

УДК 665.613.22: 532.135

DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-2-5-14

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

© И.В. Ковалева, Л.П. Семихина

С помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-II+Pro исследованы температурные зависимости вязкости μ нескольких нефтяных и мицеллярных дисперсных систем (НДС и МДС) при различных напряжениях сдвига τ . Выявлено подобие всех исследованных систем, которое проявляется в том, что зависимости $\ln \mu$ от $(1/T)$ для них с достоверностью не ниже 0.99 разбиваются на два линейных участка с резким перегибом при близком значении температуры $T^* \approx 35\text{--}45^\circ\text{C}$, близкими оказываются у них и рассчитанные по уравнению Эйринга значения энергии активации вязкого течения E_1 и E_2 в области низких ($T < T^*$) и высоких ($T > T^*$) температур.

Обнаружено, что при повышении скорости сдвига различия между E_1 и E_2 НДС и МДС постепенно уменьшаются вплоть до нуля. На этом основании выдвинута гипотеза, что эффект, происходящий при нагреве нефтей до $T = T^*$, можно обеспечить и механическим способом при $T < T^*$, подвергая нефти сдвиговым деформациям при $\tau > 10$ Па. Гипотеза подтверждена независимым методом по измерению размеров частиц НДС и МДС с помощью лазерного анализатора Zetatracs при $T < T^*$ и $T > T^*$ до и после воздействия сдвиговых деформаций на ее тонкий слой внутри измерительной ячейки ротационного вискозиметра. Установлено, что наблюдающийся при T^* и $\tau < 10$ Па фазовый переход, в результате которого в НДС и МДС происходит скачкообразное изменение E и многократное уменьшение размеров частиц их дисперсной фазы, может наблюдаться и при отсутствии в них компонентов с температурой плавления, близкой к T^* .

Показано, что наблюдаемое в эксперименте снижение вязкости НДС и МДС при повышении скорости сдвига обусловлено ростом энтропии вследствие разрушения коагуляционных структур и частиц дисперсной фазы в них. Причем эффект от увеличения энтропии превышает вклад от увеличения энергии активации вязкого течения из-за разрушения наноагрегатов в нефтях.

Ключевые слова: вязкость нефти, скорость и напряжение сдвига, нефтяные дисперсные системы, мицеллярные системы, фазовые переходы, энергия активации вязкого течения.

Вязкость является важнейшим реологическим свойством нефти, определяющим процессы ее извлечения и транспортировки по нефтепроводам. Поэтому изучению вязкости нефтей посвящено огромное число работ, обзоры которых представлены, например, в [1–3]. В последние годы интерес к исследованию вязкости нефтей резко возрос в связи с их представлением как нефтяных дисперсных систем (НДС), в которых частицами дисперсной фазы являются наноагрегаты из молекул асфальтенов, смол и парафинов [2–10]. Причем подчеркивается, что эти наноагрегаты представляют собой более сложные образования по сравнению с мицеллами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако в литературе отсутствуют данные по сопоставлению реологических свойств

нефтяных и мицеллярных дисперсных систем ПАВ (НДС и МДС), общностью которых является возможность изменения размеров частиц их дисперсной фазы в зависимости от термобарических условий и внешних воздействий.

В большинстве работ сопоставление реологических свойств дисперсных систем проводится по зависимости их динамической вязкости μ от температуры T , скорости v и напряжения сдвига τ в рамках всевозможных эмпирических [11] и полуэмпирических уравнений, наиболее простыми из которых являются уравнения типа:

$$\tau^m = \tau_0^m + \mu^n v^n, \quad (1)$$

где τ_0 – предельное напряжение сдвига, n и m – эмпирические показатели степени [12, 13].

КОВАЛЕВА Ирина Владимировна, Тюменский государственный университет, e-mail: irishechka_72@mail.ru
СЕМИХИНА Людмила Петровна – д.ф.-м.н., Тюменский государственный университет, e-mail: semihina@mail.ru

Таким способом анализа до сих пор не удалось достигнуть единой точки зрения на взаимосвязь вязкости с параметрами дисперсных систем даже в случае систем с твердыми частицами без фазовых переходов в них [14, 15]. Полагаем, что суть проблемы заключается в том, что для фундаментальных исследований уравнения типа (1) малоинформативны, так как в них не входят параметры, характеризующие дисперсные системы на уровне межмолекулярных взаимодействий.

Вплоть до настоящего времени единственным уравнением, которое позволяет исследовать вязкости жидкостей, в том числе и НДС на уровне межмолекулярных взаимодействий, является уравнение Эйринга:

$$\begin{aligned} \mu &= B \cdot \exp[(\Delta H - T\Delta S)/RT] = \\ &= B \cdot \exp(-\Delta S/R) \cdot \exp(\Delta H/RT) = \\ &= C \cdot \exp(E/RT), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$ – свободная энергия Гиббса (потенциал Гиббса), ΔH и ΔS – изменения энтальпии и энтропии, $E = \Delta H$ – энергия активации вязкого течения, R – газовая постоянная, T – температура (К) [6–10].

Энергия активации вязкого течения данной жидкости $E = \Delta H$ – это минимальная энергия, необходимая молекулам жидкости и частицам ее дисперсной фазы для преодоления потенциального барьера сил взаимодействия с ближайшим окружением и перемещения их на новое положение равновесия. Поэтому величина E характеризует межмолекулярные и межчастичные взаимодействия, а также микроструктурную упорядоченность жидких дисперсных систем и их стабильность. Для нахождения $E = \Delta H$ уравнение (2) обычно представляют в виде

$$\begin{aligned} \ln \mu &= \ln B + \Delta G/RT = \Delta H/RT + \\ &+ (\ln B - \Delta S/R) = E/RT + A, \end{aligned} \quad (3)$$

из которого по зависимости $\ln \mu$ от $(1/T)$ рассчитываются значения E и A .

В последние годы появилось достаточно большое число работ, в которых соотношение (3) использовано для нахождения $E = \Delta H$ с целью исследования температурных трансформаций в НДС [6–10]. Однако в большинстве работ анализируется лишь зависимость E от температуры НДС, уровень исследования влияния скорости v и напряжения сдвига τ на $E = \Delta H$ и ΔS остается неудовлетворительным. В результате отсутствует стыковка между двумя направлениями исследования НДС, одно из которых основывается на уравнениях типа (1), а другое – на (2)–(3).

На основании вышесказанного было принято данное исследование, целью которого являлось сопоставление зависимости вязкости НДС и НДС от температуры T , скорости v и напряжения сдвига τ , а также анализ взаимосвязи вязкости данных дисперсных систем с их термодинамическими параметрами.

Объекты и методы исследования. Исследование реологических свойств НДС проводилось на примере 5 образцов нефтей различных месторождений России – табл. 1–2. Свойства НДС исследовались на примере многокомпонентного деэмульгатора Рекод 118-М, который применяется для обезвоживания большинства исследованных нефтей и представляет собой раствор нескольких неионогенных ПАВ (блок-сополимеры) в спиртовом растворителе. Кроме того, исследовались жидкие высоковязкие товарные формы двух неионогенных ПАВ (НПАВ) – неололов АФ 9–6 и АФ 9–12 производства ОАО Нижнекамскнефтехим, которые широко используются в составах технических моющих средств и для повышения извлечения нефти из пластов. Выбор этих реагентов обусловлен их хорошо известным составом, низким содержанием примесей (1.5–2%) (будем называть их далее 98% реагентами), а также резким различием у них температуры кристаллизации – табл. 3. Состояние жидких дисперсных систем оценивалось также по непосредственному измерению размеров частиц их дисперсной фазы с помощью лазерного анализатора Zetatrac (США). Все реагенты, за исключением нефти, заливались в измерительную ячейку Zetatrac в том же состоянии, в котором проводилось измерение их вязкости. Оценку размеров частиц в нефти проводили в ее растворе на авиационном керосине (2.5% раствор по объему) по описанной в [10] методике.

Полученные экспериментальные данные и их анализ. Примеры зависимостей вязкости μ от напряжения сдвига τ для нескольких исследованных жидкостей приведены на рис. 1 при $T = 30^\circ\text{C}$. Снижение вязкости у всех жидкостей по мере увеличения τ на рис. 1 указывает на то, что они являются неньютоновскими. А то, что эти жидкости являются также дисперсными системами, обосновывается наличием в них частиц – рис. 2. Причем рис. 1–2 указывают на то, что как по зависимости $\mu(\tau)$, так и по размерам частиц дисперсной фазы, дисперс-

ные системы в нефтях и жидких концентрированных формах ПАВ подобны, различия между ними лишь количественные. Поэтому эти системы могут рассматриваться в качестве аналогов и моделей, что существенно упрощает анализ свойств НДС.

Вывод о подобии реологических свойств НДС и МДС у концентрированных растворов ПАВ подтверждается и сопоставлением значений энергий активации вязкого течения E у них. Но для проведения более корректного сопоставления необходимо предварительно проанализировать, при каком условии следует рассчи-

тывать значения E по экспериментальным зависимостям $\ln \dot{\gamma}$ от $(1/T)$: при условии постоянства скорости сдвига $\dot{\gamma} = \text{const}$ или напряжения сдвига $\tau = \text{const}$.

Рис. 3 на примере нефти Усть-Тегусского месторождения демонстрирует подобие зависимостей $\ln \dot{\gamma}$ от $(1/T)$ при $\tau = \text{const}$ и $\dot{\gamma} = \text{const}$, поскольку в обоих случаях эти зависимости с достоверностью не ниже 0.99 разбиваются на два линейных участка с резким перегибом, причем практически при одной и той же температуре $T^* \approx 40^\circ\text{C}$.

Т а б л и ц а 1

Свойства исследуемых образцов нефти

Образец нефти	Месторождение	Вязкость (мПа·с), $T = 25^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma} = 26.4 \text{ c}^{-1}$	Плотность (ρ), кг/м^3
№ 1	Кичуйское, НГДУ «Елховнефть», «Татнефть», Татарстан	64	911
№ 2	Протазановское, ООО «РН-Уватнефтегаз»	58	
№ 3	Западно-Салымское, ХМАО	45	877
№ 4	Усть-Тегусское; ООО «РН-Уватнефтегаз»	35	886
№ 5	Муравленковское, ЯНАО, филиал ПАО «Газпромнефть-Муравленко»	16.5	849

Т а б л и ц а 2

Состав некоторых образцов нефти

Компонент	Массовая доля в образце нефти, %	
	Усть-Тегусского месторождения	Западно-Салымского месторождения
Смолы	11.5	12.2
Асфальтены	2.87	5.3
Парафины	2.3	

Т а б л и ц а 3

Физико-химические свойства неонолов АФ 9–6 и 9–12

№	Свойства	Неонол АФ 9–6	Неонол АФ 9–12
1	Внешний вид	Бесцветная прозрачная маслянистая жидкость	
2	Формула	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{H}$	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$
3	Молярная масса, г/моль	484	748
4	Плотность, кг/м^3	1027±3 при 40°C	1046±3 при 50°C
5	Температура кристаллизации	Минус 20°C	+(15±2)°C
6	Доля воды, не более %, масс	0.5	0.5
7	Доля полиэтиленгликоля, не более %, масс	1	1.5

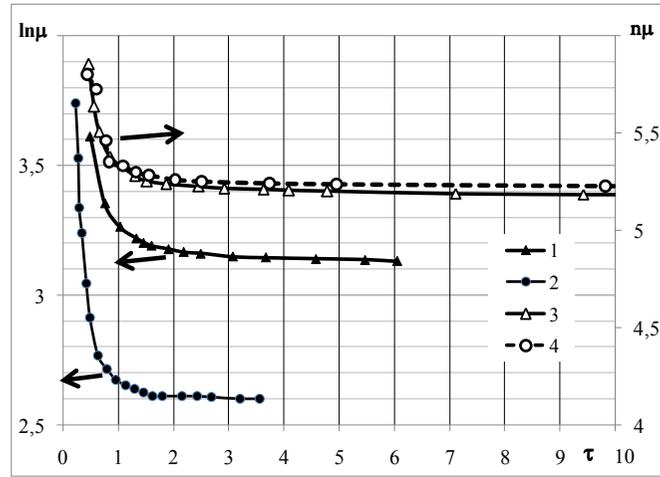


Рис. 1. Зависимости η_{μ} [мПа·с] жидких дисперсных систем от напряжения сдвига τ (Па) при температуре $T=30^{\circ}\text{C}$ для: 1 – образца нефти Усть-Тегусского месторождения; 2 – деэмульгатора Рекод 118-М; 3 – 98% образца неолола АФ 9–6; 4 – 98% образца неолола АФ 9–12

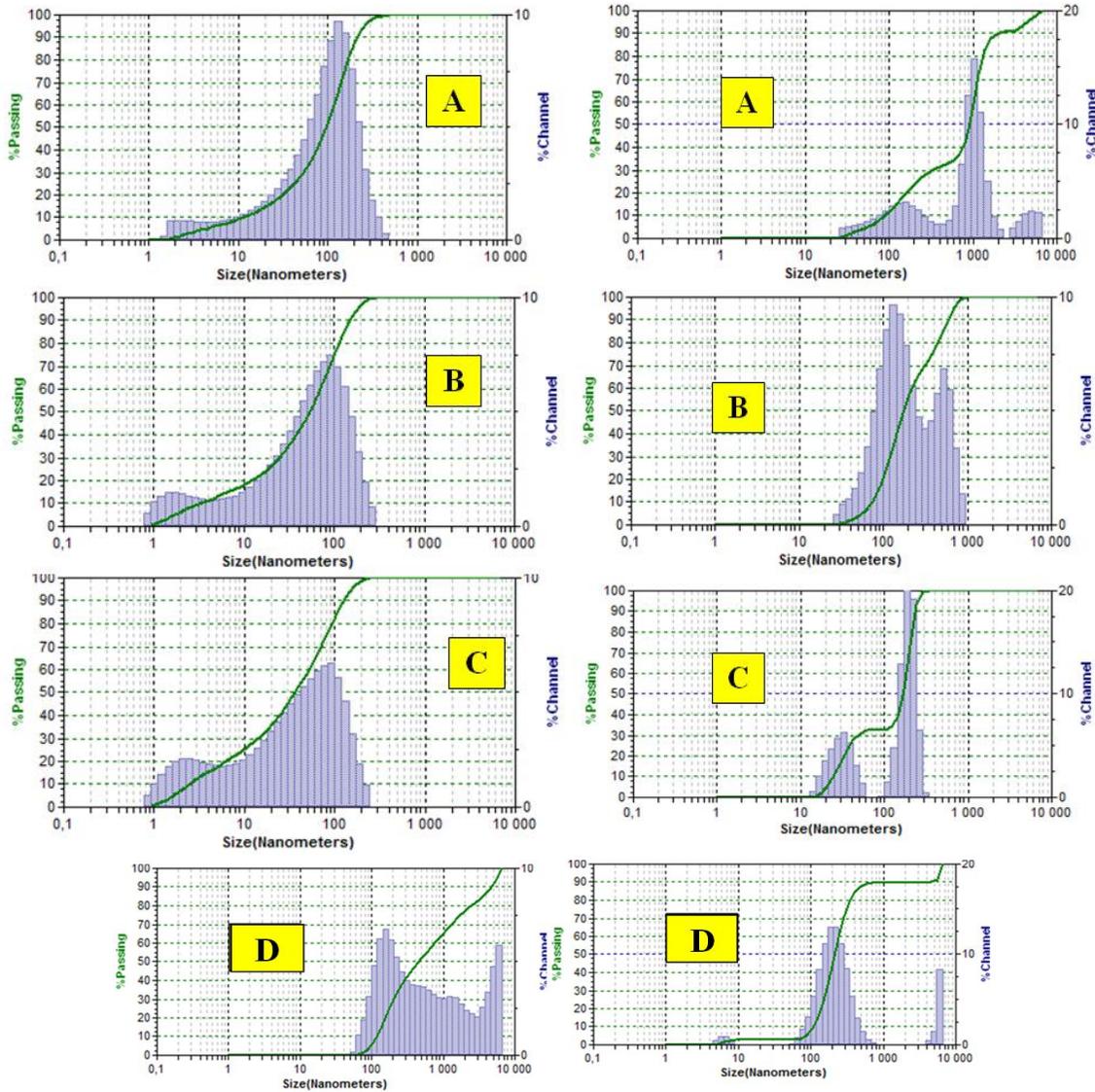


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в нефти Усть-Тугусского месторождения (A, B, C) и деэмульгаторе Рекод 118М (D) до (A, D) и после 10-минутного нахождения в вискозиметре BrookfieldDV-II+Pro при скоростях сдвига 39.6 c^{-1} (B) и 105 c^{-1} (C): *слева* – при температуре 26°C ; *справа* – при 60°C

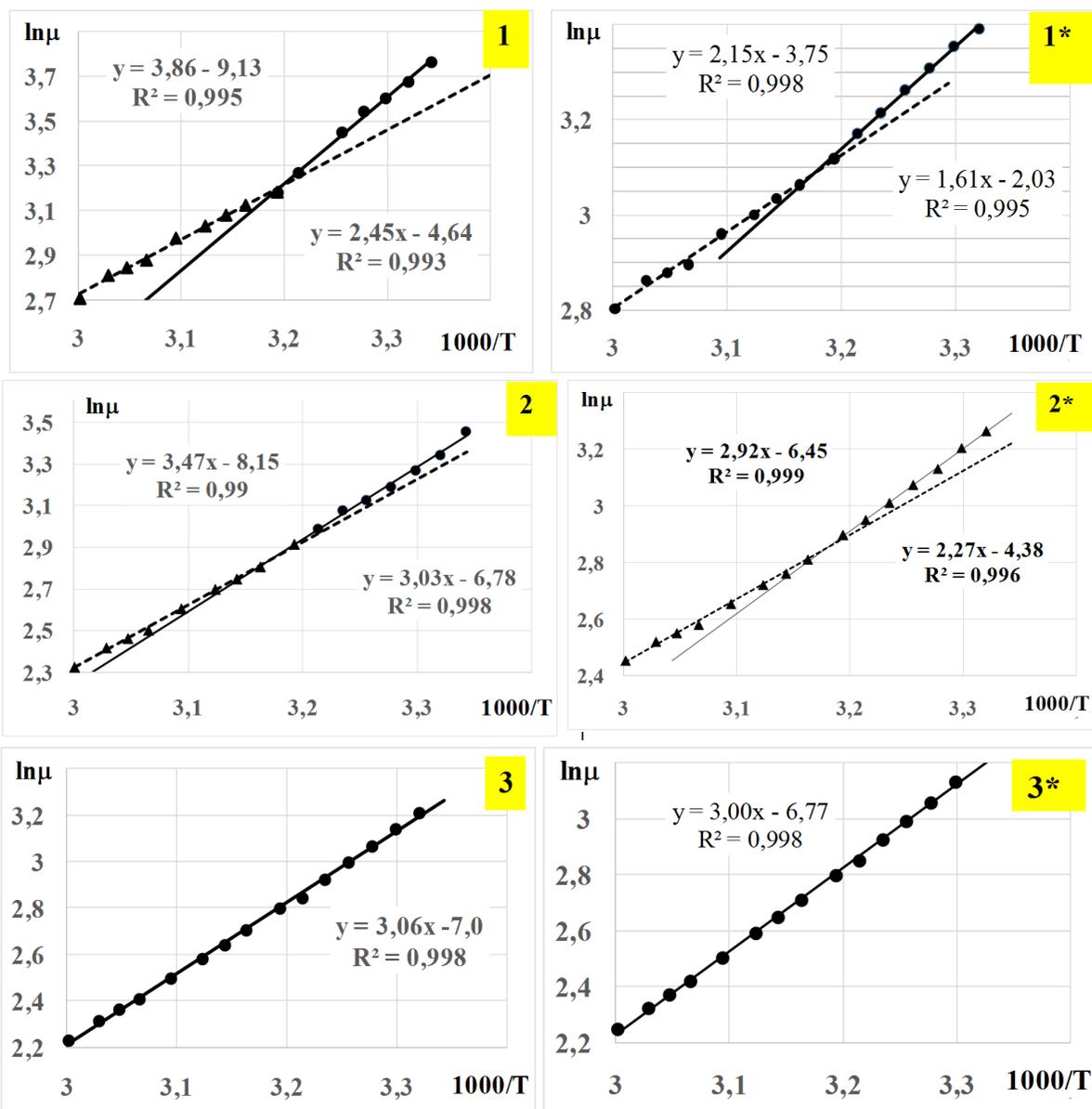


Рис. 3. Зависимости $\ln \mu$ [мПа·с] от $1/T$ на примере образца нефти Усть-Тегусского месторождения при $\tau = \text{const}$ (1–3) и $\nu = \text{const}$ (1*–3*): 1 – $\tau = 0.5$ Па; 2 – $\tau = 1$ Па; 3 – $\tau = 5$ Па; 1* – $\nu = 26$ с⁻¹; 2* – $\nu = 59.4$ с⁻¹; 3* – $\nu = 264$ с⁻¹. На диаграммах приведены уравнения линий тренда и достоверности аппроксимации ими экспериментальных данных. Погрешность эксперимента – размер точек на кривых

Наличие перегиба на зависимостях $\ln \mu$ от $(1/T)$ на рис. 3 указывает на значительное различие между энергиями активации E_1 и E_2 в области низких ($T < T^*$) и высоких ($T > T^*$) температур. Однако сами значения E_1 и E_2 для зависимостей $\ln \mu$ от $(1/T)$ при $\nu = \text{const}$ и $\tau = \text{const}$ при малых значениях τ и ν могут различаться до 1.5 раз (на это указывают коэффициенты при «х» в уравнениях линий тренда, приведенных на диаграммах рис. 3). Причиной этого является то, что действие деформации сдвига на дисперсную систему жидкости вдоль зависимости

$\ln \mu$ от $(1/T)$ при $\nu = \text{const}$ уменьшается по мере повышения температуры из-за снижения вязкости жидкости. А физически более корректным является сопоставление значений E у исследуемых систем при постоянном таком воздействии, то есть при $\tau = \text{const}$.

Наличие достаточно резкого перегиба на зависимости $\ln \mu$ нефтей от $(1/T)$, указывающего на значительное различие энергий активации вязкого течения E_1 и E_2 в области низких ($T < T^*$) и высоких ($T > T^*$) температур, не является новым экспериментальным фактом, по-

сколькx обнаружен в целом ряде работ, например в [6–10]. Новизной нашего исследования является установление снижения у всех нефтей различия между E_1 и E_2 вплоть до нуля при измерении температурной зависимости их вязкости при напряжениях сдвига $\tau \rightarrow \tau^* \approx 10$ Па – рис. 3. В [10] это было показано на примере НДС, но зависимости $\ln \mu$ от $(1/T)$ сопоставлялись лишь при $\nu = \text{const}$. Представленные на рис. 3 экспериментальные данные подтверждают наличие выявленного в [10] эффекта в НДС и при более корректном сопоставлении систем, то есть при $\tau = \text{const}$, а рис. 4–5 демонстрируют наличие этого эффекта не только у НДС, но и у МДС.

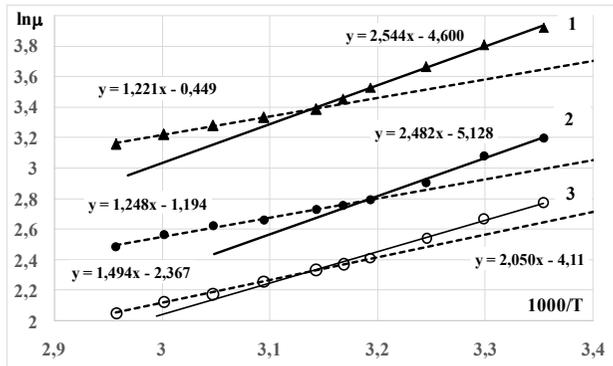


Рис. 4. Зависимости $\ln \mu$ [мПа·с] от $1/T$ для деэмульгатора Рекод-118М при постоянных напряжениях сдвига τ : 1 – 0.2 Па; 2 – 0.4 Па; 3 – 1 Па. Приведены также уравнения всех линий тренда

Проведенные расчеты значений E_1 и E_2 при различных $\tau = \text{const}$ для исследованных НДС и МДС, показали, что несмотря на кардинальное различие в их химическом составе, с точки зрения реологических свойств данные дисперсные системы во многом подобны – рис. 6. На это указывает малое различие между значениями E_1 и E_2 исследованных НДС и МДС (не более 2 раз), а также то, что по мере увеличения τ у всех этих систем наблюдается:

- снижение значений E_1 вплоть до минимума при $\tau^* \approx 10$ Па;
- повышение значений E_2 вплоть до максимума при $\tau^* \approx 10$ Па;
- уменьшение различия между значениями E_1 и E_2 вплоть до нуля при $\tau^* > 10$ Па.

Выявленное подобие между НДС и МДС позволяет уточнить природу фазового перехода в данных системах при температуре $T^* \approx 35$ – 50°C , при которой наблюдается резкий перегиб

зависимостей $\ln \mu$ от $(1/T)$ у всех исследованных дисперсных систем. То, что при T^* в НДС происходит именно фазовый переход, в литературе имеется единодушное мнение. Причем поскольку температура T^* близка к температуре плавления содержащихся в нефти парафинов, во всех работах по НДС полагается, что данный фазовый переход обусловлен именно плавлением парафинов [2–9]. Однако наличие подобного фазового перехода в МДС, в которых парафины полностью отсутствуют, ставит под сомнение данный вывод и указывает на необходимость изучения влияния температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) компонент дисперсных систем на температурную зависимость их вязкости.

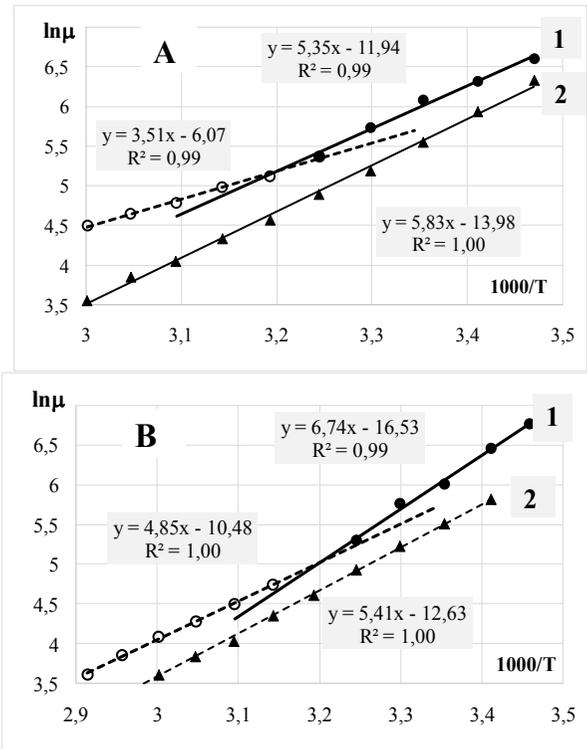


Рис. 5. Зависимости $\ln \mu$ [мПа·с] от $1/T$ для 98% товарных форм неонола АФ 9–12 (А) и АФ 9–6 (В) при постоянных напряжениях сдвига τ : 1 – 0.5 Па; 2 – 10 Па

Такое исследование в данной работе было проведено на примере двух неонолов с разной $T_{\text{пл}}$ (у неонола АФ 9–6 $T_{\text{пл}} = -20^\circ\text{C}$; а у АФ 9–12 $T_{\text{пл}} = + (15 \pm 2)^\circ\text{C}$ – табл. 3). Было установлено, что несмотря на значительное различие $T_{\text{пл}}$ у данных реагентов, перегиб зависимости $\ln \mu$ от $1/T$ для их $\sim 98\%$ образцов, наблюдается при практически одинаковой температуре $T^* \approx 35$ – 40°C – рис. 5.

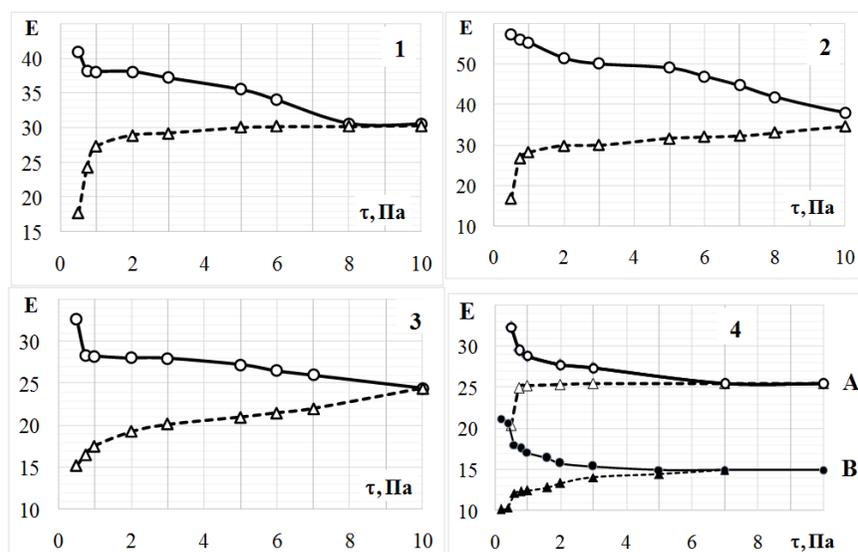


Рис. 6. Зависимости от напряжения сдвига τ энергии активации вязкого течения E_1 (кДж/моль) при $T < T^*$ (сплошные линии) и E_2 (кДж/моль) при $T > T^*$ (пунктирные линии): диаграммы 1–3 и 4 (кривые А) – для нефтей №1–4 табл. 1; кривые В на диаграмме 4 – для деэмульгатора Рекод 118-М

В результате приходим к выводу, что фазовый переход при $T^* \sim (40 \pm 10)^\circ\text{C}$ и сравнительно низких напряжениях сдвига $\tau < 1 \text{ Па}$, которым обусловлен перегиб зависимости $\ln \eta$ от $(1/T)$, может наблюдаться и при отсутствии в дисперсных системах компонентов с температурой плавления, близкой к T^* .

Для выяснения природы данного фазового перехода было проведено измерение размеров частиц дисперсной фазы при температурах ниже и выше T^* , а также до и после воздействия на них сдвиговых деформаций во время нахождения в измерительной ячейке вискозиметра. В результате было установлено, что фазовый переход при T^* сопровождается значительным уменьшением размеров частиц дисперсной фазы НДС и МДС. Например, в случае нефти Усть-Тегусского месторождения размеры частиц ее дисперсной фазы при температуре $26^\circ\text{C} < T^*$ имели размер $\sim 1000 \text{ нм}$, а при $60^\circ\text{C} > T^*$ в несколько раз меньше – $\sim 150 \text{ нм}$ (рис. 2, А). В несколько раз снизилось содержание крупных частиц и в деэмульгаторе Рекод 118-М при $T > T^*$ по сравнению с температурой ниже T^* (рис. 2, D). Наличие резкого изменения размеров частиц дисперсной фазы в НДС и МДС подтверждает наличие фазового перехода в них при T^* (ранее это фактически лишь предполагалось).

Рис. 2 на примере НДС также демонстрирует, что после воздействия на нее сдвиговых деформаций при высоких напряжениях и скоростях сдвига размеры частиц дисперсной фазы

могут снижаться при $T < T^*$ практически в той же степени, что и при их нагреве до температуры $T > T^*$ (рис. 2, С, слева и рис. 2, А, справа).

В таком случае приходим к выводу, что, подвергая жидкие дисперсные системы (НДС и МДС) механическим сдвиговым воздействиям при напряжениях сдвига $\tau^* \sim 10 \text{ Па}$, можно обеспечить тот же эффект, что и при их нагреве до температуры выше фазового перехода. Именно поэтому при больших τ и ν исчезает перегиб на зависимости $\ln \eta$ от $(1/T)$, и, как следствие, исчезает различие в энергиях активации вязкого течения E_1 и E_2 при $T < T^*$ и $T > T^* \sim (40 \pm 10)^\circ\text{C}$ – рис. 3–6.

Многokратное уменьшение наиболее вероятных размеров частиц в НДС при механическом воздействии происходит лишь при $T < T^*$. Причем обнаруженное многokратное уменьшение размеров частиц дисперсной фазы при $T > T^*$ на примере малопарафинистой нефти Усть-Тегусского месторождения всего лишь с 2.3% содержанием парафинов (табл. 2) не может быть обусловлено выделением из частиц дисперсной фазы только парафинов вследствие их плавления. По-видимому, происходит распад наноагрегатов в НДС на более мелкие частицы.

При $T > T^*$ при тех же скоростях сдвига наиболее вероятные размеры частиц НДС меняются незначительно и остаются порядка 100 нм. Но по мере повышения скорости сдвига при $T > T^*$ уменьшается число частиц с таким размером, на что указывает уменьшение макси-

мума распределения частиц по размерам в области 100 нм. Но при этом увеличивается число частиц с размерами 1–2 нм, соответствующих размерам обычных сферических мицелл ПАВ и размерам молекул смол (рис. 2, А–С, справа).

Следовательно, при температурах $T > T^*$ механические воздействия приводят к постепенному, увеличивающемуся по мере повышения скорости и напряжения сдвига распаду частиц наноагрегатов в НДС с размерами порядка 100–200 нм на их отдельные компоненты и сферические мицеллы с размерами 1–2 нм. А поскольку частицами НДС являются наноагрегаты из молекул с наиболее сильными межмолекулярными взаимодействиями (асфальтены, нафтены, смолы, высокомолекулярные парафины), то их переход в дисперсионную среду при $T > T^*$ из-за уменьшения размеров частиц должен сопровождаться повышением энергии активации вязкого течения E . Поэтому экспериментальные данные на рис. 2 и 6 полностью согласуются.

Однако увеличение E при $T > T^*$ на первый взгляд противоречит снижению вязкости НДС в этом процессе (рис. 1), поскольку по уравнениям (2)–(3) вязкость жидкости пропорциональна $\exp(E/RT)$. Причина кажущегося противоречия в том, что при повышении напряжения сдвига увеличивается не только величина $E = \Delta H$, но и значение параметра $A = \ln B - \Delta S/R$ в уравнении (3) из-за роста энтропии, причем $A < 0$. В [10] показано, что вклад от роста энтропии ΔS превышает вклад от роста энтальпии ΔH в величину потенциала Гиббса ΔG . В результате ΔG уменьшается и, как следствие, уменьшается и вязкость в соответствии с соотношением Эйринга $\mu = B \cdot \exp(\Delta G/RT)$.

Таким образом, уменьшение вязкости при увеличении напряжения сдвига при $T > T^*$ обусловлено ростом энтропии из-за снижения упорядоченности структуры НДС, а при $T < T^*$ – уменьшением энтальпии $\Delta H = E$ (рис. 6). Описать данный процесс в рамках феноменологических уравнений типа (1) невозможно.

Заключение. Новизной проведенного исследования является обнаружение аналогов НДС в виде концентрированных (50–98%) жидких товарных форм ПАВ, используемых, в частности, в качестве нефтепромысловых реагентов для подготовки нефти (деэмульгаторы) и увеличения ее извлечения из пластов (неонолы).

Показано, что фазовый переход при $T^* \sim (40 \pm 10)^\circ\text{C}$ и низких напряжениях сдвига $\tau < 1 \text{ Па}$, которым обусловлен перегиб зависимости $\ln \mu$ от $(1/T)$ в НДС и МДС, обусловлен многократным уменьшением размеров частиц дисперсной фазы и может наблюдаться при отсутствии в системах компонентов с температурой плавления, близкой к T^* . Обнаруженное многократное уменьшение размеров частиц дисперсной фазы при $T > T^*$ на примере малопарафинистой нефти с 2.3% содержанием парафинов не может быть обусловлено выделением из частиц дисперсной фазы только парафинов вследствие их плавления. Предполагается, что при T^* происходит распад наноагрегатов в НДС на более мелкие частицы.

Установлено, что подвергая жидкие дисперсные системы (НДС и МДС) механическим сдвиговым воздействиям при напряжениях сдвига $\tau^* \sim 10 \text{ Па}$, можно обеспечить тот же эффект, что и при их нагреве до температуры выше фазового перехода. Именно поэтому при больших τ и ν исчезает перегиб на зависимости $\ln \mu$ от $(1/T)$, и, как следствие, исчезает различие в энергиях активации вязкого течения E_1 и E_2 при $T < T^*$ и $T > T^* \sim (40 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Рассмотренный в данной работе способ анализа вязкости дисперсных систем по величине энергии активации E перспективен для исследования не только НДС и МДС, но и наножидкостей. Например, обнаруженный в [15] эффект влияния на вязкость наножидкостей не только размеров, но и материала наночастиц в них, с точки зрения величины E очевиден и предсказуем, поскольку материал частиц дисперсной фазы определяет их взаимодействие с дисперсионной средой, а следовательно, и величину E . Поэтому по значениям E можно более четко сопоставлять наножидкости между собой и выявлять наиболее оптимальные их составы для различных технологических процессов.

Литература

1. Григорьев Б.А., Богатов Г.Ф., Герасимов А.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и других фракций. М.: Издательство МЭИ, 1999. 372 с.
2. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
3. Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. 109 с.

4. Унгер Ф.Г. Фундаментальные и прикладные результаты исследования нефтяных дисперсных систем. Уфа: Издательство ГУП ИНХБ РБ, 2011. 264 с.

5. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии*. 2011. Т. 80, № 10. С. 1034–1050.

6. Задымова Н.М., Скворцова З.Н., Трашкин В.Ю. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура, реологические свойства // *Коллоидный журнал*. 2016. Т. 78, № 6. С. 675–687.

7. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Особенности вязкого течения жидких углеводородных сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ // *Химия и технология топлив и масел*. 1999. № 6. С. 32–34.

8. Кондрашева Н.К., Бойцова А.А. Исследование квазитермодинамических параметров активации вязкого течения многокомпонентных углеводородных систем // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. XXXI, № 4. С. 16–18.

9. Рогачев М.К., Кондрашева Н.К. Реология нефти и нефтепродуктов. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. 89 с.

10. Семихина Л.П., Пашнина А.М., Ковалева И.В., Семихин Д.В. Влияние температуры и напряжения сдвига на реологические свойства нефтяных дисперсных систем // *Вестник ТюмГУ. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика*. 2018. Т. 4, № 3. С. 36–52.

11. Guo J., Yang D., Zhang D., Wu W., Yang Z., He L. A general model for predicting apparent viscosity of crude oil or emulsion in laminar pipeline at high pressures // *J. Petroleum Science and Engineering*. 2018. P. 12–23.

12. Uriev N.B. Technology of dispersed systems and materials: Physicochemical dynamics of structure formation and rheology. Germany: Wiley-VCH, 2016. 192 p.

13. Malkin A.Ya. Rheology: Concepts, methods and applications. Toronto: Chem. Tec, 2012. 510 p.

14. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: Техносфера, 2016. 384 с.

15. Гузей Д.В., Минаков А.В., Рудяк В.Я. Исследование теплоотдачи наножидкостей в турбулентном режиме течения в цилиндрическом канале // *Известия РАН. Механика жидкости и газа*. 2016. № 2. С. 65–75.

References

1. Grigoriev B.A., Bogatov G.F., Gerasimova A.A. Thermophysical properties of oil, petroleum products,

gas condensates and other fractions. Moscow, MEI, 1999. 372 p.

2. Syunyaev Z.I., Syunyaev R.Z., Safieva R.Z. Oil disperse systems. Moscow, Khimiya, 1990. 226 p.

3. Safieva R.Z. Oil disperse systems: Compositions and properties. Moscow, RGU nefiti i gaza imeni I.M. Gubkina, 2005. 109 p.

4. Unger F.G. Basic and applied research results on oil disperse systems. Ufa, INKhB RB, 2011. 264 p.

5. Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene nanoaggregates: Structure, phase transformations, effect on oil system properties. *Uspekhi khimii*, 2011, vol. 80, no. 10, pp. 1034–1050.

6. Zadyмова N.M., Skvortsova Z.N., Traskin V.Yu. Heavy oil as an emulsion: Composition, structure, rheological properties. *Kolloidnyy zhurnal*, 2016, vol. 78, no. 6, pp. 675–687.

7. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu. Viscous flow features in liquid hydrocarbon media with higher content of resin-asphaltene substances. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 1999, no. 6, pp. 32–34.

8. Kondrasheva N.K., Boytsova A.A. Research on quasi-thermodynamic parameters of viscous flow activation in multi-component hydrocarbon systems. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2017, vol. 31, no. 4, pp. 16–18.

9. Rogachev M.K., Kondrasheva N.K. Rheology of oil and petroleum products. Ufa, UGNTU, 2000. 89 p.

10. Semikhina L.P., Pashnina A.M., Kovaleva I.V., Semikhin D.V. Temperature and shear stress effects on rheological properties of oil disperse systems. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta, Fiziko-matematicheskoe modelirovanie, Neft, gaz, energetika*, 2018, vol. 4, no. 3, pp. 36–52.

11. Guo J., Yang D., Zhang D., Wu W., Yang Z., He L. A general model for predicting apparent viscosity of crude oil or emulsion in laminar pipeline at high pressures. *J. Petroleum Science and Engineering*, 2018, pp. 12–23.

12. Uriev N.B. Technology of dispersed systems and materials: Physicochemical dynamics of structure formation and rheology, Germany, Wiley-VCH, 2016. 192 p.

13. Malkin A.Ya. Rheology: Concepts, methods and applications. Toronto, Chem. Tec, 2012. 510 p.

14. Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian behaviour of structured systems. Moscow, Tekhnosfera, 2016. 384 p.

15. Guzey D.V., Minakov A.V., Rudyak V.Ya. Research on heat transfer of nanoliquids in the turbulent flow regime in a cylindrical channel. *Izvestiya RAN. Mekhanika zhidkosti i gaza*, 2016, no. 2, pp. 65–75.



**EFFECT OF TEMPERATURE AND SHEAR STRESS ON REOLOGICAL PROPERTIES
OF OIL AND MICELLAR DISPERSE SYSTEMS**

© I.V. Kovaleva, L.P. Semikhina

Tyumen State University,
6, ulitsa Volodarskogo, 625003, Tyumen, Russian Federation

Using a rotational viscometer Brookfield DV-II+Pro, we have studied temperature dependences between viscosity and some oil and micellar disperse systems (PDS and MDS) at different shear stresses τ . The similarity of all the systems in question is determined and found to express itself in the fact that dependences $\ln \mu$ from $(1/T)$ with certainty no less than 0.99 are divided into two linear plots with a sharp inflection at a close temperature range $T^* \approx 35\text{--}45^\circ\text{C}$. In the region of low ($T < T^*$) and high ($T > T^*$) temperatures, their values for the activation energy of viscous flow E_1 and E_2 calculated via the Eyring equation are also close.

It is found out that at a higher shear velocity the differences between E_1 and E_2 in PDS and MDS tend to gradually decrease to zero. A hypothesis has been put forward on this basis that the effect occurring when heating oils to $T = T^*$ can also be achieved in a mechanical way at $T < T^*$ through shear deformations at $\tau^* > 10$ Pa. This hypothesis has been independently verified by measuring particle sizes in PDS and MDS with a Zetatrak laser analyzer at $T < T^*$ and $T > T^*$ before and after the action of shear deformations on its thin layer inside the measurement cell of the rotational viscometer. It is revealed that phase transition observed at T^* and $\tau < 10$ Pa, as a result of which PDS and MDS undergo a jumpwise change in E , and manifold decrease in particle sizes of their dispersed phase can also occur in the absence of components with melting temperature close to T^* .

It is shown that a decrease in the PDS and MDS viscosity observed in the experiments at growing shear velocity is dictated by an increase in entropy due to the destruction of coagulative structures and dispersed phase particles. In this case the effect from the increase in entropy exceeds the contribution of the increase in the activation energy of viscous flow because of the destruction of nanoaggregates in oils.

Key words: oil viscosity, shear velocity and stress, oil disperse systems, micellar systems, phase transitions, activation energy of viscous flow.