

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ФРАКТАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ НЕФТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА

В.И. Лесин, Ю.В. Алексеева
ИПНГ РАН, e-mail: vilesin@inbox.ru

Введение

Высокая вязкость тяжелой нефти значительно затрудняет ее извлечение из горной породы-коллектора, транспортировку и переработку. Это связано с присутствием в такой нефти высоких концентраций асфальтенов и смол, которые создают ядра коллоидных частиц нефти, являющиеся сложными структурными единицами [1]. Коллоидная частица нефти, по [1, 2], имеет мицеллярное строение и состоит из ядра, сформированного асфальтенами, и сольватной оболочки, образованной смолами и высокомолекулярными компонентами нефти. Как отмечается в [3], «нефтяная коллоидная система при заданном наборе внешних параметров может находиться не только в термодинамически равновесном состоянии, но и в некотором достаточно долго живущем метастабильном состоянии, характеристики которого определяются условиями предыдущего воздействия. Нефть способна в течение достаточно продолжительного времени сохранять свойства, приобретенные в результате предшествующего воздействия, и проявлять их в процессе последующей эксплуатации».

Авторами работ [4, 5] с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения были получены изображения коллоидных частиц нефти и их агрегатов. Характерные размеры отдельных коллоидных частиц 30–50 нм, значительная их часть формирует линейно-цепочечные структуры, характерные для агрегатов коллоидных частиц фрактального строения. В работах [5, 6] показано, что такие агрегаты действительно имеют структуру физических фракталов [7, 8]. Такие фрактальные агрегаты (ФА) приводят к появлению неньютоновских свойств вязкости нефти и зависимости текущей вязкости от предшествующих внешних физических воздействий [3, 5, 6, 8].

В [5, 6] установлена связь структуры, размеров и концентрации ФА коллоидных частиц нефти с вязкостью, предложена фрактальная теория вязкости дисперсных систем, содержащих ФА. Воздействие температуры, концентрации коллоидных частиц, напряжений сдвига (скорости сдвига) на радиус, фрактальную размерность, динамику роста и разрушения ФА хорошо изучено методами спектроскопии [7, 8]. Используя

свойства ФА [7, 8] и опираясь на фрактальную теорию [5, 6], можно осуществлять внешнее воздействие физических полей на нефть и другие дисперсные системы с целью направленного изменения величины вязкости.

В данной работе была исследована эволюция структур ФА под действием напряжений сдвига, возникающих при воздействии градиента скорости (скорости сдвига) $G = dV/dx$, с целью изучения изменения вязкости нефти во времени при остановке течения, например для проведения технологических операций на скважине или трубопроводе, а затем в ходе восстановления движения нефти.

Теория

В работах [4, 6] предложена теория вязкости коллоидных растворов, согласно которой вязкость определяется размерами и фрактальными характеристиками агрегатов коллоидных частиц. По [4, 6], вязкость η связана со средним радиусом инерции фрактальных агрегатов R и их концентрацией n соотношением:

$$\eta = \eta_{\infty}(1 + Ka^3n(R/a)^m), \quad (1)$$

где η_{∞} – вязкость при полностью разрушенных агрегатах, достигаемая при больших скоростях сдвига G порядка 1000 c^{-1} , a – радиус коллоидной частицы, m и K постоянные, зависящие от размерности ФА.

Поскольку стационарный радиус фрактальных агрегатов R зависит от градиента скорости G [7, 8]

$$R \sim G^{-\beta}, \quad (2)$$

уравнение (1) может быть приведено к виду

$$\eta = \eta_{\infty} (1 + BG^{-\alpha}) \quad (3)$$

или

$$\text{Ln} (\eta/\eta_{\infty} - 1) = \text{Ln} B - \alpha \text{Ln} G, \quad (4)$$

где $\alpha = \beta m$, $B \sim Ka^3n$.

Уравнение (3) хорошо описывает дисперсные системы, в которых формируются ФА. Это системы с низкой концентрацией коллоидных частиц порядка сотых-тысячных долей объемного процента. При высоких концентрациях коллоидных частиц, типичных для тяжелой нефти с содержанием асфальтенов, смол и парафинов порядка нескольких процентов, в системе формируются полифрактальные агрегаты [9]. Зависимость плотности полифрактального агрегата от расстояния от центра инерции имеет вид:

$$\rho_i = \rho(0)r^{-\Delta_i} \quad (5)$$

для $r_{i-1} \leq r \leq r_i, i = 1 \dots N$, где $\Delta = \Delta(r)$, т.е. $\Delta = \Delta_1$ для $0 \leq r \leq r_1$,
 $\Delta = \Delta_2$ для $r_1 \leq r \leq r_2$,

в общем случае $\Delta = \Delta_i$ для $r_{i-1} \leq r \leq r_i$; таким образом, плотность ρ_i остается постоянной для интервала значений $r_{i-1} \leq r \leq r_i$, где r_i – радиус ФА.

В условиях, когда дисперсная система приводится в движение (переходит из состояния покоя в состояние течения), напряжение сдвига изменяется в соответствии с плотностью-прочностью внешнего слоя.

Поскольку в зависимости (2) α зависит от плотности (фрактальной размерности агрегата), то с учетом полифрактальности зависимость (4) приобретает вид ломаной кривой, состоящей из линейных отрезков вида:

$$\text{Ln}(\eta / \eta_\infty - 1) = \text{Ln}B_i - \alpha_i \text{Ln}G. \quad (6)$$

При использовании экспериментальных данных уравнение (4) позволяет вычислить параметры $\eta_\infty, B_i, \alpha_i$ для получения аналитической функции, описывающей как зависимость вязкости η , так и напряжения сдвига $\tau = G\eta$ от скорости сдвига G .

Напряжение сдвига дисперсной системы с полифрактальными агрегатами будет описываться функцией вида

$$\tau(G) = \eta_\infty G + \eta_\infty B_i G^{1-\alpha_i}, G_{i-1} \leq G \leq G_i. \quad (7)$$

Параметр α_i определяется плотностью структуры данного слоя ФА. При этом, чем больше величина α_i , тем менее плотной, менее устойчивой к разрушению под действием скорости сдвига является слой ФА.

Исследуя зависимости (6) и (7), мы можем указать количество слоев в ФА и качественно охарактеризовать их плотность и прочность по отношению к воздействию скоростью сдвига.

В предлагаемой работе приводятся результаты экспериментальных исследований вязкости модельной нефти при формировании ФА в состоянии покоя и их разрушении в ходе роста и снижения скорости сдвига.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Измерения производились с помощью вискозиметра «Physica MCR 301» фирмы «Anton Paar» (Австрия) с измерительной системой в геометрии конус-плита. Подробно процедура измерения описана в [6]. Для измерения вязкости образец коллоидного раствора с начальной температурой 20 °С, находившийся при этой температуре не менее чем 10 суток, помещался в ячейку и охлаждался / нагревался до заданной температуры,

выдерживался при этой температуре 30 минут, после чего производились измерения зависимости η от G в режиме, когда каждое новое значение η при новом значении G достигало постоянного значения.

Температура начала выпадения твердой фазы из модельного образца нефти, определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии, составила $\approx 40^\circ\text{C}$, плотность при комнатной температуре $0,96 \text{ г/см}^3$, содержание нерастворимых в гептане фракций, включающих асфальтены и смолы, составило 27%. Вязкость нефти исследовалась в диапазоне температур $5\text{--}25^\circ\text{C}$, т.е. в области возникновения коллоидных частиц.

На рис. 1 показан пример обработки данных по снижению вязкости при росте G от $0,0126$ до 100 с^{-1} с использованием формулы (6). В данном случае, начиная с $G \approx 5,7 \text{ с}^{-1}$ ($\text{Ln}G = 1,74$ – крайний участок ломаной), когда значение α_i становится близким к 1 и, следовательно, $B_i G^{1-\alpha_i}$ практически не зависит от G , нефть становится ньютоновской жидкостью, для которой напряжение сдвига τ линейно растет с ростом G .

Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных значений температуры.

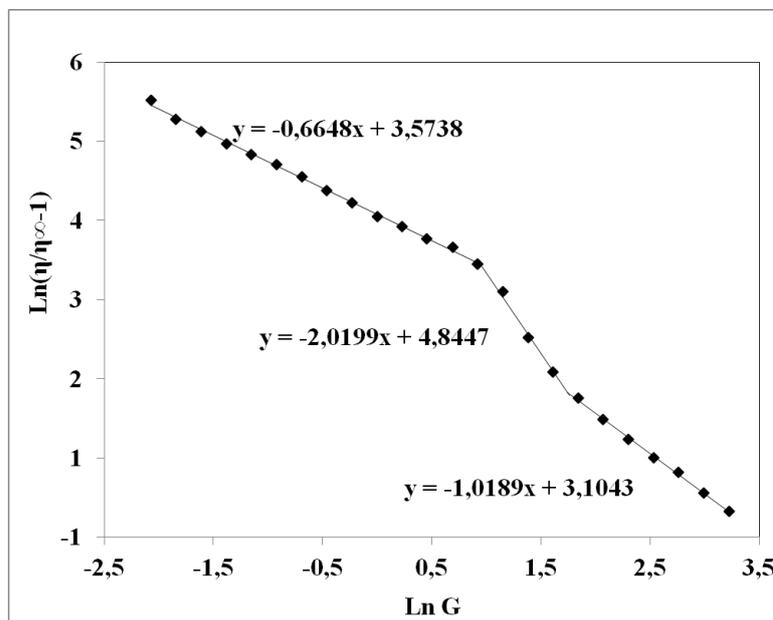


Рис. 1. Зависимость $\text{Ln}(\eta / \eta_\infty - 1)$, $\text{Ln}G$, полученная для образца нефти при температуре 5°C . С ростом G величина α_i принимает значения $0,6648, 2,0199, 1,0189$

На рис. 2 показана зависимость $\tau(G)$ в диапазоне значений до 10 с^{-1} для образца при температуре 5°C в ходе роста скорости сдвига. Точки – экспериментальные данные,

сплошная линия – функция, полученная на основе обработки данных по формуле (6) (см. рис. 1):

$$\eta_{\infty} = 0,560 \text{ Па}\cdot\text{с},$$

$$B_1 = 35,65, \alpha_1 = 0,6648 \text{ при } 0,126 \text{ с}^{-1} \leq G \leq 2,554 \text{ с}^{-1},$$

$$B_2 = 127,07, \alpha_2 = 2,0199 \text{ при } 2,554 \text{ с}^{-1} \leq G \leq 5,689 \text{ с}^{-1},$$

$$B_3 = 22,29, \alpha_3 = 1,0189 \text{ при } 5,689 \text{ с}^{-1} \leq G \leq 25,1 \text{ с}^{-1}.$$

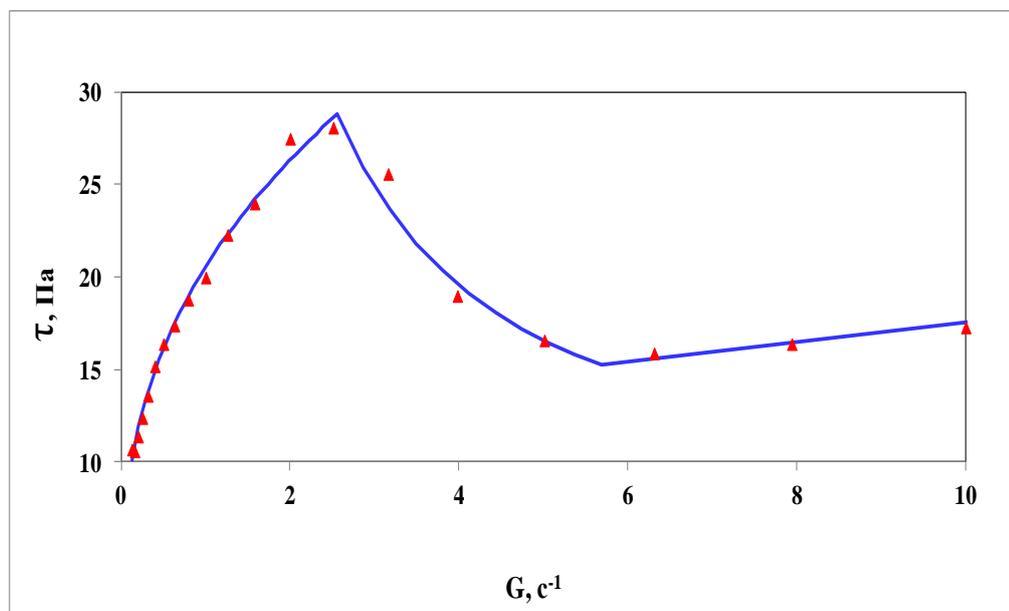


Рис. 2. Зависимость $\tau(G)$, полученная в ходе роста скорости сдвига G для образца 1 с температурой $5\text{ }^{\circ}\text{C}$; точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет по формуле (6)

На рис. 3 показана типичная зависимость $\tau(G)$ в диапазоне значений скорости сдвига $0,1 \text{ с}^{-1} \leq G \leq 100 \text{ с}^{-1}$. В области значений $0,7 \text{ с}^{-1} < G < 2,8 \text{ с}^{-1}$ наблюдается типичное снижение напряжения сдвига при росте скорости сдвига. Начиная с $G \approx 39 \text{ с}^{-1}$, $\alpha_i = 0,94 \approx 1$, нефть становится ньютоновской жидкостью, когда τ линейно зависит от G . Точки – экспериментальные данные, сплошная линия построена на основании экспериментальных данных, вычисленных из зависимости (6).

Во всем исследованном диапазоне температур наблюдалось совпадение рассчитанных аналитических функций с экспериментальными данными.

Зависимости, показанные на рис. 1, 2 и 3, наблюдались при всех значениях температуры. При этом амплитуда «зубца» на зависимости $\tau(G)$ снижалась с ростом температуры, и при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ «зубец» не регистрировался в пределах точности измерения вязкости.

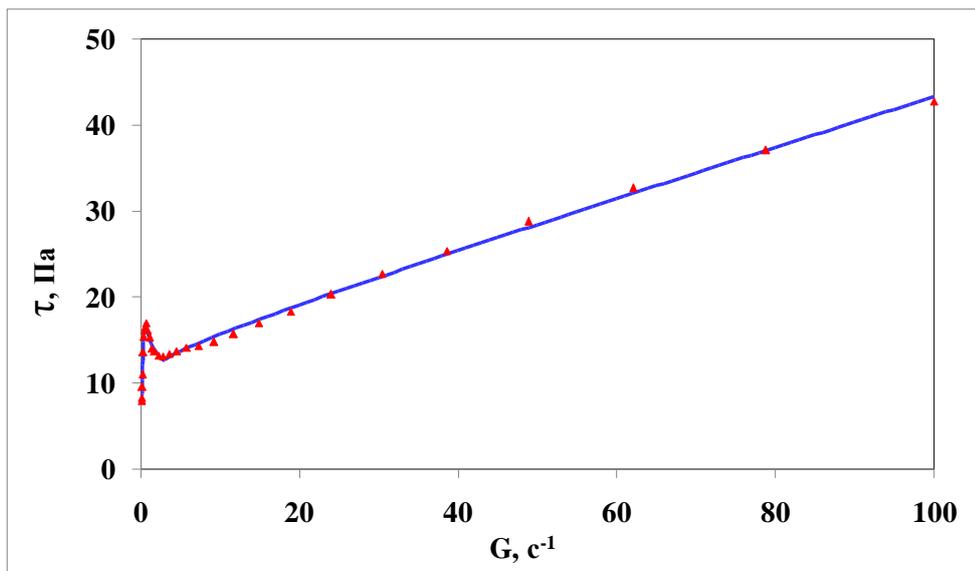


Рис. 3. Зависимость $\tau(G)$ для образца 2, снятая при температуре 15 °С в диапазоне значений 0,1 с⁻¹ – 10 с⁻¹; точки – экспериментальные данные, сплошная линия построена на основании параметров, вычисленных из обработки данных по формуле (6)

Снижение напряжения сдвига с ростом скорости сдвига, которое наблюдается после монотонного роста напряжения с ростом G , связано с тем, что слой, следующий за внешним плотным и прочным слоем с характерным значением $\alpha_i < 1$, имеет более низкую прочность по отношению к разрушению, что проявляется в росте α_i до величины, большей 1. В приведенном на рис. 3 примере $\alpha_i = 2,0199$. Как следует из формулы (7), линейный рост напряжения сдвига $\eta_\infty G$ в определенном диапазоне значений G не может компенсировать резкое снижение вязкости за счет компоненты, связанной с разрушением ФА, – $B_i G^{1-\alpha_i}$. Из формулы (7) следует, что с уменьшением величины $B_i G^{1-\alpha_i}$ за счет повышения температуры, разрушения ФА и/или увеличения плотности под действием внешних факторов такой аномальный тип зависимости $\tau(G)$ будет постепенно исчезать, что и наблюдалось в данном эксперименте.

Исследования влияния величины сдвига и продолжительности сдвигового воздействия, а также температуры, проведенные в ряде работ [6–10], показали, что плотность (фрактальная размерность) ФА растет с ростом величины и продолжительности скорости сдвига, размерность (плотность) ФА растет во времени при заданной температуре. Термодинамический подход, из которого следует, что площадь контакта коллоидные частицы – жидкость должна стремиться к уменьшению, поскольку при этом снижается величина свободной энергии системы, также указывает на вышеприведенные закономерности реакции дисперсной системы на воздействия.

На рис. 4 показан пример измерения $\tau(G)$ при росте (верхняя кривая) и снижении (нижняя кривая) G .

Видно, что для приведения в движение с достаточно большой скоростью сдвига требуется меньшее напряжение, чем для приведения в движение с малой скоростью сдвига (кривая 1). Это соответствует особенности нефтяных дисперсных систем сохранять длительное время «память» от истории предыдущих воздействий [3]. В соответствии с ранее обнаруженным явлением [9, 10] длительное воздействие напряжения сдвига (скорости сдвига) приводит к увеличению плотности агрегата и, как следствие, к снижению показателя степени в зависимости (7). При значении $\alpha_i = 0$ нефть становится ньютоновской жидкостью с малой величиной вязкости, не зависящей от скорости сдвига. Рис. 4 демонстрирует, как изменяются условия приведения нефти в состояние движения после длительной остановки течения или фильтрации. В области малых значений G величина τ при росте скорости сдвига превышает величину τ при снижении скорости сдвига более чем в 20 раз. При этом, чем меньше G , тем больше разница в вязкости (см. участок до $0,2 \text{ c}^{-1}$). Приведенное на рис. 4 сравнение показывает, насколько опасна остановка фильтрации / течения нефти, находящейся при температуре выпадения коллоидных частиц, для восстановления течения / фильтрации.

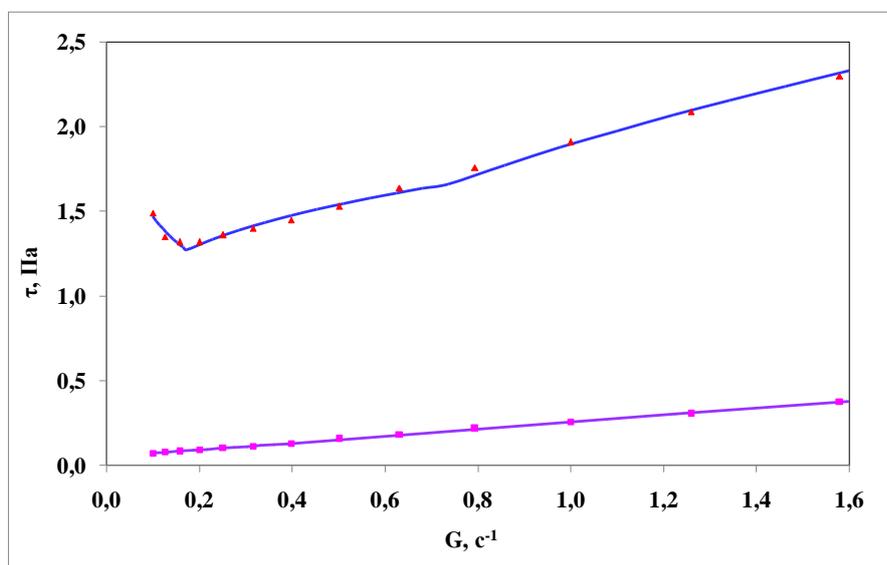


Рис. 4. Зависимости $\tau(G)$ от скорости сдвига, полученные при росте скорости сдвига от $0,17$ до 100 c^{-1} (верхняя кривая) и при снижении скорости сдвига от 100 до $0,17 \text{ c}^{-1}$ (нижняя кривая), температура $10 \text{ }^\circ\text{C}$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при длительном нахождении в состоянии покоя рост ФА на определенной стадии сопровождается появлением слоя слабо

связанных между собой коллоидных частиц нефти, что соответствует линейно-цепочечным структурам, подобным приведенным в [4, 5]. При дальнейшем росте при постоянной температуре внешний слой ФА агрегата уплотняется, что соответствует снижению избыточной свободной энергии системы, пропорциональной площади раздела «поверхность коллоидной частицы – вмещающая жидкость». Уплотненный слой сохраняется длительное время и после нагрева, что соответствует данным [3] о длительном сохранении свойств нефти (в том числе вязкости) при температурных изменениях.

Проведенные исследования показывают важность учета эволюции ФА в нефти при решении задач, связанных с необходимостью остановки и восстановления движения нефтяного флюида.

Выводы

Установлено, что при длительном нахождении в неподвижном состоянии в нефти образуются полифрактальные агрегаты с прочным поверхностным слоем, который препятствует фильтрации и течению нефти в трубопроводах. Предложено теоретическое обоснование аномальной зависимости напряжения от скорости сдвига, выражающееся в снижении напряжения при росте скорости сдвига. Рекомендуется проводить предварительные исследования эволюции вязкости нефти для принятия решений о возможности остановки на определенный интервал времени добывающих скважин и трубопроводов.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности», № АААА-А16-116031750016-3) с использованием результатов работ, выполненных в рамках Программы ФНИ государственных академий наук на 2015–2018 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
2. Pfeiffer J.Ph., Saal N.J. Asphaltic bitumen as colloid system // J. Phys. Chem. 1940. Vol. 44. P. 139–149.
3. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Долгоживущие метастабильные состояния коллоидных структур нефтяных остатков // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 3. С. 45–47.

4. *Lesin V.I., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B.* Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures. // *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2011. Vol. 392. P. 88–94.
5. *Лесин В.И., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б.* Структура совместных агрегатов коллоидных наночастиц нефти и магнитных наночастиц окислов железа [Электрон. ресурс] // *Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: электрон. науч. журн.* 2010. Вып. 1(1). 11 с. – Режим доступа: <http://www.oilgasjournal.ru> (Дата обращения 27.09.2018).
6. *Лесин В.И., Клепиков И.А., Лесин С.В.* Использование сдвигового воздействия для снижения вязкости нефти [Электрон. ресурс] // *Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: электрон. науч. журн.* 2016. Вып. 1(13). 12 с. – Режим доступа: <http://www.oilgasjournal.ru> (Дата обращения 27.09.2018).
7. *Жюльен Р.* Фрактальные агрегаты // *УФН.* 1989. Т. 157, № 2. С. 339–357.
8. *Sonntag R.C., Russel W.B.* Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses: I. Shear experiments // *J. Colloid Interface Sci.* 1986. Vol. 113, No. 2. P. 399.
9. *Roldugin V.I.* The characteristics of fractal disperse system // *Russ. Chem. Rev.* 2003. Vol. 72, No. 11. P. 913–937.
10. *Lin M.Y., Lein K., Lindsay H.M., Weitz D.A., Ball R.C., Meakin P.* The structure of fractal colloidal aggregates of finite extent // *J. Colloid Interface Sci.* 1990. No. 1. P. 263–280.