

О. А. Коновал*, А. С. Макаров

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ДИНАМІЧНОЇ В'ЯЗКОСТІ І ТИКСОТРОПІЇ ВИСОКОВ'ЯЗКОЇ НАФТИ ЗА ПРИСУТНОСТІ ВИЩИХ СПИРТІВ ПРИ РІЗНІЙ КОНЦЕНТРАЦІЇ

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України,
Україна, 03142 Київ, б-р Академіка Вернадського, 42, тел. (044) 424-01-96,
e-mail: himikjus@ukr.net

Проведено дослідження динамічної в'язкості нафти родовищ Івано-Франківської області з використанням сивушного масла, що є побічним продуктом спиртових заводів. Встановлено, що добавка сивушного масла у діапазоні 5 – 20% нижче точки текучості (20 °С) практично не впливає на в'язкість нафти і її тиксотропність. Добавка 5-10% сивушного масла може збільшувати динамічну в'язкість нафти при нарузі зсуву до 12 Па у 1,5-2,5 рази. При підвищенні температури ефект зниження в'язкості спостерігається за температури 30 °С, який нівелюється за температури 40 °С. Показано, що системи з сивушним маслом також мають неньютонівський характер течії, що є наслідком вмісту парафінів та їх вкрай низькою розчинністю у нижчих спиртах.

К л ю ч о в і с л о в а: високов'язка нафта, сивушне масло, реологічні властивості, тиксотропність, в'язкопружність.

ВСТУП. У процесі розроблення родовищ «легкої» нафти залишається все менше і менше. Серед розвіданих запасів на сьогодні переважають «важкі» нафти [1]. Оскільки з часом зростає заводнення нафтових родовищ, то при видобуванні нафти використовують трасерні дослідження. Серед маркерів, які використовують, зустрічаються й нижчі спирти, такі як пропанол, бутанол, пентанол [2,3].

Високов'язка (важка) нафта створює чимало проблем при її видобуванні. У

процесі видобування стикаються також із проблемами, що зумовлені міжремонтним періодом свердловин та обладнання, пов'язаного з розробленням надр. Головною причиною виходу з ладу обладнання є наявність у нафті парафінів і смолистих речовин, які більшою мірою перетворюють систему з ідеального розчину на емульсію (органіка з високою молекулярною масою у леткій органіці). Вони ж накопичуються на деталях насосів і транспортувальних трубах, що тягне за собою часті-

© О.А. Коновал, А.С. Макаров, 2020

ші ремонти і, як наслідок, простої.

Не останнім чинником, що впливає на рентабельність виробництва, є транспортування нафти – що вища в'язкість, то більше потрібно енергії на підтримування її в рідкому стані. На практиці такий параметр як в'язкість нафти використовують значно частіше за інші реологічні характеристики. У зв'язку з цим праці багатьох дослідників присвячено вивченню чинників, що впливають на в'язкість нафти. Нафти з густиною 880–980 кг/м³ і в'язкістю 10–100 мПа·с прийнято вважати важкими, а нафти з в'язкістю 100–10000 мПа·с і густиною понад 1000 кг/м³ – надважкими [4].

Зі збільшенням вмісту парафінів у нафті зростає і її температура застигання. А за низьких температур нафта зі вмістом парафінів проявляє різко виражені неньютонівські (в'язко-пластичні, в'язкопружні, тиксотропні) властивості [5].

В'язкопружні властивості деяких нафт вперше було виявлено в 1970-х роках. На той час було добре досліджено в'язкопружні властивості дисперсних систем і полімерів, однак з'ясувалося, що й деякі важкі нафти мають подібні властивості. У праці [6] наведено результати дослідження впливу в'язкопружних властивостей нафти на процес її фільтрації крізь пористе середовище. Автори зазначили, що під час руху нафти крізь пористе середовище, що є складною системою каналів нерегулярної форми, у нафті виникають напруження зсуву, що призводить до збільшення її ефективної в'язкості у пористому середовищі і є основою віднесення її до неньютонівських рідин. Через такі тиксотропні властивості нафти її фі-

льтрація припиняється в пластових зонах, віддалених від свердловин, коли градієнти тисків виявляються недостатніми для руйнування внутрішньої структури в нафті і на початку процесу фільтрації. Цей чинник збільшує обсяг пласта, не залученого до розроблення [7].

Для опису властивостей неньютонівських рідин застосовують параметр ефективної в'язкості η_e . Ефективну в'язкість нафти за різних швидкостей і напруг зсуву описує формула:

$$\eta_e = \tau / \dot{\gamma}, (1)$$

τ – миттєве значення напруги зсуву, Па; $\dot{\gamma}$ – миттєве значення швидкості зсуву, 1/с.

Цей параметр широко використовують у реології, він дає змогу розглядати неньютонівські рідини як системи зі змінною в'язкістю, що залежить від швидкості (напруги) зсуву [8].

Дослідженнями газованої в'язкопружної нафти встановлено, що в'язкопружні властивості газованої рідини істотно впливають на втрату напору. Технологічне питання підтверджує важливість і доцільність розроблення методів регулювання реологічних властивостей таких систем, а саме – зменшення їхньої в'язкості. Використання сивушного масла (СМ) для зниження в'язкості нафти при її видобуванні і транспортуванні може мати сенс, оскільки собівартість такого продукту є низькою.

Метою цієї роботи є визначення впливу концентрації сивушного масла на реологічні характеристики високов'язкої нафти за зміни температури.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для дослідження впливу

на в'язкість нафти використовували сивушне масло наступного складу таблиця 1 (дані виробника).

Т а б л и ц я 1

Склад сивушного масла

Речовина	Вміст, %
Ізоаміловий спирт	47,00
Ізобутиловий спирт	16,40
н-Бутиловий спирт	0,80
н-Пропіловий спирт	18,50
Етиловий спирт	8,20
Метилловий спирт	0,02
Гексиловий спирт та інші вищі спирти	0,35
Пропіонова кислота	0,28
н-Масляна кислота	0,04
н-Валеріанова кислота	0,16
Ефіри	0,79
Альдегіди і кетони	0,42
Інші органічні сполуки	2,05
Вода	5,00

Зразки нафти було взято у різних родовищах Івано-Франківської області. Фізико-хімічні характеристики нафти визначали за допомогою наступних методик: "ГОСТ 2477-2014. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды", "ГОСТ 11858-66. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ", "ГОСТ 11851-2018 Нефть. Методы определения парафинов", "ГОСТ Р 50802-95 Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов", "ГОСТ 32463-2013 Нефтепродукты. Определение температуры потери текучести методом автоматического наклона", "ГОСТ 6370-83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей", "ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы опреде-

ления фракционного состава". Результати випробувань наведені у таблиці 2.

Для подальших досліджень підготовка нафти складалася з наступних етапів: зневоднення, знесолення, стабілізація [9]. Стабілізацію проводили за температури 110–120 °С у колбі Вюрца.

Нафтовмісні системи готували у співвідношеннях: 5 м. ч. СМ і 95 м. ч. нафти, 10 м. ч. СМ і 90 м. ч. нафти, 20 м. ч. СМ і 80 м. ч. нафти, вимішували на магнітній змішувальці при 500 об/хв. за температури 30 °С.

Т а б л и ц я 2.

Характеристики нафти

Параметр	Значення
Густина за 20 °С, г/см ³	0,964
Вміст вільної води, %	–
Вміст кристалогідратної води за Діном – Старком, %	<0,03
Сумарний вміст смол, %	15,66
Вміст лінійних смол, %	3,19
Вміст фенолоформальдегідних смол, %	10,12
Вміст нафтових смол, %	1,20
Вміст асфальтенів, %	0,91
Вміст парафінів, %	0,93
Сумарний вміст сполук сірки, %	1,68
Вміст сірководню (за S ²⁻), %	3,21·10 ⁻⁴
Вміст меркаптанів (по S ²⁻), %	~1,48·10 ⁻⁴
Втрата рухливості за температури, °С	29,8
Сумарний вміст механічних домішок (розчинник – бензин), %	10,085
Механічні домішки, %	0,52
Засоленість води (засоленість нафти), г/см ³	1,0031

Фракційний склад (мас. частка, %) за різних температур	
Температура, °С	Значення, %
До 40	0,295
40–60	1,151
60–90	3,294
90–120	4,34
120–180	4,305
180–230	10,759
230–305	32,692
305–400	19,04
400–450	13,299
> 450 (500)	10,347
Залишок після прожарювання (500 °С)	0,478

Основні реологічні параметри отриманих систем – ефективну в'язкість η і напругу зсуву τ (Па), визначали за допомогою "Rheotest-2" з вимірювальною системою S/S₁ (коаксіальні гладенькі циліндри) у діапазоні швидкостей зсуву $D_r=1,0 - 1312 \text{ c}^{-1}$.

Тепловий ефект застигання нафти зі вмістом 20 мас.% СМ відстежували у термостаті за початкової температури 45 °С і за сталою температурою 10 °С у приміщенні за допомогою двоканального електронного термометра «VOLTCRAFT PL-125-T2USB» (термопари типу К – хромель-алюмель) упродовж 3-х годин з інтервалом фіксації температури 1с.

Досліджувана нафта є типовою неньютонівською рідиною. За реологічними характеристиками це в'язко-пружна система, оскільки в усьому інтервалі зміни напруги зсуву від 1,13 до 129,36 Па (швидкість зсуву 3–1312 c^{-1}) за 30 °С не виявлено лінійної залежності і лише з підвищенням температури до 40 °С і вище за напруги зсуву понад 4,24 Па нафта пово-

диться майже як ньютонівська рідина (рис. 1).

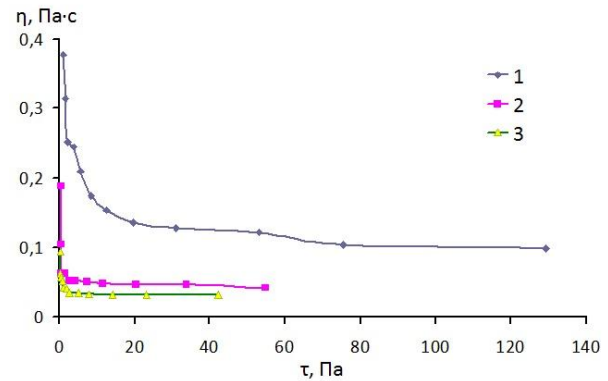


Рис. 1. Залежність динамічної в'язкості нафти від напруги зсуву за температури 30 (1), 40 (2) і 50 (3) °С

Вплив СМ на реологічні характеристики нафти досліджено також за температури, нижчої від точки втрати текучості, а саме за 20 °С. На рис. 2 представлено характерний для подібних систем гістерезис динамічної в'язкості нафти.

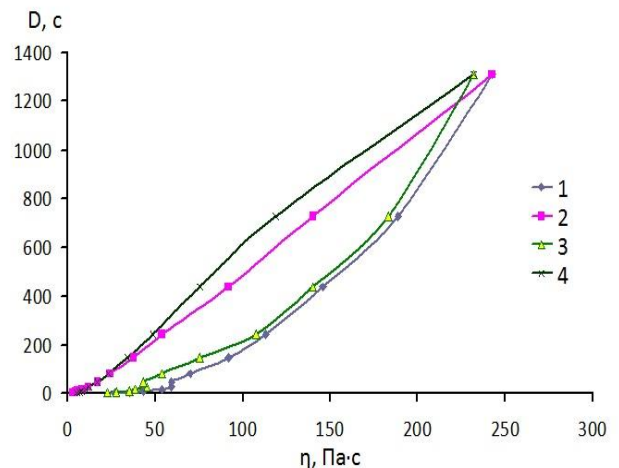


Рис. 2. Динамічна в'язкість нафти за температури 20 °С (1 – прямий хід, 2 – зворотний хід) і за додаванням 10 % сивушного масла (3 – прямий хід, 4 – зворотний хід)

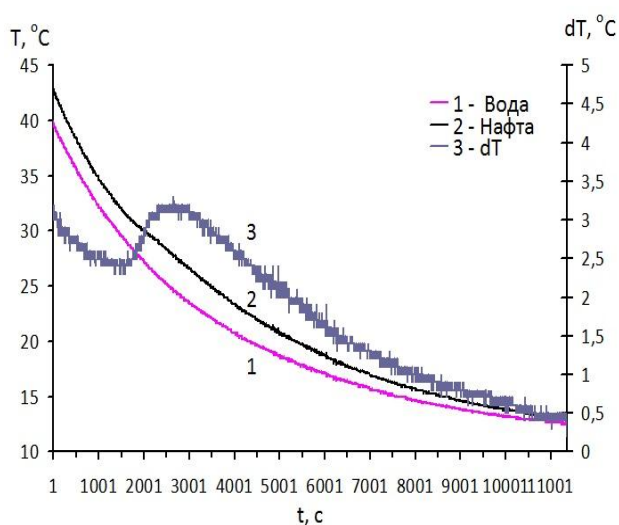


Рис. 3. Динаміка застигання нафти з масовою часткою сивушного масла 20 %

Той факт, що лінія прямого ходу не повторює лінії зворотного ходу, що характерно для рідин, в яких за сталої швидкості зсуву напруга зсуву та ефективна в'язкість зменшуються через поступове руйнування просторової структури [8], свідчить про наявність у нафти тиксотропних властивостей. Присутність СМ майже не змінює напругу зсуву, але незначно збільшує площу петлі гістерезису, що вказує на збільшення тиксотропності системи.

Щоб визначити можливість утворення евтектики і, як наслідок, ідеального розчину нафту з вмістом 20% СМ охолоджували до втрати текучості.

За результатами досліджень температура застигання становила 28,8 °С, (рис. 3). Різниця температур втрати рухливості чистої нафти і нафти з СМ становила лише 1,0 °С. Що свідчить про відсутність утворення евтектики, а СМ є лише розчинником та емульсійним середовищем.

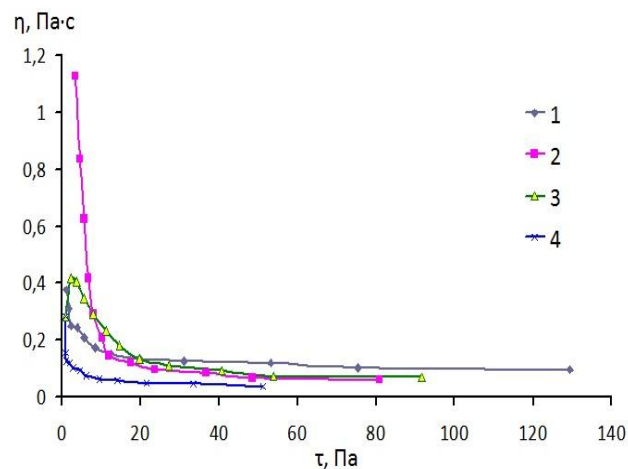


Рис. 4. Динамічна в'язкість нафти за 30 °С (1) та за масової частки сивушного масла 5 % (2), 10 % (3), 20 % (4)

У системі нафта з додаванням 5% СМ спостерігається збільшення динамічної в'язкості до напруги зсуву 12 Па, подібна поведінка має місце й зі вмістом СМ 10%, але зі зменшенням в'язкості при напрузі зсуву 5,65 Па з 63 мПа·с до 35 мПа·с відповідно (рис. 4).

Це, вірогідно, може бути пов'язано з тим, що СМ повністю не розчиняється у нафті і, ба більше, частково "витягує" (екстрагує та розчиняє у собі) легкі полярні вуглеводні нафти, наслідком чого є утворення більш стійкої емульсійної системи.

Сам же характер систем нафти з СМ графічно не дуже відрізняється від нафти без СМ. Водночас якщо нафта мала динамічну в'язкість 135 мПа·с за напруги зсуву 20 Па, то в'язкість нафти зі вмістом 20 % СМ знизилася до 51 мПа·с. При цьому системи залишилися тиксотропними і схильними до структурування (значне зменшення в'язкості в інтервалі від 0 до 27 Па).

Із підвищенням температури до 40 °С вплив СМ значно ослаблювався і за напруги зсуву понад 2 Па нафта і системи нафти із СМ мають в'язкість 28–53 мПа·с (Рис. 5).

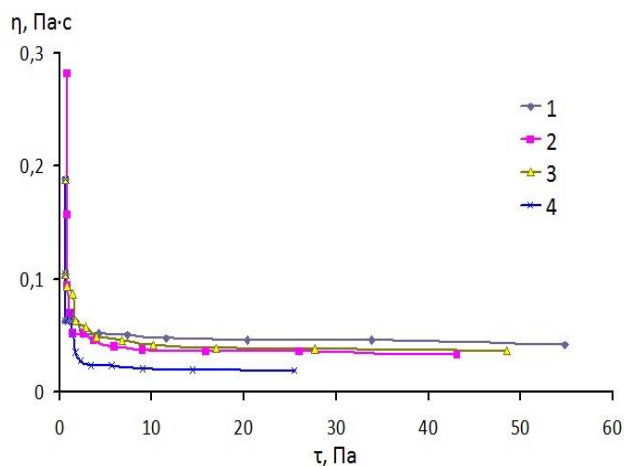


Рис. 5. Динамічна в'язкість нафти за 40 °С (1) та за масової частки сивушного масла 5 % (2), 10 % (3), 20 % (4).

Із загальної залежності за зниженням динамічної в'язкості за наявності СМ де-що виділяється система зі вмістом 10 % останнього. Динамічна в'язкість цієї системи більша, ніж нафти зі вмістом 5% СМ. Це, ймовірно, можна пояснити тим, що сивушне масло містить здебільшого високополярні речовини порівняно з алканами нафти, а отже, володіє й більшою розчинною здатністю смолистих речовин [10, 11] і отже, – розчинністю в них. І для цієї нафти за температури 40 °С межа розчинності СМ у нафті знаходиться у межах 10%.

ВИСНОВКИ. У ході проведених досліджень встановлено, що додавання 5–10% сивушного масла за деяких умов може збільшувати динамічну в'язкість

нафти за напруги зсуву до 12 Па у 1,5–2,5 рази. Це потрібно враховувати при використанні спиртів фракції сивушного масла у трасерних дослідженнях для розрахунку швидкості фільтрації.

Оскільки температура застигання спиртів фракції сивушного масла нижча за -50 °С, а додавання сивушного масла у кількості 20 % (за масою) знижує температуру застигання системи лише на 1,0 °С – це свідчить про те, що у такій системі не утворюються евтектики.

З огляду на те, що парафіни і смолисті речовини не утворюють із сивушним маслом істинних розчинів і евтектик, отримані системи залишаються тиксотропними, неньютонівськими рідинами.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ И ТИКСОТРОПИИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСШИХ СПИРТОВ ПРИ РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

А. А. Коновал, А. С. Макаров

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Украина, 03134 Киев, б-р Академика Вернадского, 42, тел. 044 424-0196, e-mail: himikjus@ukr.net

Доставка высоковязкой нефти, которая демонстрирует значительное сопротивление давлению, от скважин к перерабатывающим заводам давно является причиной затрат энергии при транспортировке по трубопроводам. С целью снижения расходов используются различные методы: нагревание, разбавление, ультразвуковое влияние, эмульгирование в воде. Мы исследовали влияние сивуш-

ного масла на реологические и физические характеристики высоковязкой нефти с целью снижения её динамической вязкости и, как следствие, снижение сопротивления системы при транспортировке по трубопроводу. Установлено, что добавка 5–10 % сивушного масла при некоторых условиях может увеличивать динамическую вязкость нефти. Этот факт необходимо учитывать при использовании спиртов фракции сивушного масла в трассерных исследованиях. Меньшую вязкость нефть в присутствии сивушного масла имела при температуре 30 °C и 40 °C. При этом с ростом напряжения сдвига более 10 Па наблюдается почти линейная зависимость в снижении вязкости как для нефти, так и для систем нефти с сивушным маслом в диапазоне от 5% до 20%. В то же время характер течения систем нефти с сивушным маслом при изменении напряжения сдвига и температур почти полностью отвечает поведению нефти. В целом, учитывая меньшую вязкость сивушного масла, поведение систем закономерно за исключением системы нефть с добавкой 5% сивушного масла при температуре 30 °C, где динамическая вязкость оказалась выше вязкости нефти в интервале напряжений сдвига до 10 Па. При этом, согласно результатам исследования, маловероятно, что системы образуют евтектики, поскольку температура застывания исследуемой нефти была 29,8 °C, температура застывания спиртов фракции сивушного масла ниже -50 °C, а системы нефть : сивушное масло 80:20 составила 28,8 °C. Полученные системы остаются тиксотропными и имеют неньютоновский характер течения, то есть парафины и смолистые вещества не образуют с сивушным маслом истинных растворов и эвтектик.

К л ю ч е в ы е с л о в а: высоковязкая нефть, реологические характеристики, сивушное масло, тиксотропность, вязкоупругость.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF DYNAMIC VISCOSITY AND THIXOTROPY OF HIGH-VISCOUS OIL IN THE HIGH ALCOHOLS PRESENCE AT DIFFERENT CONCENTRATION

O. A. Konoval, A. S. Makarov

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 42, Vernadsky ave. Kyiv, Ukraine, Phone: +38 044 424-0196, e-mail: himikjus@ukr.net

The delivery of high-viscosity petroleum, which demonstrates significant resistance to pressure, from wells to refineries has long been the cause of energy costs during transportation through pipelines. In order to reduce costs, various methods are used: heating, dilution, ultrasonic effect, emulsification in water. We have investigated the effect of fusel oil on the rheological and physical characteristics of high-viscosity petroleum in order to reduce its viscosity, and as a result, reduce the resistance of the system during transportation through the pipeline. It has been established that the addition of 5-10% fusel oil under certain conditions can increase the petroleum dynamic viscosity. This fact should be taken into account when using the fusel oil fraction alcohols in tracer studies. The petroleum has a lower viscosity in the presence of fusel oil at a temperature of 30 °C and 40 °C. Moreover, with an increase in shear stress of more than 10 Pa, an almost linear dependence is observed in the decrease in viscosity for both petroleum and petroleum systems with fusel oil in the range from 5% to 20%. At the same time, the nature of the flow of petroleum systems with fusel oil with a change in shear stress and temperature almost completely corresponds to the behavior of petroleum. In general, given the lower viscosity of fusel oil, the behavior of the

systems is logical except for the petroleum system with the addition of 5% fusel oil at a temperature of 30 ° C where the dynamic viscosity was higher than the viscosity of the petroleum in the range of shear stresses up to 10 Pa. Moreover, according to the results of the study, it is unlikely that the systems form eutectics since the pour point of the test petroleum has 29.8 ° C, the pour point of the alcohol fraction of fusel oil is lower than -50 ° C, and the petroleum: fusel oil 80:20 system has 28.8 ° C. The resulting systems remain thixotropic and have a non-Newtonian flow character, that is, paraffins and resinous substances do not form true solutions and eutectics with fusel oil.

К e y w o r d s: high viscosity petroleum, fusel oil, rheological properties, thixotropy, viscoelasticity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Башкирцева Н. Ю. Высоковязкие нефти и природные нефти // *Вестник технол. ун-та.* – Казан. нац. исслед. технол. ун-т., 2014. – **17**, 19. – С. 296–299.
2. Sung M., Chen B. H. Using aliphatic alcohols as gaseous tracers in determination of water contents and air-water interfacial areas in unsaturated sands // *Journal of Contaminant Hydrology.* – 2011. – V. 126. – № 3–4. – P. 226–234.
3. Lovelock B. G. Steam flow measurement using alcohol tracers // *Geothermics.* – 2001. – V. 30. – № 6. – P. 641–654.
4. Briggs P. J., Baron P. R., Rulleylove R. J., Development of Heavy-Oil Reservoirs, *J. Petrol. Technol.*, 1988, Februar. – P. 206214.
5. Мухаметзянов И. З. *Структурная организация макромолекулярных ассоциатов в нефтяных сферах.* – М., 2003.
6. Рузин Л. М., Чупров И. Ф.; под ред. Н. Д. Цхадая. *Технологические принципы разработки залежей аномально вязких нефтей и битумов.* – Ухта, 2007.
7. Никитин М. Н., Гладков П. Д., Колонских А. В., Петухов А. В., Мехеев А. И. *Изучение реологических свойств тяжелой высоковязкой нефти Ярегского месторождения // Записки Горного института,* 2012. – **195**. – С. 73–77.
8. Рогачев М. К., Кондрашева Н. К., *Реология нефти и нефтепродуктов: учеб. пособ.* – Уфа, 2000.
9. Коршак А. А., Шаммазов А. М., *Основы нефтегазового дела: учебник для вузов.* – Уфа, 2005.
10. Mitchell D. L., Speight J. G., The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. – *Fuel*, 1973. – **52**, 2. – P. 149–152.
11. Speight J. G., Long R. B., Trowbridge T. D., Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks. – *Fuel*, 1984. – **63**, 5. – P. 616–620.

REFERENCES

1. Bashkirceva N.Yu. The high viscosity oils and natural oils. // *University of Technology Herald Kazan National Research Technological University.* – 2014. – **17,19**: 296–299.
2. Sung M., Chen B. H. Using aliphatic alcohols as gaseous tracers in determination of water contents and air-water interfacial areas in unsaturated sands // *Journal of Contaminant Hydrology.* – 2011. – **126(3–4)**: 226–234.
3. Lovelock B. G. Steam flow measurement using alcohol tracers // *Geothermics.* – 2001. – **30(6)**:641–654.
4. Briggs P. J., Baron P. R., Rulleylove R. J., Development of Heavy-Oil Reservoirs, // *J. Petrol. Technol.* – 1988. – **Februar**:206–214.

5. Mukhametzianov I. Z. Structural organization of macromolecular associates in the oil fields. – Moscow, 2003.
6. Ruzin L. M., Chuprov I. F., Ed. Tskhadaya N. D., Technological principles for the development of deposits of abnormally viscous oils and bitumen, Ukhta, 2007.
7. Nikitin M. N., Gladkov P. D., Kolonskih A.V., Petuhov A.V., Mekheev A. I. The study of the rheological properties of heavy high-viscosity oil of the Yaregskoye field // *Notes of the Mining Institute*. – 2012. – **195**:73–77.
8. Rogachev M. K., Kondrasheva N. K., Rheology of oil and oil products, Textbook. Allowance. – Ufa, 2000.
9. Korshak A. A., Shammazov A. M., Fundamentals of Oil and Gas Business, Textbook for High Schools, Ufa 2005, 196–198.
10. Mitchell D. L., Speight J. G., The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. – *Fuel*. – 1973. – **52**(2): 149–152.
11. Speight J. G., Long R. B., Trowbridge T. D., Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks. – *Fuel*. – 1984. – **63**(5): 616–620.

Надійшла 20.05.2020