

На правах рукописи



Кожевников Иван Сергеевич

**РЕОКИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ И
ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ СОСТАВОВ**

02.00.13 – нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Научный руководитель: кандидат химических наук Богословский Андрей Владимирович

Официальные оппоненты:

Несын Георгий Викторович, доктор химических наук,
Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт трубопроводного транспорта»
(ООО «НИИ Транснефть»), лаборатория химических реагентов, ведущий научный сотрудник.

Ануфриев Роман Викторович, кандидат химических наук, ООО «НИОСТ», дирекция аналитика, отдел аналитическая экспертиза, эксперт.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г. Москва

Защита состоится «04» октября 2019 года в 15⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при ИХН СО РАН по адресу: 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ИХН СО РАН (http://www.ipc.tsc.ru/dissovet/dissertacii/Kожевников_Диссертация.pdf)

Автореферат разослан «___» июля 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Коваленко Е. Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Интенсивное извлечение нефти из недр привело к тому, что множество месторождений на сегодняшний день находятся на поздней стадии разработки. Запасы остаточной нефти, а также высоковязкие и тяжелые нефти ряда новых месторождений относятся к категории трудноизвлекаемых. Их добыча часто сопровождается термическим воздействием и закачкой в пласт специально разработанных технологических жидкостей – нефте вытесняющих композиций и гелеобразующих систем (ГОС). Они во многих случаях имеют высокую поверхностную активность, фазовую нестабильность и способны изменять вязкость в процессе использования.

В трудноизвлекаемой нефти, как в природном объекте, повышенено содержание смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и парафиновых углеводородов, которые склонны к формированию коагулирующих частиц новой фазы, и в ходе технологического процесса возможны термически индуцированные фазовые превращения, изменяющие текучесть углеводородной жидкости и контактирующего с ней закачиваемого раствора. При этом принципиальное значение имеет определение момента потери текучести и точки гелеобразования.

Содержащиеся в нефти и нефте вытесняющих композициях поверхностно-активные вещества (ПАВ) влияют на состояние межфазной поверхности и могут образовать область водонефтяного контакта повышенной вязкости.

На сегодняшний день фазовый состав и реология нефтяных дисперсных систем (НДС) и закачиваемых жидкостей изучены весьма подробно, однако, накопленная информация относится в основном к статическому состоянию рассматриваемых объектов. Кинетике изменения текучести, превращения золей в гель уделялось меньше внимания. Причиной этого является уровень развития соответствующей техники эксперимента.

Ситуация осложнена тем, что используемый способ регистрации реологических свойств должен быть весьма быстродействующим и охватывать в одном эксперименте очень большой диапазон изменения образца – от маловязкой ньютоновской жидкости к нетекучей коагуляционной структуре.

Традиционные методы (капиллярная и ротационная вискозиметрия) имеют принципиальные ограничения при работе со структурообразующими жидкостями. Описанные в литературе и серийно выпускаемые непрерывно действующие колебательные реометры в целом недостаточно чувствительны для контроля маловязких жидкостей (а именно к этому классу можно отнести закачиваемые в пласт растворы).

Из существующих методов исследования только вибрационная вискозиметрия (ВВ) может использоваться как в области маловязких ньютоновских жидкостей так и в области

твердообразного состояния вещества. Она имеет необходимое для кинетических измерений быстродействие, а малая амплитуда колебаний зонда не разрушает формирующуюся структуру. Используемая для описания работы вискозиметров функция механического сопротивления сохраняет смысл и в объеме жидкости, и в межфазной области, позволяя использовать вибрационный метод для поверхностных измерений, что является дополнительным преимуществом.

Использованию метода ВВ в области потери текучести контролируемого образца препятствует весьма важное ограничение – необходимость выполнения условия бесконечности размеров контролируемой среды. На определенном этапе развития процесса появляется перенос генерируемой вибратором сдвиговой волны до стенки сосуда, отражение от нее и интерференция испускаемой и отраженной волн, т.е. волновой резонанс. Регистрируемая реокинетическая зависимость приобретает периодический характер и интерпретация результатов измерений становится неоднозначной. Требуется разработка нового варианта метода. Таким образом, развитие вискозиметрии метастабильных жидкостей и изучение фазовых превращений нефтяных углеводородов и закачиваемых растворов **актуально и имеет практическое значение**.

Цель работы: разработка метода определения точки гелеобразования и изучение реокинетики фазовых превращений нефтяных дисперсных систем и закачиваемых растворов.

Из поставленной цели вытекают следующие задачи:

1. Разработать адекватный вариант вискозиметрического метода и соответствующую технику эксперимента для контроля метастабильных нефтей и закачиваемых растворов.
2. Исследовать влияние содержания смолисто-асфальтеновых веществ и парафиновых углеводородов в нефти на вид сопровождающих изменение фазового состояния реокинетических зависимостей. Выявить влияние вязкого межфазного слоя на структуру зависимости механического сопротивления от положения зонда в двухфазной жидкости.
3. Исследовать влияние состава гелеобразующих систем на вид сопровождающих изменение фазового состояния реокинетических зависимостей.
4. Выявить общие закономерности реокинетики изменения фазового состояния нефтяных дисперсных систем и закачиваемых жидкостей.
5. Предложить общий способ определения точки потери текучести и гелеобразования.

Основные защищаемые положения:

1. Новый вискозиметрический метод контроля нефтей и закачиваемых жидкостей – вискозиметр двойного резонанса. Новый способ определения точки гелеобразования и потери текучести.

2. Общие закономерности изменения текучести и структура реокинетических зависимостей, сопровождающих фазовые превращения НДС и гелеобразующих составов.

Научная новизна работы заключается в том, что получена новая информация о кинетике изменения фазового состояния метастабильных жидкостей. Выявлены общие закономерности процесса потери текучести и предложен новый способ интерпретации результатов реокинетических измерений.

Впервые показано теоретически и подтверждено экспериментально, что регистрируемые в процессе фазовых превращений реокинетические зависимости с увеличением волнового хода смещаются в направлении более прочной структуры (в сторону завершения процесса), а область расхождения их огибающих можно интерпретировать как точку гелеобразования.

Практическая значимость

1. Предложен новый вариант метода вибрационной вискозиметрии для контроля реологически нестабильной нефти и закачиваемых растворов и разработана соответствующая измерительная техника – вибрационный вискозиметр двойного резонанса.

2. Для интерпретации получаемых результатов и определения точки потери текучести и гелеобразования закачиваемых растворов предложен новый подход, основанный на сравнении огибающих реокинетических зависимостей двойного резонанса. Получен патент РФ № 2529674 «Способ определения точки гелеобразования методом вибрационной вискозиметрии».

3. Разработан сканирующий тензиометр, который может быть использован как в качестве самостоятельного устройства, так и совместно с вискозиметром «Виброскан» для комплексной характеристики области водонефтяного контакта.

Достоверность результатов обеспечивается ежедневно проводимой калибровкой вибрационных датчиков с помощью стабильных ньютоновских жидкостей с известными характеристиками; периодической проверкой линейности выходного электрического сигнала используемых в работе устройств с помощью специально разработанных стандартных образцов; согласованностью экспериментально полученных результатов и видом расчетных реокинетических зависимостей; внутренней непротиворечивостью полученного массива данных и совпадением результатов измерений вязкости и поверхностного натяжения известных объектов с независимо полученной информацией. Точки на построенных графиках определялись как среднее арифметическое между тремя наиболее близкими значениями, полученными в результате проведения 4-5 экспериментов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: V, VI и VII Всероссийских научно-практических конференциях «Добыча, подготовка и транспорт нефти и газа» (г. Томск, 2010, 2013, 2016 гг.); I, II и III Международных научно-практических

конференциях «Нефтепромысловая химия» (г. Москва, 2014, 2015, 2017 гг.); XXVII и XXVIII Симпозиумах по реологии, (г. Тверь, 2014 г. и г. Москва, 2016 г.); IV и V Конференциях молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем» (г. Москва, 2015, 2017 гг.); XII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2015 г.); IX Международной конференции «Химия нефти и газа» (г. Томск, 2015 г.); XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2016 г.); XX Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2016 г.); Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (г. Томск, 2017 г.) – всего сделано 23 доклада на конференциях различного уровня.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 29 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, получен патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы. Общий объем диссертации 102 страницы, включая 48 рисунков и 3 таблицы. Список литературы включает 94 наименования на 7 страницах.

Личный вклад автора. Все описанные в работе эксперименты (если нет ссылки на источник заимствования), а также компьютерный расчет динамики механического сопротивления, на котором основана интерпретация полученных результатов, проведены лично автором. Также лично автором разработан и собран действующий макет сканирующего тензиометра. Совместно с А.В. Богословским разработан макет вискозиметра двойного резонанса. Личный вклад автора составляет более 80 %.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассматривается актуальность темы, сформулированы цель, задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В 1-й главе рассматривается современное состояния проблемы и задачи исследования. Приводится информация о составе, фазовом состоянии и реологии НДС и закачиваемых в пласт нестабильных жидкостей. Кратко рассмотрены образующиеся в области контакта несмешивающихся жидкостей адсорбционные слои. Обосновывается необходимость разработки нового вискозиметрического метода.

Во 2-й главе описаны объекты, методики и методы исследования.

Объектами реокинетических измерений были: 1 – чистые вещества различной вязкости; 2 – керосиновые растворы технического парафина; 3 – масла ВМ-1 и кокосовое; 4 – нефти, всего 16 образцов, отличающиеся вязкостью, содержанием парафинов, смол и асфальтенов – компонентов

состава, повышенное содержание которых характерно для остаточных и трудноизвлекаемых нефти; 5 – образцы ГОС различного механизма действия: термотропные (МЕТКА), бинарные (ГАЛКА) и их низкотемпературные варианты (НТ), с добавлением ПВС, глицерина (Г); композиция смешанного типа МЕГА-ПРО, всего 8 образцов. Характеристики основных объектов исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики основных объектов исследования

Нефть месторождения	Плотность, г/л	Содержание, % мас.		
		парафины	смолы	асфальтены
Тамсагбулаг	845,5	21,0	4,7	0,3
Ярегское	942	не определяется	22,8	0,6
Ю-Табаганское	867	12,1	10,5	2,2
Майское	799	9,4	2,5	1,3
Ломовое	889	2,8	7,5	1,0
Герасимовское	850	8,4	7,5	2,9
Гелеобразующие системы*		Состав, % мас.		
ГАЛКА	1000	9,0 Аква-Аурат (АА); 8,0 карбамид (КА); 6,0 уротропин (У)		
ГАЛКА-НТ	1000	6,0 АА; 8,0 КА; 6,0 У		
ГАЛКА-ПВС	1000	6,0 АА; 8,0 КА; 6,0 У; 5,0 ПВС; 1,0 бензойная кислота		
МЕТКА-НТ	1000	1,5 МЦ; 2 КА; 10 NaCl		
МЕТКА-Г	1000	1,5 МЦ; 2,0 КА; 7,0 NaCl; 10,0 Г		
МЕГА-ПРО	1000	1,0 МЦ; 7,5 АА; 20,0 КА; 20,0 Г		

Объектами сканирующих измерений были: 1 – системы «чистый УВ – вода»; 2 – системы «водный раствор ПАВ – керосин», содержащие волгонат (анионное ПАВ) и АФ₉₋₁₂ (нейоногенное ПАВ); 3 – растворы поливинилового спирта ПВС-1399 на границе с бензолом, склонные к формированию структурно-механического барьера.

В качестве основных методов исследования применяли вибрационный метод измерения вязкости, метод электромеханических аналогий и сканирующей вариант тензиометрии. Базовыми устройствами являются вискозиметры «Реокинетика» (рисунок 1) и «Виброскан» (рисунок 2), разработанные в ИХН СО РАН. Дополнительно, использовали ИК-спектроскопию, капиллярную вискозиметрию и сталагмометрию. Температуры застывания нефтей определяли по ГОСТ-20287-91, вязкость нефтей при температурах, превосходящих температуру застывания – по ГОСТ 33-2000.

*ГОС разработаны в ИХН СО РАН

Вискозиметр реологически нестабильной нефти и закачиваемых растворов

В ходе вискозиметрического эксперимента в жидкость погружают колеблющийся зонд и в резонансном режиме измеряют выходной сигнал датчика U , пропорциональный механическому сопротивлению (Z) – тормозящей силе действующей со стороны жидкости, отнесенной к скорости движения тела. Используя эталон, текущее значение выходного сигнала U может быть пересчитано в относительное механическое сопротивление:

$$Z_{omn} = \frac{Z_{ж}}{Z_{к}} = \frac{\sqrt{\rho_{ж}\eta_{ж}}}{\sqrt{\rho_{эт}\eta_{эт}}} = \frac{U_{ж} - U_0}{U_{эт} - U_0} \quad (1)$$

где $\rho_{ж}$ и $\eta_{ж}$ – плотность и вязкость исследуемой жидкости; $\rho_{эт}$ и $\eta_{эт}$ – плотность и вязкость эталона; $U_0 = U_{возд}$ и $U_{эт}$ соответствуют движению пробного тела на воздухе и в эталонной жидкости, записываются в начале каждого измерения.

Обычно регистрируемый вискозиметрическим методом график изменения механического сопротивления характеризует весь контролируемый процесс. При этом очевидно, что в начале, когда рассматриваемые объекты представляют собой маловязкие жидкости, возможен адекватный пересчет измеренных значений Z в вязкость. Формально, используя выражение (1) можно построить все получаемые указанным способом зависимости в координатах $\eta - T$. Так как в конце рассматриваемого эксперимента объект точно не жидкость, то возникает вопрос, в какой момент такой перерасчет (и соответствующий график) теряет смысл и все-таки более целесообразно использовать функцию механического сопротивления? “Классическая” вибрационная вискозиметрия не дает ответа.

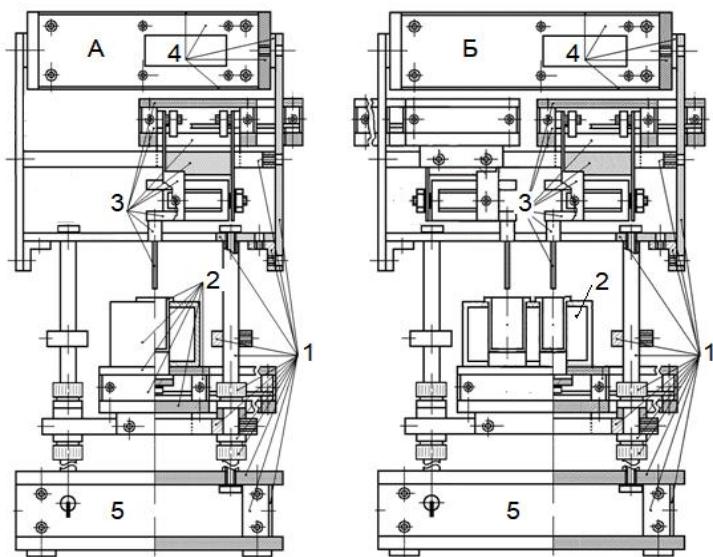


Рисунок 1 – Базовый вискозиметр "Реокинетика" (а) и вискозиметр двойного резонанса (б): 1 – стенд-штатив, 2 – термостат-рубашка с измерительными ячейками и термометром, 3 – датчик с пробным телом, 4 – блок управления, 5 – основание штатива

Использование предлагаемого в настоящей работе вискозиметра двойного резонанса приводит к получению в результате эксперимента двух графиков. Их совместный анализ дает ответ на поставленный вопрос.

На рисунке 1 представлен базовый вибрационный вискозиметр «Реокинетика» и предложенная в настоящей работе его модификация – вискозиметр двойного резонанса.

Сканирующие вискозиметр и тензиометр

На рисунке 2 представлены вискозиметр «Виброскан» (а) и предложенный в настоящей работе сканирующий тензиометр (б).

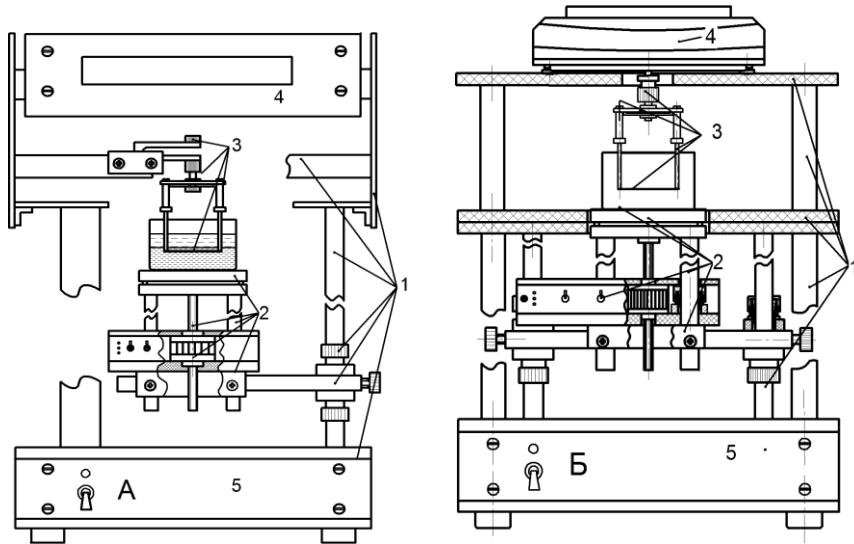


Рисунок 2 – Вибрационный вискозиметр «Виброскан» (а) и сканирующий тензиометр (б): 1 – стенд-штатив, 2 – подъемный столик, 3 – датчик с пробным телом, 4 – блок управления/весы, 5 – основание штатива

В 3-й главе приведены полученные результаты и их обсуждение.

Как уже отмечено, волновой резонанс ограничивает возможности применения вибрационного метода и соответствующей техники измерения. В конце XX – начале XXI веков это явление изучалось достаточно подробно.

Была установлена связь наблюдаемой интерференционной картины с динамикой нарастания модуля упругости образца (G). На этой основе был предложен интерференционный вариант ВВ, учитывающий конечный размер измерительного сосуда. При этом момент появления периодичности было предложено использовать как «маркер» потери текучести.

Для описания интерференции волн, создаваемой колеблющимся стержневым зондом в цилиндрическом сосуде с контролируемой жидкостью, было предложено [1] уравнение:

[1] Богословский А.В., Журавлева Т.Б., Стрелец Л.А. Интерференционные резонансы при вискозиметрических измерениях // Теоретические и прикладные основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем. – Томск, Изд-во ТГУ, 2001. – С. 105-109.

$$Z_c = \frac{Z}{S\rho\omega} = \frac{iS(G + i\omega\eta) \frac{d\xi}{dr} \Big|_{r=r_0}}{S\rho\omega^2 \xi_0} = \frac{i \frac{d\xi}{dr} \Big|_{r=r_0}}{\beta^2 \xi_0} = -i\beta^{-1} \frac{J_1(\beta r_0) Y_0(\beta R_0) - J_0(\beta R_0) Y_1(\beta r_0)}{J_0(\beta r_0) Y_0(\beta R_0) - J_1(\beta R_0) Y_1(\beta r_0)} \quad (2),$$

где волновое число $\beta = \beta_1 + i\beta_2 = \sqrt{\frac{\rho\omega^2}{G + i\omega\eta}}$, $\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\beta_2 = \frac{1}{\delta}$, ρ , G , η – плотность, модуль сдвиговой упругости и динамическая вязкость соответственно; λ и δ – длина и глубина проникновения плоской волны сдвиговой деформации; $\omega = 2\pi v$ – частота колебаний.

При заданных геометрических параметрах, механическое сопротивление в рассматриваемом уравнении фигурирует в комбинации с плотностью среды и частотой колебаний. Поэтому для дальнейшего анализа удобно использовать приведенное механическое сопротивление $Z_c = Z/S\omega\rho$, [см].

На рис. 3 показаны зависимости измеряемого механического сопротивления от возрастающего модуля упругости гелеобразующего состава, полученные по этому уравнению расчетным путем. Упругость образца немонотонным образом изменяет величину $\text{Re}(Z_c)$ – действительной части комплексного сопротивления. Так же заметно сглаживающее влияние вязкости на амплитуду интерференционных колебаний. С увеличением вязкости образца, амплитуда интерференционных максимумов уменьшается.

Для маловязких сред, в которых прекращение текучести происходит вследствие структурного застывания (существование разных уровней микро- и макро- вязкости, маловязкая жидкость в сетке поперечных и продольных цепей), появление экстремальных фрагментов на регистрируемой зависимости наблюдается уже при весьма небольших значениях модуля упругости. В этом случае указанный подход дает возможность фиксировать точку гелеобразования (как момент возникновения упругости) довольно отчетливо.

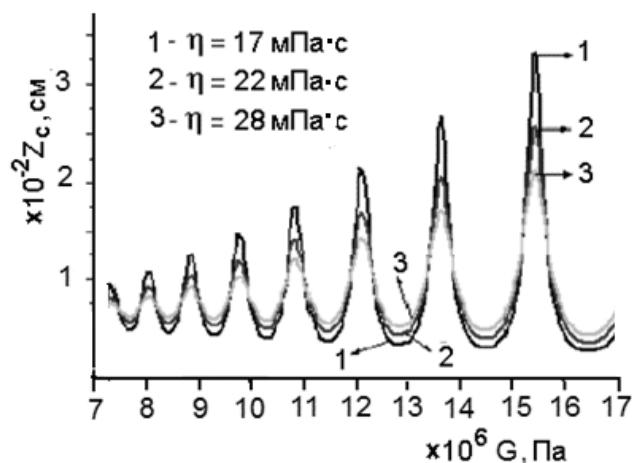


Рисунок 3 – Расчет динамики механического сопротивления для различных значений вязкости по уравнению (2)

Повышение вязкости вязкоупругой жидкости вызывает уменьшение локальных экстремумов реокинетической зависимости. Они становятся заметны только при больших значениях модуля G , что ограничивает возможности применения рассматриваемой методики и соответствующей техники измерения.

На рисунке 4 (а) приведены зависимости механического сопротивления от возрастающего модуля упругости, полученные расчетом по уравнению (2) для измерительных ячеек разного диаметра.

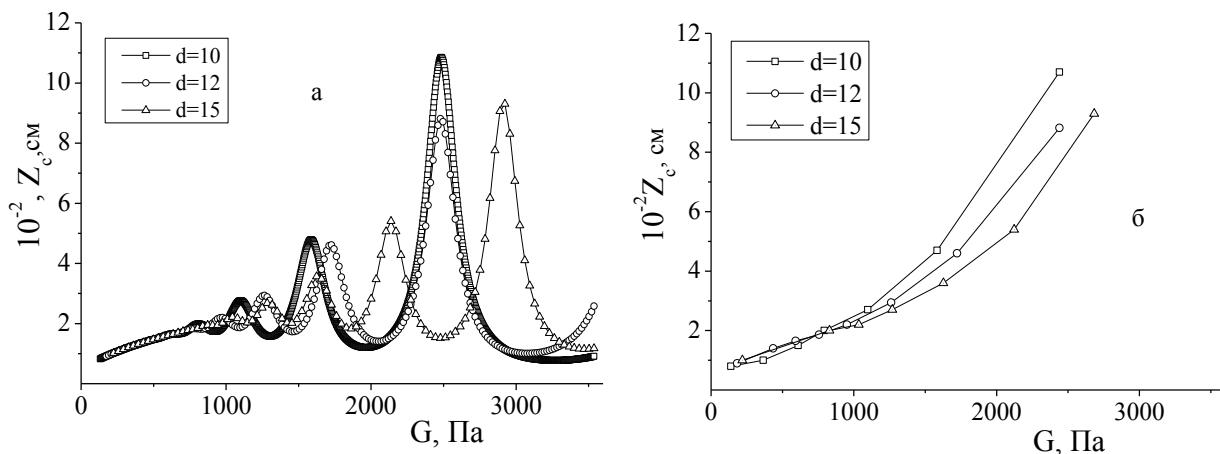


Рисунок 4 – Расчетные графики зависимостей Z – G (а) и их огибающие (б) для различных значений радиуса измерительной ячейки

Очевидно, что так как все графики рассчитаны для одного и того же гипотетического состава, гелеобразование в них должно проявиться в один и тот же момент. До него результаты не зависят от размера вмещающей образец ячейки, и должны разойтись в ходе дальнейшего развития процесса. На рисунке 4 (б) приведены огибающие полученных квазипериодических кривых. Можно заметить, что совпадая в левой части графика, далее они расходятся при увеличении модуля упругости.

Это дает возможность определять точку гелеобразования как область расхождения реокинетических зависимостей. На этом основании мы предлагаем одновременно проводить регистрацию изменения механического сопротивления одинаковых образцов в измерительных сосудах разной величины и далее производить совместный анализ и сопоставление полученных таким образом графиков. Замена экспериментально получаемых квазипериодических зависимостей более простыми монотонными огибающими позволяет упростить процедуру.

Рассматриваемый эксперимент требует модификации измерительного оборудования и поэтому в базовый вискозиметр "Реокинетика" были внесены изменения. Для установки на верхнюю платформу двух датчиков стандартный стенд – штатив сделан более широким, а на нижней подъемной платформе расположен термостат - рубашка для ячеек разного диаметра.

С помощью такого устройства мы изучали динамику механического сопротивления в

характерных ситуациях, которые приводят к возникновению «твердообразных» объектов в технологических процессах добычи и транспорта нефти:

- при застывании НДС с понижением температуры,
- в процессах формирования неорганических гелей из частиц коллоидной дисперсности,
- в процессе структурообразования полимерных ГОС.

Параллельно проводили визуальное наблюдение подвижности таких же образцов в прозрачных пробирках и находили соответствие выявленной таким образом точки гелеобразования характерным фрагментам графика. Также определяли точку застывания НДС по госту и в области, далекой от температуры застывания, измеряли вязкость с помощью капиллярного вискозиметра.

Механическое сопротивление и вязкость в процессе застывания НДС

В конце прошлого века было показано, что для нефти характерны два основных механизма структурообразования: 1 – связанный с иммобилизующим действием комплексов смолисто-асфальтовых веществ, 2 – связанный с появлением твердой фазы кристаллов парафинов.

С точки зрения разработки способов возможной интерпретации реокинетических зависимостей, сопровождающих фазовые превращения НДС, представляется целесообразным выяснить, как это отражается на результатах эксперимента. Для этого с помощью базового вискозиметра были проведены измерения с нефтями разного состава. Результаты приведены на рисунке 5. Использовали относительные значения механического сопротивления, а в качестве калибровочной жидкости – касторовое масло при 20 °C.

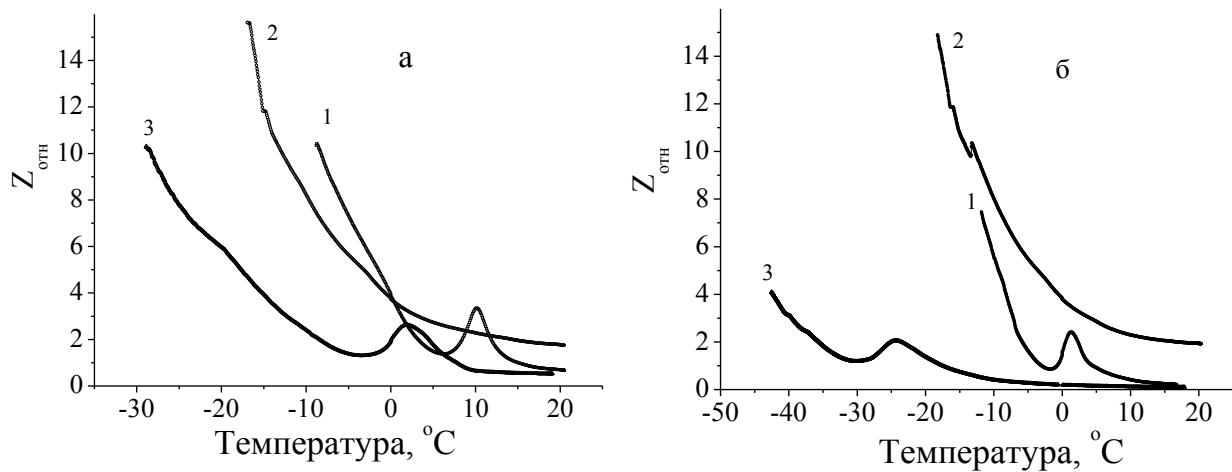


Рисунок 5 – Изменение механического сопротивления в процессе застывания нефти различного состава без предварительного прогрева (а) и после прогрева (б): 1 – нефть месторождения Тамсагбулаг; 2 – нефть месторождения Яргекское; 3 – нефть месторождения Ю-Табаганское

Наличие достаточного количества парафинов приводит к формированию коагуляционной

структуры из выделяющихся при охлаждении микрокристаллов, это сопровождается появлением максимума на реокинетических зависимостях [2].

На рисунке 5 (а) (кривые 1, 3) приведены зависимости механического сопротивления от температуры, полученные для нефти месторождений Тамсагбулаг и Южно-Табаганского. В образце нефти Яргского месторождения недостаточно «строительного материала» - парафина для формирования такой структуры. Соответствующий ему график (2) представляет собой монотонно возрастающую кривую. Также были получены реокинетические зависимости в процессе застывания тех же образцов, предварительно прогретых в течение часа при 80 °С в герметично закрытом контейнере, они представлены на рисунке 5 (б).

Повышенное содержание парафина сопровождается смещением наблюдаемого после предварительного прогрева экстремума в область более низкой температуры. Это указывает на его связь с процессом кристаллизации, так как известен эффект снижения температуры застывания парафинсодержащих жидкостей при предварительном расплавлении зародышевых центров кристаллизации. Изменение зависимости $Z - T$ не содержащего парафина образца нефти Яргского месторождения, незначительно. Таким образом, формирование кристаллизационной структуры проявляется на реокинетических зависимостях в виде экстремального фрагмента.

Предлагаемая в настоящей работе методика двойного резонанса выявляет точку расхождения реокинетических графиков, полученных в измерительных ячейках разной величины. Так как это расхождение происходит вследствие появления у образца неньютоновских реологических характеристик, в частности, сдвиговой упругости, эту точку можно трактовать как границу адекватного использования понятия ньютоновской вязкости.

Ниже представлены результаты, полученные с помощью вискозиметра двойного резонанса. Для моделирования кристаллизационного структурообразования использовали 10 % мас. раствор технического парафина в керосине. Эксперимент проводили в ячейках диаметром (d) 12 и 15 мм. Результаты приведены на рисунке 6 (а). В интервале температуры от 40 до 32 °С связанное с вязкостью раствора механическое сопротивление в выбранном масштабе регистрации практически не меняется. При дальнейшем охлаждении наблюдается увеличение Z и при 31 – 32 °С кривые расходятся. Появляются экстремальные фрагменты. После 28 °С для 15 мм и после 29 °С для 12 мм, наблюдается дальнейший рост Z.

На рисунке 6 (б) изображены фрагменты вязкостно-температурных зависимостей, полученных при охлаждении образцов высокопарафинистой нефти Майского месторождения от +25 до минус 15 °С в 12 и 15 мм измерительных ячейках.

[2] А.В. Богословский, Н.Г. Дмитриева Механическое сопротивление в процессе застывания нефтяных дисперсных систем // Материалы XX симпозиума по реологии, 2008, Карабарово, С.27

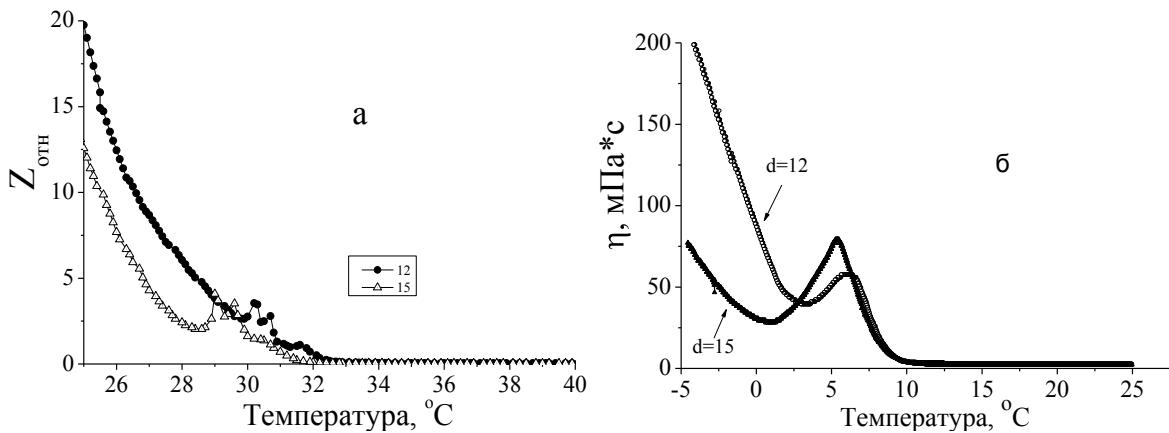


Рисунок 6 – Графики зависимостей Z – T , полученные при охлаждении 10% раствора парафина в керосине (а) и нефти Майского месторождения (б)

Горизонтальные начальные участки зависимостей совпадают, начальная вязкость образца остается неизменной до 10 °С и начинает возрастать при дальнейшем понижении температуры. Далее, с понижением температуры, на вязкостно-температурных кривых появляются локальные максимумы, положение которых зависит от размеров измерительного сосуда, и для этой области графиков представление результатов в виде вязкости носит формальный характер. С увеличением размера ячейки, максимумы смещаются в сторону более низкой температуры, а их амплитуда возрастает. Кривые расходятся при +7 °С, при этом образец теряет текучесть. Близкое значение (+8 °С) дает метод ГОСТ-20287-91. Нефть Майского месторождения теряет текучесть при +7 °С, а раствор парафина сопоставимой концентрации (10 % мас.), теряет текучесть при +30 °С. Такое различие, по-видимому, связано, с составом дисперсионной среды указанной нефти и депрессорным влиянием содержащихся в ней смол.

На рисунке 7 представлены вязкостно-температурные зависимости для образцов нефей Ломового (а) и Герасимовского (б) месторождений, отличающихся содержанием парафина и асфальтенов, при сопоставимом содержании смол. Зависимости получены вибрационным методом с использованием ячеек различного размера. Стрелками отмечены точки, соответствующие значениям вязкости, определенным с использованием капиллярного вискозиметра в соответствии с ГОСТ 33-2000 для температур, далеких от точки потери текучести. Для обеспечения возможности сравнения этих результатов, экспериментально полученные значения механического сопротивления пересчитаны на вязкость. Начальные правые участки кривых совпадают для каждого из образцов. Далее, с понижением температуры наблюдается увеличение Z и расхождение, реокинетических зависимостей, полученных с использованием разных ячеек. Очевидно, что для этой области графиков представление результатов в виде вязкости носит формальный характер.

Результат экстраполяции реокинетических зависимостей в сторону более высоких

температуру практически совпадает со значениями вязкости, определенными по ГОСТ 33-2000 для обоих образцов. Температура потери текучести нефти Ломового месторождения, определенная как точка расхождения $\eta - T$ зависимостей полученных при разных d , равна минус 17 °С. Это значение совпадает со значением, определенным по ГОСТ 20287-91. Для нефти Герасимовского месторождения, температура потери текучести, определенная предлагаемым способом составляет +10 °С, что на 1 °С выше значения, определенного по ГОСТ.

Различия в температурах потери текучести для двух представленных образцов, связаны с их составом. При сопоставимом содержании смол, концентрация в них парафинов и асфальтенов отличается более чем втрое. Существенное отличие вязкостей при 20 °С также обусловлено составом. Увеличение содержания парафина приводит к повышению температуры потери текучести. Смолы оказывают депрессорное влияние на процесс структурообразования парафина, а также увеличивают вязкость.

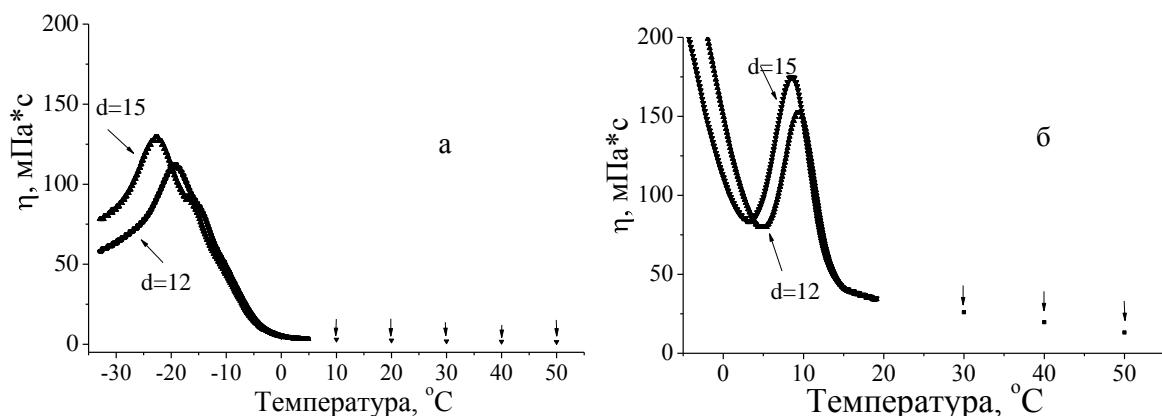


Рисунок 7 – Фрагменты температурных зависимостей вязкости нефти Ломового (а) и Герасимовского (б) месторождений

Таким образом, мы предлагаем проводить сопоставление и совместный анализ реокинетических зависимостей, полученных для одинаковых образцов в измерительных сосудах разной величины, а точку расхождения зависимостей интерпретировать как температуру потери текучести нефти. Наблюдаемый на Z – T графиках экстремальный фрагмент связан с появлением кристаллизационной структуры нефтяного парафина. Присутствие в образце САВ уменьшает его амплитуду, одновременно увеличивая исходную вязкость образца. При увеличении размера измерительного сосуда его положение на оси абсцисс смещается в сторону более низкой температуры.

Механическое сопротивление и вязкость гелеобразующих составов

Гелеобразующие составы используются для изоляции фрагментов пласта и перераспределения фильтрационных потоков. Будучи в исходном состоянии маловязкими жидкостями, после закачки в пласт они теряют текучесть и создают в пористой среде

препятствующие течению гелевые экраны. Исследована кинетика потери текучести ГОС, разработанных в ИХН СО РАН: термотропных композиций МЕТКА, бинарных композиций ГАЛКА и композиции смешанного типа МЕГА.

На рисунке 8 представлены зависимости Z – время для бинарного ГОС ГАЛКА (а), полученные при 20°C и их огибающие (б).

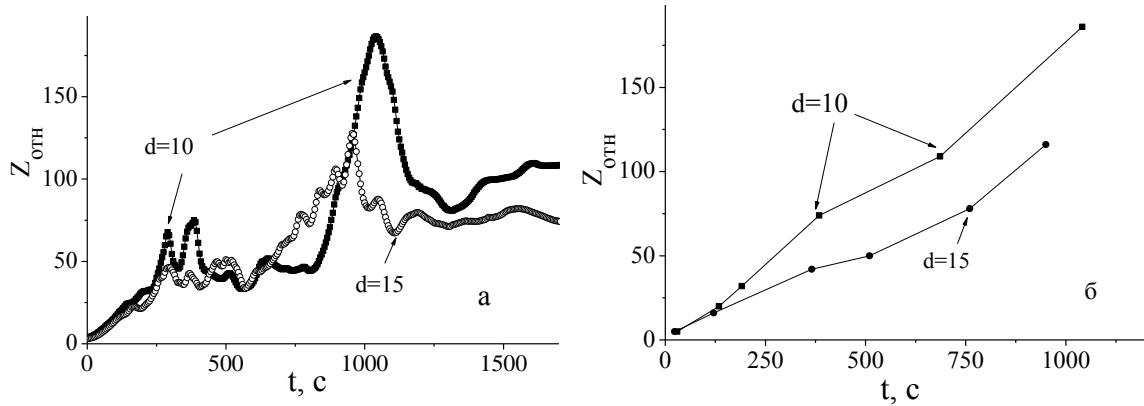


Рисунок 8 – Зависимости Z от времени для ГОС ГАЛКА (а) и их огибающие (б)

Концентрация компонентов такова, что процесс начинается сразу после их смешивания, и вязкость системы увеличивается. Начальные наклонные линейные участки зависимостей, практически совпадают. Далее, начиная с сотой секунды от начала эксперимента, следуют квазипериодические, расходящиеся фрагменты. Положение максимумов и огибающих зависит от d , а область их расхождения совпадает с визуально определенным моментом потери подвижности образца – гелеобразования. Период повторяемости максимумов существенно меньше времени измерения, поэтому за время эксперимента удается зарегистрировать до 10 – 15 экстремумов. Время гелеобразования составляет 100 с.

На рисунке 9 представлены зависимости $Z_{\text{отн}}$ от времени для ГАЛКА-НТ (а) полученные при 60°C и их огибающие (б).

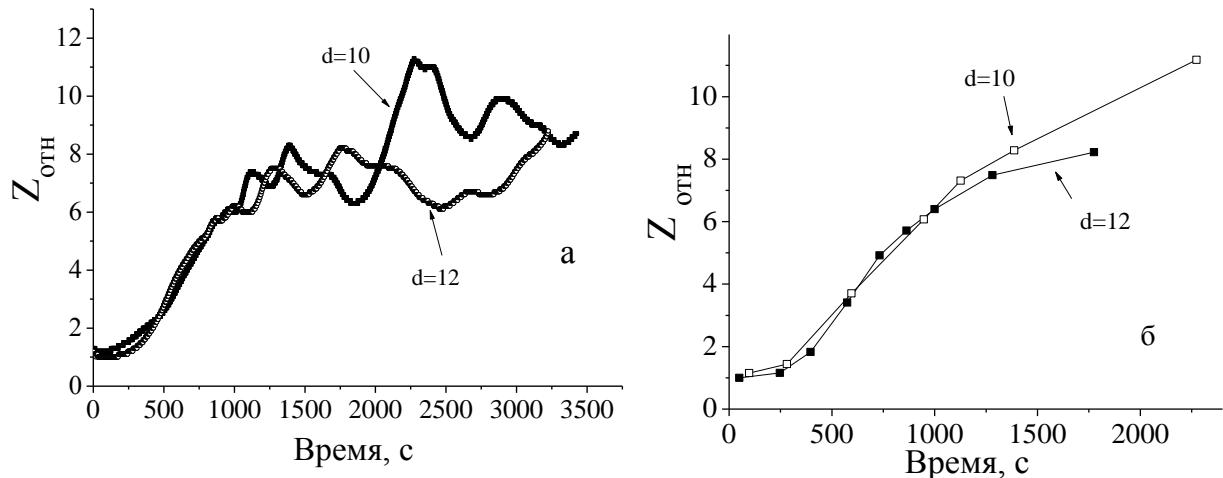


Рисунок 9 – Зависимости $Z_{\text{отн}}$ от времени для ГАЛКА-НТ (а) и их огибающие (б)

Зависимости имеют непродолжительные начальные практически горизонтальные участки, далее – совпадающие области монотонного, практически линейного увеличения вязкости (250 – 1000 с). Это указывает на то, что на фоне возрастающей вязкости образец все же сохраняет ньютоновский характер. Затем кривые расходятся, и начинаются отчетливо выраженные квазипериодические фрагменты. Положения максимумов рассматриваемых кривых с увеличением размера ячейки смещается в сторону более прочной структуры. Время гелеобразования, определенное как точка расхождения огибающих, составляет 1000 с, что совпадает с визуально определяемым моментом потери подвижности.

Представленные на рисунке 10 зависимости $Z_{\text{отн}}$ от температуры для композиции МЕТКА-НТ (а) и их огибающие (б) совпадают на начальном участке, до 40 °C.

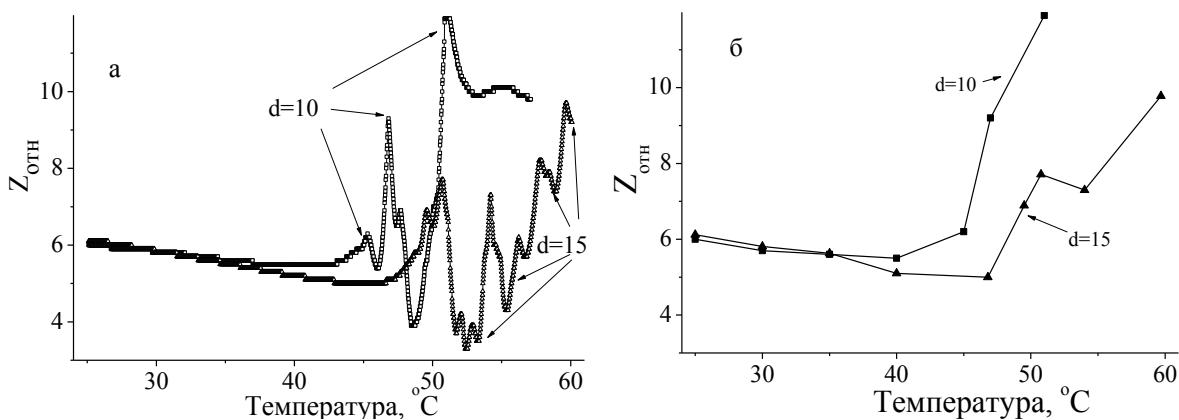


Рисунок 10 – Зависимости Z – T для ГОС МЕТКА-НТ (а) и их огибающие (б)

Механическое сопротивление с ростом температуры несколько уменьшается вследствие прогрева образца; затем происходит увеличение $Z_{\text{отн}}$. Далее, с повышением температуры выше 40 °C фиксируются квазипериодические расходящиеся фрагменты.

В этом случае период повторяемости максимумов сопоставим с временем регистрации, за время эксперимента наблюдается всего несколько экстремальных фрагментов. Положение экстремумов правых квазипериодических участков, с увеличением d смещается в сторону более прочной структуры, т.е. более высокой температуры. Температура гелеобразования, определенная как точка расхождения огибающих, равна 40 °C.

На рисунке 11 представлены полученные с использованием различных ячеек зависимости $Z_{\text{отн}}$ – T для термотропной ГОС МЕТКА-Г (а) и их огибающие (б). Начальные участки (от 25 до 45 °C) графиков совпадают. Из-за снижения вязкости раствора с увеличением температуры в области ниже точки гелеобразования, при 45 °C достигается локальный минимум, затем, происходит резкое возрастание Z . Кривые и их огибающие расходятся в точке при 47,5 °C. При дальнейшем увеличении температуры, на рассматриваемых зависимостях появляются квазипериодические фрагменты, положение экстремумов которых зависит от величины волнового хода. Огибающие

смещаются в сторону более прочной структуры при увеличении d .

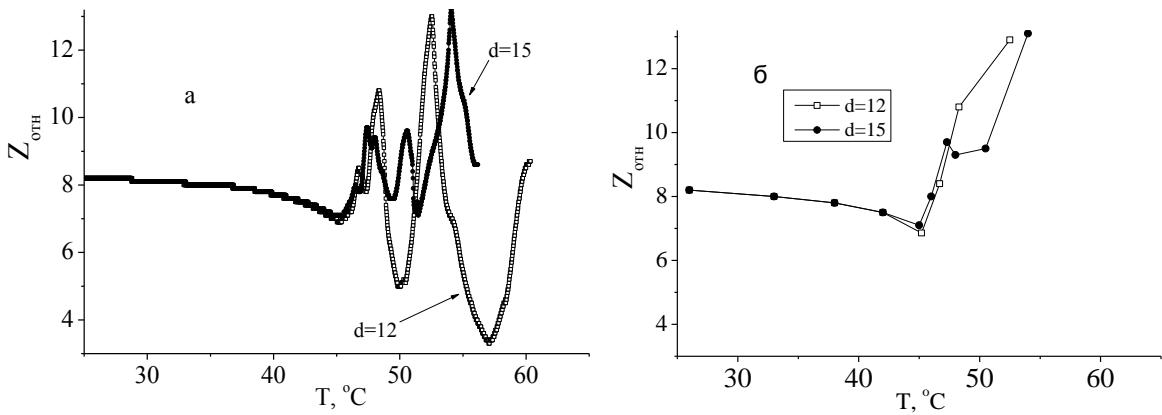


Рисунок 11 – Зависимости относительного механического сопротивления от температуры для композиции МЕТКА-Г (а) и их огибающие (б)

На рисунке 12 изображены графики зависимостей относительного механического сопротивления от времени, полученные при 60 °С для композиций с повышенной начальной вязкостью – ГАЛКА-ПВС (а) и МЕГА-ПРО (б). ГАЛКА-ПВС загущена многоатомным спиртом, а МЕГА-ПРО содержит глицерин и два гелеобразующих компонента – неорганический и полимерный.

Из-за высокой начальной вязкости фиксируются лишь начальные участки немонотонных квазипериодических фрагментов, однако имеет место обнаруженная ранее тенденция смещения экстремумов с увеличением d . Определенное как область расхождения соответствующих графиков время гелеобразования для ГАЛКА-ПВС 580 с, а для МЕГА ПРО – 250 с, совпадает с результатами визуального наблюдения подвижности. Начальное значение относительного механического сопротивления ГАЛКА-ПВС в течение первых 100 с эксперимента уменьшается по мере прогрева образца.

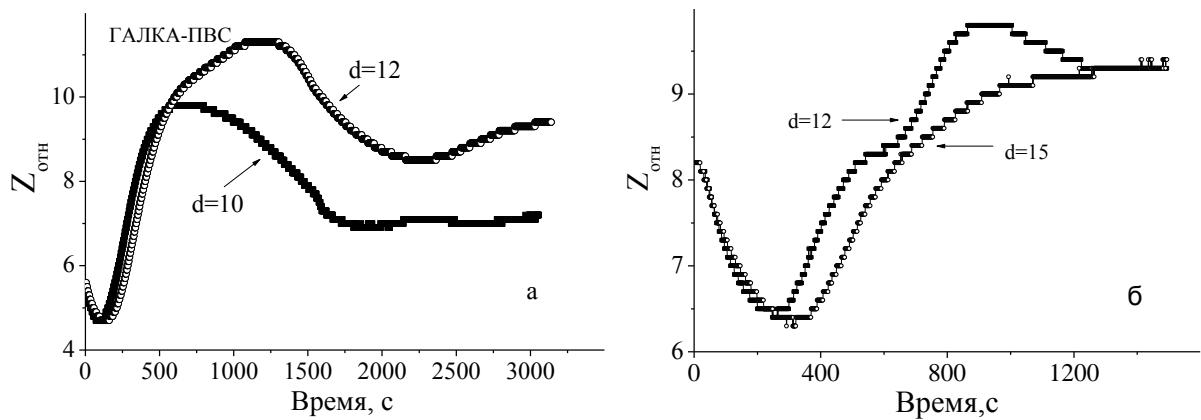


Рисунок 12 –Зависимости $Z_{\text{отн}}$ от времени для ГОС ГАЛКА-ПВС (а) и МЕГА ПРО (б)

Сравнивая ординаты точек гелеобразования для ГАЛКА-НТ и ГАЛКА-ПВС, можно заключить, что гель, образованный в присутствие ПВС, обладает вдвое большим механическим

сопротивлением, нежели гель в системе без ПВС. Композиция МЕГА-ПРО содержит 20 % глицерина, что увеличивает начальную вязкость образца. Начальное значение Z несколько уменьшается в результате прогрева в течение первых 200 с. Кривые расходятся на 250 секунде, далее начинается область быстрого возрастания Z .

Для ГОС, как и для нефти, на сопровождающих фазовые превращения реокинетических зависимостях можно выделить три характерных этапа динамики механического сопротивления. Начальный индукционный период обычно характеризуется горизонтальным или нисходящим фрагментом диаграммы; вязкость образца постоянна, либо несколько уменьшается. На втором участке происходит монотонное увеличение вязкости, при этом модуль упругости образца или отсутствует или столь мал, что его вклад на фоне увеличивающейся вязкости незаметен. Однако вязкость не может полностью характеризовать процесс потери текучести. Появление значимого модуля упругости сопровождается третьим характерным участком, на котором наблюдается периодическое изменение механического сопротивления.

Будучи нанесенными на один график в одинаковом масштабе, реокинетические зависимости, полученные для идентичных образцов в измерительных сосудах разной величины, полностью совпадают на первом этапе, частично – на втором, но заметно отличается в периодической области, т.е. во время упрочнения. Положения экстремумов и огибающие реокинетической зависимости с увеличением размера ячейки смещаются в сторону более жесткой структуры – в сторону завершения процесса.

Механическое сопротивление на границе раздела воды и углеводородной фазы

Контакт НДС с водным раствором – обычная ситуация для практики добычи, подготовки и транспорта нефти. При этом, как уже было указано, присутствующие в системе ПАВ и полимеры могут образовывать межфазную область повышенной вязкости, отличной от вязкости объемов соприкасающихся фаз. Это может осложнить указанные технологические процессы.

Для контроля этой ситуации в конце XX века был предложен метод сканирующей вискозиметрии. Его технической базой является вибрационный вискозиметр "Виброскан". Во время его использования происходит вертикальное перемещение вибрирующего пробного тела через границу раздела наслойенных жидкостей – динамическое сканирование двухфазного образца. Анализ получаемой таким образом стратификационной зависимости механического сопротивления от положения зонда должен сочетаться с результатами статического сканирования того же образца неподвижным зондом. Для этих целей на базе установки «Виброскан» был разработан сканирующий тензиометр. Статическое сканирование позволяет определить величину межфазного натяжения сканируемой поверхности. Вид зависимостей динамического и статического сканирования приведен на рисунке 13. Отмечены характерные α , β и ΔW фрагменты.

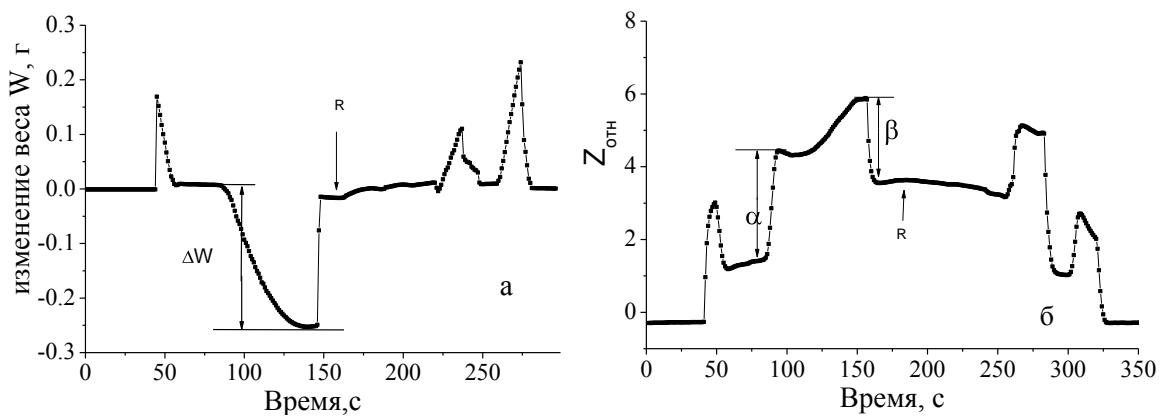


Рисунок 13 – Типичные стратификационные зависимости

На рисунке 14 изображены стратификационные зависимости, полученные для водных растворов АФ₉₋₁₂ различных концентраций на границе с керосином, а на рисунке 15 (а) – зависимости их α и β - фрагментов от концентрации раствора. Изотермы межфазного натяжения, полученные путем сканирования и с помощью сталагмометра, представлены на рисунке 15 (б).

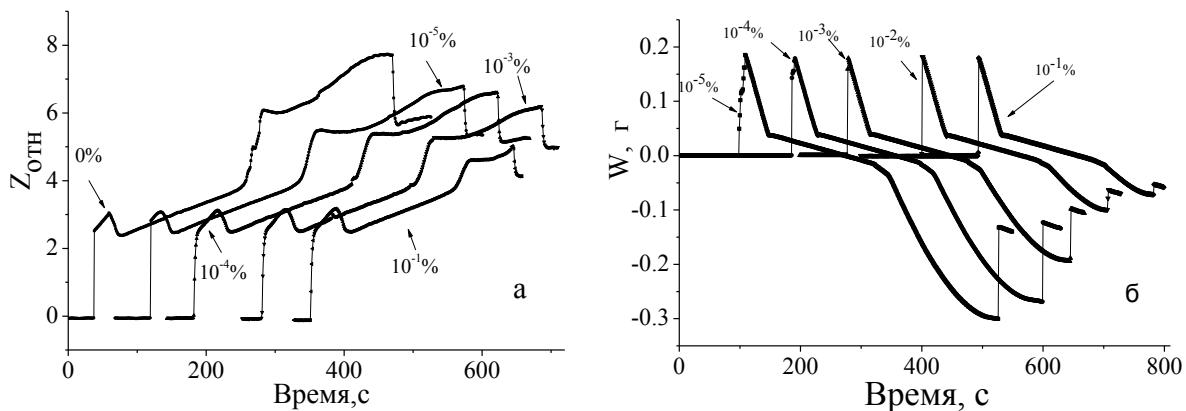


Рисунок 14 – Стратификационные зависимости для растворов АФ₉₋₁₂

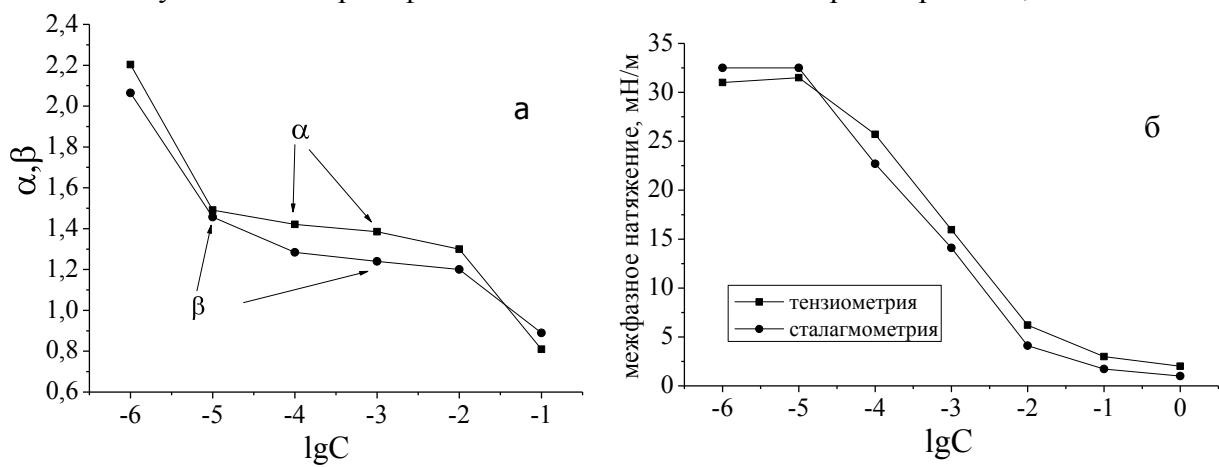


Рисунок 15 – Изменение α и β -фрагментов (а) и изотермы межфазного натяжения, полученные с использованием тензиометра и сталагмометра*(б), для растворов АФ₉₋₁₂.

*Измерения с помощью сталагмометра проведены З.А. Роженковой

Полученные двумя методами кривые практически совпадают и имеют типичный для растворов низкомолекулярного ПАВ вид.

Для моделирования ситуации, связанной с возникновением в межфазной области более вязкого слоя использовали растворы поливинилового спирта. Известно, что он образует на границе раздела с бензолом структурно-механический барьер. При увеличении концентрации полимера вязкость раствора должна возрастать, а межфазное натяжение – уменьшаться.

Было проведено динамическое сканирование нескольких двухфазных образцов с различным содержанием полимера (рисунок 16). Величины α и β -фрагментов с увеличением концентрации, сначала симбатно уменьшаются и достигают минимума при концентрации ПВС 0,1 % мас. (рисунок 16 (б)). Далее, значения α и β , увеличиваются, а с дальнейшим ростом концентрации, их соотношение изменяется. Величина α -фрагмента увеличивается, а β – уменьшается. Величина α , очевидно, связана с вязкостью образовавшегося структурно-механического барьера, а β отражает связанное с адсорбцией изменение межфазного натяжения.

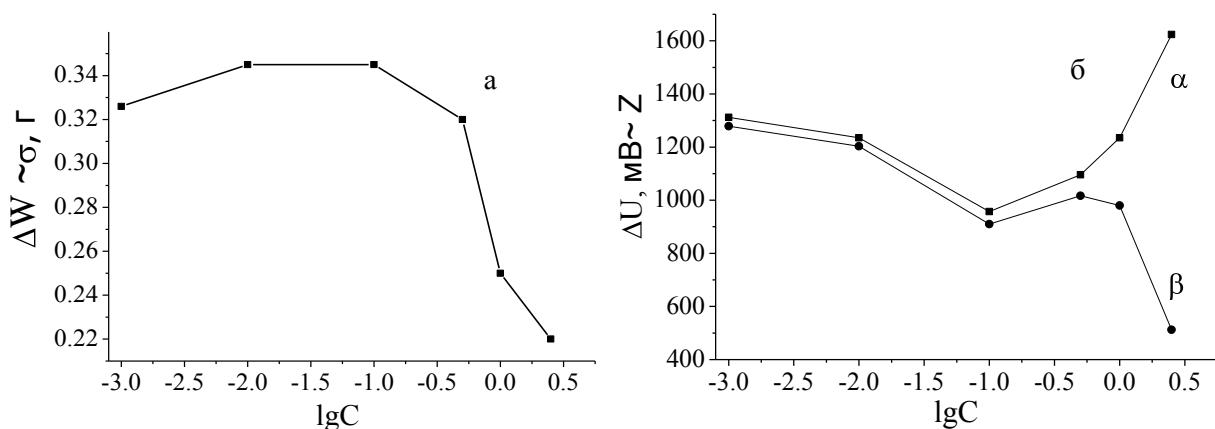


Рисунок 16 – Зависимости $\Delta W(a)$ и амплитуды α - и β -фрагментов (б) от концентрации полимера

Предложенный сканирующий тензиометр может быть использован для измерения межфазного натяжения НДС и закачиваемых растворов. Формирование в области водонефтяного контакта вязкого слоя сопровождается изменением соотношения амплитуд α и β фрагментов зависимостей динамического сканирования.

ВЫВОДЫ

- Предложен новый вариант вискозиметрии нефти и закачиваемых жидкостей – вискозиметрия двойного резонанса и способ определения точки гелеобразования и потери текучести.
- Разработаны и апробированы устройства для контроля состояния водонефтяных систем и гелеобразующих составов – вискозиметр двойного резонанса (модификация вискозиметра

«Реокинетика») и сканирующий тензиометр, ассоциированный и разработанный на базе вискозиметра «Виброскан».

3. Установлено влияние содержания САВ и парафиновых углеводородов в нефти на вид сопровождающих фазовые превращения реокинетических зависимостей. Показано, что повышение содержания парафинов приводит к возникновению и увеличению амплитуды локального максимума кривой, связанного с формированием в образце коагуляционной структуры, а присутствие в нефти САВ изменяет его положение и амплитуду, одновременно увеличивая исходную вязкость образца.

4. Выявлено влияние вязкого межфазного слоя на структуру стратификационной зависимости. Установлено, что переходу пробного тела через границу раздела жидкостей соответствуют два экстремальных фрагмента графика; формирование вязкого межфазного слоя приводит к увеличению первого из них, а второй, который связан с величиной межфазного натяжения, уменьшается по мере увеличения концентрации раствора.

5. Исследовано влияние состава и механизма действия ГОС на вид сопровождающих изменение текучести реокинетических зависимостей и показано, что состав и механизм действия ГОС не влияет на структуру графика, изменяя лишь соотношение регистрируемых фрагментов. Повышенное содержание в композициях полимера и глицерина увеличивает начальную вязкость образца и маскирует интерференционный участок кривой.

6. Выявлены общие закономерности реокинетики фазовых превращений нефтяных дисперсных систем и гелеобразующих составов. На зависимостях можно выделить три характерных участка: индукционный период, область монотонного увеличения вязкости, и связанный с упругостью образца, немонотонный квазипериодический фрагмент. Зависимости, полученные для идентичных образцов в измерительных сосудах разной величины, полностью совпадают на первом участке, частично – на втором, и заметно отличается в периодической области. Положения экстремумов и огибающие графиков с увеличением размера ячейки смещаются в сторону завершения процесса (более жесткой структуры).

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Богословский, А.В. Определение момента гелеобразования с использованием измерительных сосудов разной величины / А.В. Богословский, В.М. Галкин, И.С. Кожевников // Газовая промышленность. – 2013. – № 11. – С. 98-100.

2. Филатов, Д.А. Процессы естественной трансформации углеводородов нефти в модельной почвенной системе / Д.А. Филатов, М.А. Копытов, Е.А. Ельчанинова, Н.Н. Свириденко, И.С. Кожевников, Л.К. Алтунина // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2015. – № 2. – С. 26-31.

3. Филатов, Д.А. Утилизация смеси отработанных масел углеводородокисляющими микроорганизмами в жидкой среде / Д.А. Филатов, В.С. Овсянникова, Л.И. Сваровская, И.С. Кожевников, Л.К. Алтунина // Вода: химия и экология. – 2014. – № 6. – С. 31-37.

4. Богословский, А.В. Сканирование ПВС содержащей двухфазной системы бензол-вода неподвижным и вибрирующим зондом / А.В. Богословский, И.С. Кожевников // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Химия. – 2016. – № 1. – С. 6-15.

5. Богословский, А.В. Определение точки гелеобразования полимерсодержащих составов вибрационным методом / А.В. Богословский, И.С. Кожевников, Л.А. Стасьева, Л.К. Алтунина // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Химия. – 2017. – № 4, С. 91-101.

6. Пат. 2529674, С1 Российская Федерация, МПК G 01 K 11/00 (2006.01) Способ определения точки гелеобразования методом вибрационной вискозимерии / Богословский А.В., Алтунина Л.К., Кожевников И.С.; заявитель и патентообладатель ИХН СО РАН. - №2013117641/28; заявл. 16.04.2013; опубл. 27.09.2014. Бюл. № 27 – 6 с.

7. Кожевников, И.С. Сканирующая вискозиметрия и структурно-механические свойства границы раздела двух несмешивающихся жидкостей / И.С. Кожевников, А.В. Богословский // Материалы XXVIII Симпозиума по реологии. – Москва, 2016. – С. 95.

8. Кожевников, И.С. Вискозиметр двойного резонанса для контроля кинетики структурообразования / И.С. Кожевников, А.В. Богословский, Л.К. Алтунина // Материалы I международной научно-практической конференции «Булатовские чтения». – Краснодар, 2017. – Т. 4. – С. 156-159.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по приоритетному направлению «Рациональное природопользование», Соглашение о предоставлении субсидии №14.604.21.0176 от 26.09.2017 г., уникальный идентификатор – RFMEFI60417X0176. Результаты работ получены с использованием научного оборудования Томского регионального центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Автор выражает благодарность научному руководителю, канд. хим. наук А.В. Богословскому; д-ру техн. наук, профессору Л.К. Алтутиной, Л.А. Стасьевой, З.А. Роженковой и всему коллективу лаборатории коллоидной химии нефти ИХН СО РАН; также автор признателен д-ру хим. наук Т.А. Сагаченко, д-ру хим. наук В.Н. Манжаю, канд. хим. наук Г.И. Волковой, канд. хим. наук Е.Ю. Коваленко.