

Увеличение доли высоковязких нефтей (ВВН) и природных битумов (ПБ) в объеме нефтедобычи Республики Татарстан, а также удаленность разрабатываемых месторождений от мест переработки повышают актуальность проблем, связанных с транспортированием таких нефтей. Нефть большинства месторождений Татарстана по плотности является средней и тяжелой вследствие высокого содержания в ней смол и асфальтенов, а по качеству – высокосернистой и высоковязкой [1, 2]. Сверхвысокомолекулярные соединения, в первую очередь асфальтены, склонны к образованию молекулярных ассоциатов, вследствие чего их химическое и физическое поведение в нефтяных системах создает многие проблемы в процессах добычи и подготовки тяжелого углеводородного сырья [1]. Поиск способов воздействия на эти системы с целью улучшения их свойств невозможен без понимания природы изменения реологических характеристик нефтей [3]. Важную роль в реологическом поведении конденсированных нефтяных систем играют поверхностные явления, возникающие в результате межфазного взаимодействия [4]. Особенности реологических и структурно-механических свойств нефтяных систем связаны с образованием определенным образом сориентированных сложных структурных единиц (ССЕ), между которыми проявляются различные типы межмолекулярных взаимодействий. Ввиду того, что условия формирования и существования структурных образований для каждой системы индивидуальны, для более эффективного управления поведением нефтяных дисперсных систем требуется детальное изучение основных закономерностей их реологического поведения [5]. В Республике Татарстан проблемы транспорта ВВН, добываемых в непосредственной близости от месторождения девонской и карбоновой нефти, решается смешением этих нефтей, что может обеспечить снижение плотности и вязкости, облегчая тем самым прокачку нефтяной смеси по нефтепроводу. Однако рост темпов добычи высоковязких и сверхвязких битуминозных нефтей при снижении доли нефти девонских горизонтов ограничивает возможности такого варианта решения этой проблемы. При обосновании различных технологий разработки месторождений и транспортировки высоковязких нефтей и битумов необходимо установить температурную зависимость реологических свойств нефти. Обычно для этой цели используется зависимость динамической вязкости нефти от температуры. Проведенные различными авторами исследования свидетельствуют, что смолы, асфальтены и высокомолекулярные парафины, находящиеся в дисперсном состоянии, вызывают неньютоновское поведение нефтей. При этом наличие смол придает нефти упругие свойства, а парафины приводят к нелинейно-вязким свойствам [6]. Целью данной работы является установление закономерностей изменения динамической вязкости тяжелых нефтяных смесей в зависимости от температуры и состава нефтей. В ходе работы проведены исследования образцов нефтяного сырья НГДУ «Нурлатнефть»: карбоновой нефти (КН) и Ашальчинского ПБ. На основе КН и ПБ

получены их смеси (НС) с различным массовым содержанием ПБ: 5% – НС1, 10% – НС2, 15% – НС3 . Измерение динамической вязкости проводили на ротационном вискозиметре Brookfield LVDV-11+Pro, позволяющем определять установившиеся зависимости образцов «динамическая вязкость η , мПа·с – скорость сдвига $\dot{\gamma}$, с-1» при определенных температурах. Исследования проводили в интервале температур от 0 до 60°C при ее дискретном изменении на 10°C. В табл. 1 приведен групповой состав образцов нефтей (данные ОАО «ВНИИУС»). По результатам исследований построены реологические кривые при 20°C (средняя температура перекачивания нефтей по трубопроводу). Реологические кривые исследуемых нефтей, представленные на рис. 1, имеют нелинейный характер, что присуще неньютоновским жидкостям, вязкость которых зависит от скорости сдвига. Отклонения от закона Ньютона происходят вследствие образования в нефти объемной пространственной структуры из высокомолекулярных компонентов [7].

| Компоненты, % масс. | Образец КН | ПБ |
|----------------------------------|------------|------|
| Асфальтены | 5 | 7,5 |
| Смолы | 23,2 | 23,8 |
| Парафино-нафтеновые углеводороды | 30,7 | 21,3 |
| Высокомолекулярные парафины | 3,1 | 1,8 |
| Ароматические углеводороды | 38 | 45,6 |

Рис. 1 – Кривые течения образцов нефтей при 20 °С с диапазоном сканирования по скорости сдвига от 6,8 до 68 с-1 содержащего значительное количество асфальтенов и высокомолекулярных смол, характерно снижение вязкости при повышении скорости сдвига свыше 20 с-1. В области малых напряжений и скоростей сдвига скорость деформации незначительна и наблюдается медленное постепенное разрушение структуры. При увеличении скорости сдвига происходит полное разрушение пространственной структуры нефти, что в дальнейшем приводит к ньютоновскому характеру ее поведения. Для смесей КН с ПБ значение вязкости повышается с увеличением скорости сдвига. Вероятно, изначально высоко структурированная система ПБ разрушается, а в нефтяной смеси могут происходить процессы реструктуризации и уплотнения пространственной сетки за счет изменения размера сольватных оболочек сложных структурных единиц. Это приводит к увеличению динамической вязкости смесей (на 20 % и более по сравнению с КН). При этом следует отметить, что прирост вязкости изученных смесей по сравнению с карбоновой нефтью, вязкость которой слабо зависит от скорости сдвига, является неаддитивным: даже незначительная добавка ПБ ощутимо повышает вязкость смеси при невысокой температуре. Температурная зависимость вязкости образцов представлена на рис. 2. Как видно из рис. 2, вязкость ПБ во много раз выше КН и не снижается до приемлемого для нефтепроводного транспорта уровня даже при температуре свыше 50°C. Для смесей КН и ПБ очевидно ухудшение реологических характеристик по сравнению с КН в области температур ниже 20°C. Рис. 2 – Зависимость вязкости образцов от температуры при скорости сдвига 34 с-1

Переход нефтяной системы из состояния покоя в состояние стационарного течения сопровождается

разрушением пространственной структуры и разрывом связей между ассоциатами. Анализ энергетических параметров структурных превращений в изучаемых системах часто осуществляют с помощью экспоненциальных аппроксимаций температурных зависимостей вязкости: $\eta = A \exp(-E_a / kT)$, (1) где множитель A считают постоянным для данной среды, а E_a интерпретируют как энергию активации вязкого течения [4]. Для неструктурированных жидкостей величина E_a постоянна в широком диапазоне температур, резкие максимумы (минимумы) E_a в коллоидных системах связаны с затратами (выделением) энергии при структурном преобразовании в среде. Таким образом, энергия активации вязкого течения характеризует прочность связей в ассоциативных комплексах в каждом структурном состоянии нефтяной системы, соответствующем данной температуре. С повышением температуры величина E_a уменьшается, что приводит к постепенному разрушению надмолекулярных структур. Энергия активации вязкого течения возрастает при переходе от менее вязких образцов к более вязким [3, 5]. Наблюдаемое отклонение от прямолинейной температурной зависимости вязкости, особенно выраженное для ПБ (рис. 3), связано с изменением структуры системы и объясняется влиянием температуры на свободную энергию активации вязкого течения в связи с дополнительной затратой энергии на разрушение межмолекулярных связей при течении [3]. Температурная зависимость энергии активации вязкого течения для ПБ (рис. 4) интересна тем, что в интервале температур 30-50 °С наблюдается скачкообразное изменение величины E_a . Это может быть обусловлено перестройкой ассоциативной структуры нефтяной системы и разрушением кристаллических фаз с выходом их из состава ассоциатов [3].

Рис. 3 – Температурная зависимость вязкости образцов в аррениусовских координатах
Рис. 4 – Температурная зависимость энергии активации вязкого течения для ПБ

Изменение структуры ассоциатов находит отражение в релаксационных параметрах ЯМР. В работах [3, 8] изучены методом импульсного ЯМР закономерности структурных изменений компонентов ПБ в широком диапазоне температур. Указано, что на температурной зависимости времен спин-спиновой релаксации групповых компонентов Ашальчинского ПБ, наблюдаются резкие скачкообразные изменения, особенно проявляющиеся для наиболее коротких времен релаксации, соответствующих асфальтенам как малоподвижным компонентам (дисперсная фаза). Эти скачкообразные изменения характеризуют реструктурирование внутри каждой из трех релаксационных фаз ССЕ. Отмечено, что каждый скачок на температурной зависимости может быть связан с изменением структуры ССЕ и ассоциатов компонентов нефти. Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ), содержащиеся в ПБ в значительной концентрации, проявляют структурирующее воздействие на окружающие молекулы, снижая их подвижность. При невысокой концентрации САВ в нефтяной системе имеется значительное количество молекул, достаточно

удаленных от надмолекулярных ассоциатов и находящихся вне сферы их действия. Такие молекулы сохраняют подвижность и характеризуются большими временами релаксации. При увеличении же концентрации САВ число молекул нефти, подверженных их структурирующему воздействию возрастает, и при определенной концентрации САВ их воздействие распространяется на все молекулы жидкости. Установленные ранее релаксационные зависимости, соответствующие температурным изменениям макрохарактеристики – динамической вязкости, подтверждает важную роль реструктуризации компонентов ССЕ при исследовании реологии нефтяных конденсированных дисперсных систем. Указанные закономерности согласуются с установленными данными по изменению реологических свойств изученных нефтяных смесей. Установлено, что сочетание высокого содержания асфальтенов и парафинов в образцах смесей приводит к изменению вида кривых течения по сравнению с КН. Часто для реологической оценки вязкости при трубопроводном транспорте используют кинематическую вязкость, по которой известным методом может быть найдено значение динамической вязкости при определенной температуре. Сопоставление результатов определения кинематической и динамической вязкости при 20 °С исследуемых образцов нефтей показывает корреляцию увеличения этих показателей с ростом содержания в нефтяной смеси ПБ. Однако следует учесть, что все расчетные значения динамической вязкости изученных образцов оказываются выше экспериментальных, и особенно явно это различие для ПБ, демонстрирующего наибольшее отклонение от ньютоновского поведения (табл. 2). Таблица 2 – Значения кинематической и динамической (экспериментальной и расчетной) вязкостей образцов при 20°С

| Образец | ν , мм ² /с | ρ , г/см ³ | η (эксп.), мПа·с | η (расч.), мПа·с | Отн. откл η , % | КН | |
|---------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|--------|-------|
| 124,0 | 0,9109 | 125,7 | 112,9 | 11,28 | НС1 | 161,9 | |
| 130,8 | 0,9173 | 148,5 | 11,96 | НС2 | 178,7 | 0,9200 | |
| 136,9 | 164,4 | 16,75 | НС3 | 188,2 | 0,9224 | 141,9 | |
| 173,6 | 18,27 | ПБ | 2747,7 | 0,9621 | 1905,0 | 2643,3 | 27,93 |

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что определение таких физических свойств нефти, как плотность и вязкость, при фиксированной температуре не позволяют в полной мере прогнозировать структурно-механические и реологические свойства нефтяной системы с высоким содержанием САВ и парафинов. Сложные структурные изменения, происходящие при компаундировании карбоновой нефти с высоковязкими нефтями и битумами для последующей транспортировки по трубопроводу, могут существенно затруднить такой вариант совместного транспорта утяжеленной нефтяной смеси на нефтеперерабатывающие предприятия. Отдельно следует отметить важность оценки коллоидной устойчивости смесей тяжелых нефтей в связи с проблемой асфальтено-смоло-парафиновых отложений на внутренней поверхности нефтепровода. Наряду с традиционными, но имеющими очевидные ограничения методами улучшения реологии нефти (добавление реагентов – присадок, легких дистиллятов, температурное воздействие), в целях

облегчения транспорта по нефтепроводу необходимо разрабатывать и внедрять методы, основанные на изменении группового состава нефтей путем снижения концентрации смол и асфальтенов. Это возможно при использовании процесса экстракционного разделения на этапе подготовки тяжелой высоковязкой нефти на месторождении.