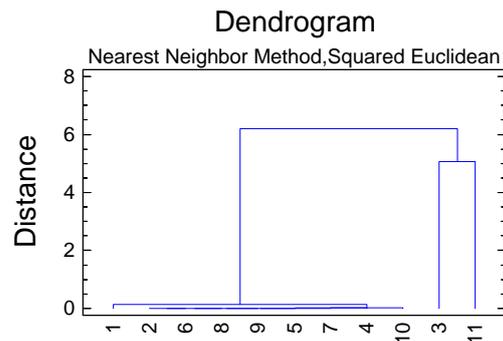


Рис. 4 - Дендрограмма, построенная с использованием характеристик центра максимальной кривизны зависимости  $L-L_0(t)$  нефтей, определенной на капельном склон-реометре

Можно видеть, что обе дендрограммы выделяют образцы 3 и 11 (в правой части). Максимально удаленным от грозди 3-11 на обеих дендрограммах является образец 1.

### Заключение

Предложен склон-реометрический метод определения температур плавления/текучести веществ и алгоритм обработки экспериментальных данных, которые апробированы на смолистых высоковязких нефтях месторождений Республики Татарстан. За температуру плавления/текучести образца предложено принимать абсциссу центра максимальной кривизны зависимости длины траектории протекания от температуры. Метод может быть стандартизован, поскольку по сравнению с действующими отечественными и международными стандартами определения соответствующих характеристик фазовых переходов веществ позволяет исследовать одновременно до 16 образцов при их капельном объеме.

## Литература

- 1 V.F. Nikolaev, A.V. Egorov, I.V. Nikolaev, R.B. Sultanova, *Petrol. Sci. Technol.*, **31**, 3, 276–283 (2013)
- 2 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания (ГОСТ 20287-91). М.: Изд-во станд-ов, 1992. 15 с.
- 3 Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils (ASTM D5853-95) / ASTM International, 2009. 13 p.
- 4 Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (ASTM D97-09) / ASTM International. 10 p.
- 5 Petroleum Products – Determination of Pour Point (ISO 3016) / Intern. Organization for Standartization, 1994. 6 p.
- 6 Пат. РФ 101193 (2011)
- 7 В.Ф. Николаев, А.В. Егоров, М.А. Васин, И.В. Николаев // Завод. лабор-я. Диагн. материалов, **78**, 10, 31-35 (2012)
- 8 В.Ф. Николаев Экспресс-методы тестирования композиционных продуктов нефтепромышленной химии и моторных топлив. Изд. КНИТУ, Казань, 2012. 124 с.
- 9 В.Ф. Николаев, А.В. Яшина, Р.Б. Султанова // Вестн. Казан. технол. ун-та. **16**, 24, 98-101 (2013)
- 10 А.В. Егоров, М.А. Васин, В.Ф. Николаев // Вестн. Казан. технол. ун-та, **14**, 11, 85-87(2011).
- 11 Н. И. Гельперин, Г. А. Носов Основы техники фракционной кристаллизации. Химия, Москва, 1986. 304 с.

---

© **В. Ф. Николаев** – д-р хим. наук, ст. науч. сотр. лаб. химии и геохимии нефти, Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (ИОФХ), проф. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ, nikolaev@iorg.ru, **А. В. Яшина** – магистр каф. ТООНС КНИТУ; **Р. А. Ильясов** - магистр той же кафедры; **Е. Е. Барская** – канд. хим. наук, науч. сотр. лаб. химии и геохимии нефти ИОФХ; **Т. Н. Юсупова** - д-р хим. наук, проф., вед. науч. сотр. лаб. химии и геохимии нефти ИОФХ; **Р. Б. Султанова** – к.х.н., доц. каф. ТООНС КНИТУ; **Г. В. Романов** – д-р хим. наук, проф., зав.лаб. химии и геохимии нефти ИОФХ.