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 Депар-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 Депар-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 Депар-022 [1]) 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 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°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 инклиномер); - последовательное дозирование фиксированных объемов предварительно подогретых до 50°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° 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: (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 ; (2) - запись в аналитическом виде уравнения кривизны $k(t)$ восходящей ветви ; (3) нахождение абсциссы точки t_{MAX} максимальной кривизны решением уравнения (4) (4) полученного дифференцированием (3) по температуре t ; расчет максимальной кривизны производится подстановкой t_{MAX} в (3), а расчет радиуса максимальной кривизны - по соотношению ; расчет координат x, h центра максимальной кривизны, абсцисса которого (ось температур) принимается за температуру плавления/текучести образца (5) (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 № А•103 В х($t_{текуч}$, °C) h $t_{макс}$ 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: А, В - коэффициенты уравнения $L=Ax(t-B)^3$; x, h - координаты центра максимальной кривизны (x, y); x - температура текучести, °C, $t_{макс}$ - абсцисса точки зависимости $L(t)$ с максимальной кривизной, R - радиус кривизны в точке максимальной кривизны зависимости $L-L_0=Ax(t-B)^3$. 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 • tТЕКУЧ (7) $r = 0,864$, $s = 0,013$, где r - коэффициент корреляции, s - среднеквадратичная ошибка. $sml, \% = 0,763 - 0,0166 \cdot R - 0,0169 \cdot tтекуЧ$ (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°C. $\eta, \text{мм}^2/\text{с} = -2439,99 + 98,5139 \cdot tтекуч + 110,175 \cdot R$ (9) $r=0,86$; $S= 88,4$ Полученные на склон-реометре характеристики нефтей - температура текучести $tтекуч$ 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. [1] Изг. ООО «Прикладная химия - новые технологии», г. Казань