

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Определение вязкости и температуры застывания нефти

Существуют две модели жидкости. Первая из них предполагает, что в жидкости при движении не возникает касательных напряжений. Это модель *идеальной* жидкости. Вторая модель учитывает появляющиеся при движении касательные напряжения. Это модель вязкой жидкости.

Вязкостью или внутренним трением жидкости называется свойство, проявляющееся в сопротивлении, которое жидкость оказывает перемещению ее частиц под влиянием действующей на них силы. Внутреннее трение слоев данной жидкости – ее характерное физическое свойство, в котором проявляются силы межмолекулярного взаимодействия. Величина вязкости зависит от природы жидкости, т. е. от ее химического состава, химического строения и молекулярной массы.

Все физико-химические свойства нефтей есть макроскопические проявления их состава. Химический состав нефтяных систем определяется природой исходного органического вещества и условиями формирования залежей. Очевидно, что для таких сложных смесей, как нефть и нефтепродукты, вязкость является функцией их химического группового состава. Компоненты нефти обладают определенной полярностью, которая и обуславливает возникновение межмолекулярного взаимодействия.

Природа вязкости. Внутреннее трение жидкости связано с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ), которые обуславливаются ван-дер-ваальсовыми силами и объединяют кулоновское, диполь-дипольное, ориентационное, дисперсионное, индукционное и другие взаимодействия молекул. Численной мерой полярности молекул вещества является величина дипольного момента.

Если внутри потока нефти мысленно выделить две параллельные плоскости, имеющие одинаковые площади S и отстоящие одна от другой на расстояние u , то при взаимном их перемещении со скоростью v потребуется преодолеть силу *внутреннего трения жидкости* F , которая по закону Ньютона (1687 г.) зависит от площади соприкосновения слоев S , от разности скоростей их относительного движения Δv , от расстояния между слоями Δu , и от молекулярных свойств жидкости:

$$F = \mu \cdot S \cdot \frac{\Delta v}{\Delta y}, \quad (1.1)$$

где μ – коэффициент пропорциональности, зависящий от молекулярных сил взаимодействия данной жидкости, получивший название коэффициента внутреннего трения, или *динамической вязкости*.

В пределе при Δy , стремящейся к нулю, формула приобретает вид:

$$F = \mu \cdot S \cdot \frac{dv}{dy}, \quad (1.2)$$

где dy – расстояние между движущимися слоями жидкости (газа); dv – разность скоростей движущихся слоев жидкости (газа); dv/dy – градиент скорости, который характеризует ее изменение в направлении, перпендикулярном к плоскости соприкосновения слоев.

Наличие этого градиента скорости хорошо выявляется при изучении движения жидкостей в стеклянных трубках. Оказывается, что тончайшая пленка жидкости, ближайшая к поверхности трубки, как бы пристает к ней и становится неподвижной. Вызывается это тем, что сила молекулярного взаимодействия между молекулами жидкости и стекла больше, чем между молекулами жидкости. Если мы теперь представим остальной объем жидкости в виде отдельных минимальных по толщине цилиндрических (коаксиальных) слоев, то оказывается, что они движутся с различными скоростями. При этом, чем ближе слой жидкости к центру трубки, тем скорость его больше. В этом торможении движения отдельных слоев жидкости друг относительно друга и проявляется сила внутреннего трения (рис. 1.1).

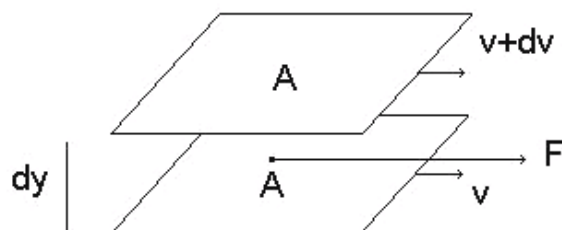


Рис. 1.1. Схема к уравнению Ньютона

Физический смысл коэффициента вязкости. Для граничных условий при $S = 1$ и $dv/dy = 1$, $F = \mu$, т. е. коэффициент вязкости (или просто вязкость) равен силе трения между слоями жидкости при площади соприкасающихся слоев, равной единице и градиенте скорости течения между слоями, равном единице.

Величина μ – динамическая вязкость (т. е. внутреннее трение без учета сил тяжести).

Размерность динамической вязкости определяют из уравнения (1.1).

В системе СГС за единицу динамической вязкости принят один пуаз (П) или его сотая доля сантипуаз (сП). Пуаз – это динамическая вязкость жидкости, оказывающей взаимному перемещению двух ее слоев площадью в 1 см^2 , находящихся друг от друга на расстоянии 1 см и перемещающихся друг относительно друга со скоростью 1 см/сек , силу сопротивления, равную 1 дине:

$$\mu = \left[\frac{\text{дин} \cdot \text{с}}{\text{см}^2} \right] = \left[\frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}} \right] = 1 \text{ пуаз } \langle \text{П} \rangle$$

$$1 \text{ П} = 100 \text{ сП}.$$

В системе СИ единица динамической вязкости имеет размерность $(\text{Н} \cdot \text{с})/\text{м}^2$ или $\text{Па} \cdot \text{с}$. Эта единица в 10 раз больше пуаза. Следовательно, $1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \cdot 10^2 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

На практике чаще пользуются единицами *кинематической вязкости*, которая представляет собой отношение динамической вязкости жидкости к ее плотности, при одной и той же температуре:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}. \quad (1.3)$$

Единицей кинематической вязкости в системе СГС является один стокс (Ст). Его сотая доля – сантистокс (сСт). $1 \text{ Ст} = \text{см}^2/\text{с}$.

В системе СИ размерность кинематической вязкости – $\text{м}^2/\text{с}$. Эта величина в 10000 раз больше стокса. Следовательно, $1 \text{ ст} = 100 \text{ сСт}$ (сантистокс) = $10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

Величина обратная вязкости называется текучестью (ζ): $\zeta = 1/\mu$.

Факторы, влияющие на вязкость нефти

На вязкость нефти влияют:

- температура;
- давление;
- количество растворенного газа;
- содержание и состояние асфальто-смолистых веществ;
- содержание и состояние высокомолекулярных парафиновых углеводородов;
- структурно-групповой состав;
- полярность компонентов;
- молекулярная масса углеводородов.

С повышением температуры, вязкость уменьшается, т. к. увеличивается среднее расстояние между молекулами за счет ослабления взаимного притяжения и, как следствие, уменьшается сила трения (рис. 1.2). С повышением давления вязкость возрастает.

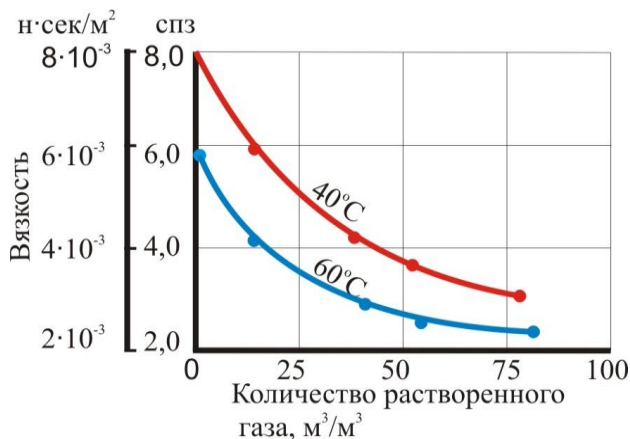


Рис. 1.2. Зависимость вязкости нефти от температуры и количества растворенного газа]

большинства нефтей редко превышает 40–60 сСт.

Температурная зависимость вязкости (рис. 1.3) является очень важной, так как влияет на расход энергии при транспорте, перемешивании, фильтрации нефтей, влияет на теплообмен, скорость отстаивания водонефтяных эмульсий. Она важна также и при применении готовых нефтепродуктов (слив, перекачка, фильтрование, смазка трущихся поверхностей и т. д.).

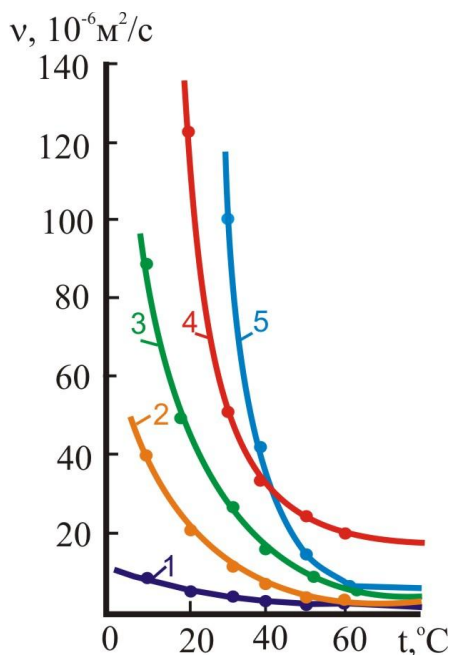


Рис. 1.3. Температурные кривые вязкости нефтей:
1 – самотлорской;
2 – осинской; 3 – арланской;
4 – ножовской; 5 – узеньской

Чем выше полярность компонентов нефти, тем выше вязкость. Для пластовых нефтей вязкость уменьшается с увеличением количества растворенного в них газа до критической точки – давления насыщения (рис. 1.2). Кинематическая вязкость нефтей различных месторождений изменяется в довольно широких пределах: от 2 до 300 сСт при 20 °С. Однако в среднем вязкость

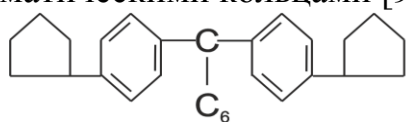
По характеру кривых $\nu = f(t)$ (рис. 1.3) можно косвенно судить о составе нефти. Крутую вязкостно-температурную зависимость малопарафинистым нефтям придают асфальто-смолистые вещества и полициклические углеводороды, особенно с короткими боковыми цепями. Пологой вязкостно-температурной зависимостью обладают алкановые углеводороды (величина дипольного момента 0,08–0,1Д) и углеводороды, имеющие длинную алифатическую цепь, в частности, алкилароматические и алкилнафтеновые углеводороды. Относительно меньшей вязкостью обладают нефти, содержащие больше легких фракций.

Из отдельных *компонентов нефти* наибольшей вязкостью обладают смолистые вещества; из углеводородов наименьшая вязкость отмечается у алканов нормального строения, в том числе и у расплавленных парафинов.

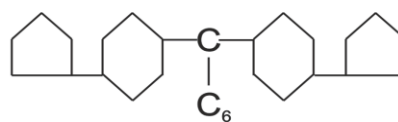
Для углеводородов по мере увеличения их молекулярного веса и температуры кипения вязкость значительно возрастает. Так, например, если вязкость бензинов при 20 °С составляет порядка 0,6 сСт, то тяжелые остаточные масла характеризуются вязкостью порядка 300–400 сСт.

Для различных классов углеводородов вязкость растет в ряду алканы – арены – цикланы.

1. При одинаковом строении молекулы наличие нафтеновых колец повышает вязкость и иногда очень существенно по сравнению с ароматическими кольцами [9].

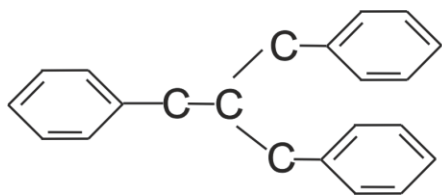


$$\mu_{20} = 78 \text{ сП}$$

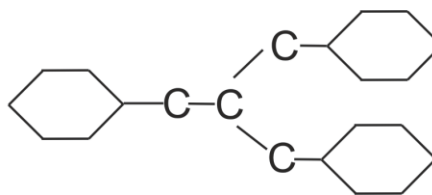


$$\mu_{20} = 444 \text{ сП}$$

Это относится также и к углеводородам только с шестичленными циклами:



$$\nu_{20} = 25,7 \text{ сСт}$$



$$\nu_{20} = 170 \text{ сСт}$$

2. Чем больше циклов в молекуле, тем выше вязкость.
3. Чем больше в молекулах сложных углеводородов боковых парафиновых цепей при одинаковом числе одинаковых колец, тем также выше вязкость.
4. Разветвление боковых цепей, в свою очередь, увеличивает вязкость.

Характер изменения вязкости при изменении температуры принято определять отношением кинематической вязкости при 50 °С к кинематической вязкости при 100 °С, называемым *индексом вязкости* (ИВ). Отношение вязкостей при двух температурах является приближенной мерой оценки изменения крутизны вязкостной кривой в заданном интервале температур.

ИВ является функцией группового химического состава масла. Различные группы углеводородов по-разному изменяют вязкость от температуры. Наиболее крутая зависимость у ароматических

углеводородов, а наименьшая – у алканов. Нафтеновые углеводороды в этом отношении близки к алканам.

2.1. Методика определения кинематической вязкости

Методика предназначена для определения кинематической вязкости стеклянным вискозиметром нефтепродуктов, жидких при температуре испытания, у которых напряжение сдвига пропорционально скорости деформации (ньютоновских жидкостей) и расчета динамической по ГОСТ 33-2000. Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести.

Аппаратура, реактивы и материалы

Вискозиметр типа Пинкевича ВПЖТ-2; штативы для закрепления вискозиметра; термостат; термометр ртутный стеклянный лабораторный с ценой наименьшего деления шкалы 0,05 °С; секундомер по ГОСТ 5072-72; шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев до 100–200 °С; бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-66.

Растворители и реактивы: бензин – растворитель для резиновой промышленности по ГОСТ 443-76; эфир петролейный по ГОСТ 11992-66; ацетон по ГОСТ 2603-79; спирт этиловый ректификационный технический высшей очистки по ГОСТ 18300-72; смесь хромовая; вода дистиллированная; сульфат натрия безводный.

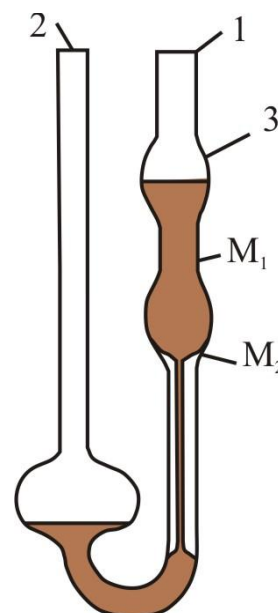


Рис. 1.4. Вискозиметр

Подготовка к испытанию

Перед проведением испытания вискозиметр тщательно промывают соответствующим растворителем, затем горячей водой и заливают не менее, чем на 6 часов хромовой смесью. После этого вискозиметр промывают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 100–200 °С.

В термостате устанавливают температуру, необходимую для измерения вязкости испытуемого нефтепродукта. При наличии в нефтепродукте воды его сушат безводным сульфатом натрия и фильтруют через бумажный фильтр.

Проведение испытания

Для измерения времени истечения нефтепродукта на колено (2) (рис. 1.4) устанавливают воронку и заполняют нефтью нижнюю часть вискозиметра на $1/3-1/2$ объема. Вискозиметр устанавливают в термостат так, чтобы расширение (3) было ниже уровня жидкости в термостате. Правильность установки вискозиметра проверяют отвесом в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях. После выдержки в термостате не менее 15 минут для установления температурного равновесия, жидкость при помощи надетой на колено резиновой трубки и груши засасывают в колено (1) примерно на $1/3$ высоты расширения (3). Снимают с колена (1) резиновую трубку и по секундомеру определяют время перемещения мениска жидкости от метки M_1 до метки M_2 при свободном истечении нефти с точностью до 0,2 с. Результаты трех последовательных измерений не должны отличаться более, чем на 0,02 %.

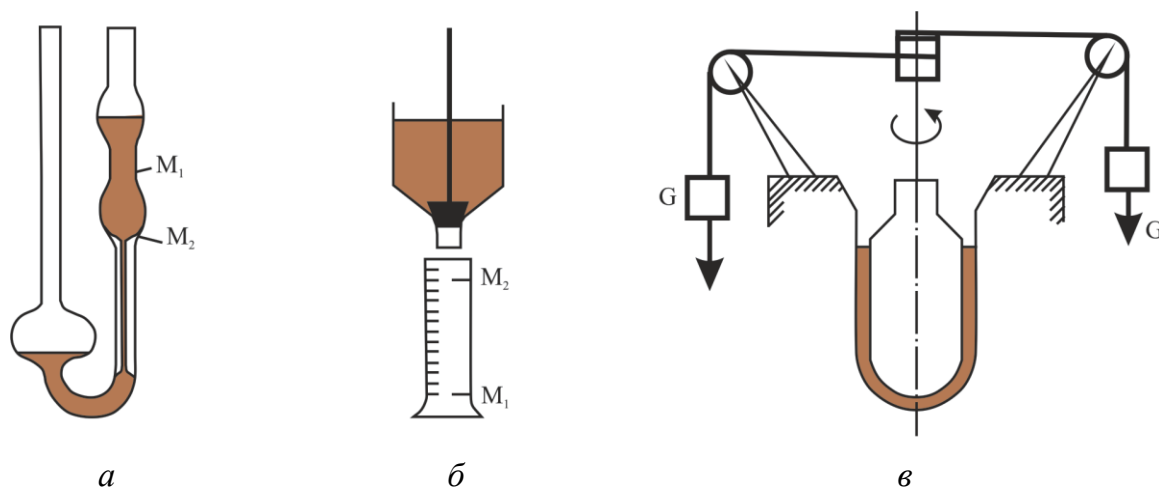


Рис 1.5. Приборы для определения вязкости жидких нефтепродуктов:
а – истечение через капилляр, б – истечение через насадку,
в – по усилию вращения внутреннего сосуда

После проведения испытания нефтепродукт из вискозиметра сливают и последний моют растворителем.

Обработка результатов

Кинематическую вязкость исследуемого нефтепродукта (ν) в $\text{мм}^2/\text{с}$ вычисляют по формуле:

$$\nu = C \cdot t, \quad (1.4)$$

где C – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$; t – среднее арифметическое время истечения нефти, с.

Динамическую вязкость исследуемого нефтепродукта (μ) в мПа·с вычисляют по формуле:

$$\mu = \nu \cdot \rho, \quad (1.5)$$

где ν – кинематическая вязкость, мм²/с; ρ – плотность при той же температуре, при которой определялась вязкость, г/см³.

Расхождение результатов последовательных определений, выполненных одним и тем же лаборантом, работающим на одном и том же вискозиметре в идентичных условиях и на одном и том же продукте, не должно превышать 0,35 % от среднего арифметического значения.

Результаты определения кинематической и динамической вязкости округляют до сотых долей.

Для вязких (тяжелых) нефтепродуктов, для которых нельзя определить вязкость по ГОСТ 33-2000, используют тот же метод истечения, но не через капилляр, а через калиброванное отверстие насадки (Н) по ГОСТ 6258-82 (рис. 2.5, б).

Определяемая таким образом вязкость называется *условной* (ВУ) и выражается отношением времени истечения 200 мл данного нефтепродукта при температуре t ко времени истечения такого же объема дистиллированной воды при 20 °С:

$$ВУ_t = \frac{\tau_t^H}{\tau_{20}^B} \quad (1.6)$$

где ВУ – условная вязкость нефтепродукта при температуре t в условных градусах; τ_t^H – время истечения 200 мл нефтепродукта при температуре t , с; τ_{20}^B – время истечения 200 мл дистиллированной воды при 20 °С (водное число вискозиметра), с.

Третий стандартный метод (ГОСТ 1929-51) служит для определения вязкости наиболее вязких нефтепродуктов, способных к фазовым переходам в коллоидные или кристаллические структуры. Метод основан на измерении усилия, необходимого для вращения внутреннего цилиндра (рис. 1.5, в) относительно наружного при заполнении пространства между ними испытуемой жидкостью при температуре t . Прибор называется ротационным вискозиметром.

Вязкость определяют по времени, за которое внутренний цилиндр совершит 3 полных оборота под действием грузов. Для этого цилиндры с образцом нефтепродукта выдерживают в термостате при заданной температуре t в течение 30 мин. Затем, подвесив грузы G , отпускают тормоз, после первого полного оборота внутреннего цилиндра включают секундомер и засекают время 3-х последующих оборотов. Это время должно быть не менее 30 с, иначе меняют грузы и измерение повторяют.

Вязкость динамическую (в Па · с) определяют по формуле

$$\mu_t = \frac{K \cdot (G - G_0)}{N}, \quad (1.7)$$

где K – постоянная вискозиметра;

$$K = \frac{\mu_0 \cdot N_0}{G_0 - G_0},$$

где μ_t и μ_0 – динамическая вязкость испытуемого нефтепродукта при температуре t и калибровочного масла при 0 °С; N и N_0 – число оборотов цилиндра в секунду соответственно на испытуемом продукте и калибровочном масле; G и G_0 – сумма двух грузов, вращающих цилиндр с числом оборотов N и N_0 на соответствующих продуктах, Н; G_0 – трение прибора, Н.

Во всех описанных стандартных методах вязкость определяют *при постоянной температуре*, поскольку с изменением последней вязкость существенно меняется.

1.2. Методы расчета вязкости

Наиболее точно вязкостно-температурная характеристика может быть получена экспериментально. Когда нет возможности получить эту зависимость лабораторным путем и имеющиеся данные о вязкости относятся к температурам, лежащим за пределами рабочих температур, приходится прибегать к экстраполяции. Наиболее точной экстраполяционной зависимостью является формула ASTM (формула Вальтера):

$$\begin{aligned} \lg \lg \nu + 0,8 &= a + b \lg T, \\ a &= \lg \lg \nu_1 + 0,8 - b \cdot \lg T_1, \\ b &= \frac{\lg \left[\frac{\lg \nu_1 + 0,8}{\lg \nu_2 + 0,8} \right]}{\lg \frac{T_1}{T_2}}, \end{aligned} \quad (1.8)$$

где ν – вязкость, сСт; T – абсолютная температура, К; a и b – постоянные, определяемые по двум известным значениям вязкости ν_1 и ν_2 при температурах, соответственно, T_1 и T_2 .

Для аналитических решений более удобна эмпирическая формула Филонова:

$$\begin{aligned}
 \nu &= \nu_* \cdot e^{-u \cdot (t - t_*)}, \\
 u &= \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{\nu_1}{\nu_2},
 \end{aligned}
 \tag{1.9}$$

где ν – вязкость при известной температуре t ; t_* – температура, выбираемая в рабочем интервале температур, t – температура, при которой требуется определить вязкость, °С; u – коэффициент крутизны вискограммы, 1/°С.

Если известно только одно экспериментальное значение вязкости нефти при какой-либо температуре t_0 , то значение ее при другой температуре можно определить по формуле (1.10):

$$\mu_t = \frac{1}{C} \cdot \left(C \cdot \mu_{t_0} \right)^\chi
 \tag{1.10}$$

где

$$\chi = \frac{1}{1 + a \cdot (t - t_0) \cdot \lg \left(C \cdot \mu_{t_0} \right)}
 \tag{1.11}$$

μ_t , μ_{t_0} – динамическая вязкость нефти при температурах t и t_0 , соответственно, мПа·с; a и C – эмпирические коэффициенты.

Если $\mu \geq 1000$ мПа·с, то

$$C = 10, \text{ 1/мПа} \cdot \text{с}; \quad a = 2,52 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{С};$$

Если $10 \leq \mu < 1000$ мПа·с, то

$$C = 100, \text{ 1/мПа} \cdot \text{с}; \quad a = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{С};$$

Если $\mu < 10$ мПа·с, то

$$C = 1000, \text{ 1/мПа} \cdot \text{с}; \quad a = 0,76 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{С}.$$

Таблица

Физико-химические свойства некоторых нефтей и нефтепродуктов

Нефть и нефтепродукты	Плотность, кг/м ³	Кинематическая вязкость, м ² /с · 10 ⁴ при температуре, К										Температура застывания, К	Содержание, %		
		283	288	293	303	313	323	333	343	353	373		серы	парафина	
Нефть:															
узеньская	848	—	78,5	28,8	2,7	0,24	—	—	—	—	—	300	—	—	
жетыбайская	851	53,5	—	16,4	0,65	0,17	—	—	—	—	—	300	—	—	
Центрального Небит-Дага	870	—	—	0,59	0,25	—	0,123	—	—	—	—	285	—	—	
Кум-Дага	870	—	—	—	0,312	—	0,108	—	0,066	—	—	297	—	—	
Котур-Тепе	869	—	—	0,403	0,194	—	0,084	—	0,053	—	—	292	—	—	
Озек-Суата	—	—	—	3,25	0,072	0,053	0,042	—	—	—	—	296	—	—	
мухановская	840	—	—	0,0765	0,0565	0,0443	0,0346	—	—	—	—	265	0,6	4,5	
бугурусланская	893	—	—	0,325	0,22	0,153	0,109	—	—	—	—	238	2,7	3,9	
приволжская	823	0,238	—	0,0835	0,0509	0,0346	0,0269	—	—	—	—	275	0,47	8,5	
жирновская	912	—	—	—	0,8463	0,5069	0,3389	—	—	—	—	237	0,79	1,8	
Западно- тебукская	849	0,18	—	0,1376	0,0963	0,0709	0,0572	—	—	—	—	259	0,7	3,75	
яринская	824	—	—	0,0514	0,0428	0,0352	0,0287	—	—	—	—	250	0,69	6,55	
воткинская	921	—	—	1,633	0,8167	0,5227	0,2821	—	—	—	—	262	3,44	5,7	
арланская	892	0,684	—	0,397	0,26	0,176	0,135	—	—	—	—	257	3,04	3,4	
ромашкинская	862	0,307	—	0,1422	0,12	0,09	0,059	—	—	—	—	273	1,61	5,1	
Керосин	780	0,05	—	0,014	—	—	—	—	—	—	—	213	0,5	—	
Дизельное топливо	840	40	—	0,055	—	—	0,025	—	—	—	—	253	0,5	—	
Мазут флотский	872	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	0,035	267	0,45	—	
Мазут 200	1000	—	—	—	—	30	12	5,8	3	1,629	0,618	301–308	4,5	—	

Контрольные вопросы

1. Что такое вязкость?
2. Физический смысл коэффициента вязкости.
3. Как связаны динамическая и кинематическая вязкости жидкости?
4. Какие нафтеновые углеводороды будут иметь более высокую вязкость при прочих равных условиях?
5. Как зависит вязкость углеводорода от его молекулярной массы?
6. Как изменяется коэффициент крутизны вискограммы в зависимости от температуры?
7. Какая вязкость определяется экспериментально с помощью вискозиметров Оствальда или Пинкевича?
8. Какая вязкость определяется экспериментально с помощью ротационного вискозиметра?
9. Какие ароматические углеводороды будут иметь более высокую вязкость при прочих равных условиях?
10. Какие углеводороды будут иметь более высокую вязкость при прочих равных условиях?
11. Какие углеводороды нефти обуславливают крутую вязкостно-температурную зависимость?
12. Какие углеводороды нефти обуславливают крутую вязкостно-температурную зависимость?
13. Какие элементы химической структуры углеводородов обуславливают невысокую степень изменения вязкости нефтей и нефтепродуктов с изменением температуры?
14. Какой класс углеводородов нефти имеет наименьшую вязкость?
15. Какой метод следует использовать для определения вязкости высоковязкой нефти?
16. Какой метод следует использовать для определения вязкости вязкой нефти?
17. Какой метод следует использовать для определения вязкости маловязкой нефти?
18. Какой показатель характеризует качество нефтяных масел?
19. Можно ли рассчитать вязкость нефти по формуле Вальтера для широкого диапазона температур?
20. Можно ли рассчитать вязкость нефти по формуле Филонова для широкого диапазона температур, если известна вязкость только при одной температуре?
21. Что характеризует коэффициент крутизны вискограммы нефти?