

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Лекция №1

Сплошная среда (твердая, жидкая или газообразная), в которой содержатся мелкие включения (частицы) другой сплошной среды, **называют дисперсионной средой (внешней, неразрывной, сплошной)**,

частицы, размещенные в дисперсионной среде, - **дисперсной фазой** (внутренней, разобщенной).

КЛАССИФИКАЦИЯ ПО РАЗМЕРАМ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

По степени раздробленности (дисперсности) системы делятся на следующие классы: грубодисперсные, размер частиц в которых более 10^{-5} м;

тонкодисперсные (микроретерогенные) с размером частиц от 10^{-5} до 10^{-7} м;

коллоидно-дисперсные (ультрамикро-гетерогенные) с частицами размером от 10^{-7} до 10^{-9} м.

Если фиксировать внимание на двух основных компонентах дисперсных систем, то одному из них следует приписать роль дисперсионной среды, а другому - роль дисперсной фазы.

В этом случае все дисперсные системы можно классифицировать по агрегатным состояниям фаз.

Эта классификация была предложена Оствальдом и широко используется до настоящего времени. Недостатком классификации следует считать невозможность отнесения дисперсных систем, приготовленных с твердой или жидкой дисперсной фазой, к какому-либо классу, если размер частиц составляет несколько нанометров. Пример такой классификации приведен в табл. 1.

Таблица 1

Классификация дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз.

Дисперсион- ная среда	Дисперс- ная фаза	Примеры <u>дисперсных систем</u>
Твердая	Твердая	Нефтяной углерод различной степени анизотропии
Твердая	Жидкая	Твердые эмульсии (петролатум, гач, церезин)
Твердая	Газо- образная	Газовые включения в различных <u>твердых телах</u> : твердая пена (нефтяной углерод)
Жидкая	Твердая	Суспензии, золи, гели (крекинг остатки, смолы

пиролиза, мазуты, гудроны)

Жидкая	Жидкая	<u>Эмульсии</u> (нефть, масло в растворителе вблизи критической температуры раствора)
Жидкая	Газообразная	Газовые эмульсии, <u>пены</u> (нефтяное сырье в процессе перегонки, ректификации)
Газообразная	Твердая	<u>Дымы</u> , <u>аэрозоли</u> (измельченный технический углерод)
Газообразная	Жидкая	Туманы, аэрозоли (туман из капель углеводородных жидкостей в воздухе или газах)
Газообразная	Газообразная	<u>Коллоидная система</u> не образуется

Академик П.А. Ребиндер предложил более совершенную классификацию дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз. Он разделил все дисперсные системы на два класса: свободnodисперсные системы и сплошные (или связnodисперсные) системы (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Примеры свободnodисперсных систем

1. <u>Дисперсные системы в газах</u>	2. <u>Дисперсные системы в жидкостях</u>
<u>Коллоидная дисперсность</u>	<u>Коллоидная дисперсность</u>
T_1/G_2 - аэрозоли, измельченный технический углерод.	T_1/J_2 - лиозоли, <u>дисперсные красители в воде</u> , латексы синтетических полимеров.
<u>Грубая дисперсность</u>	<u>Грубая дисперсность</u>
T_1/G_2 - <u>дымы</u>	T_1/J_2 - <u>суспензии</u>
J_1/G_2 - туманы	J_1/J_2 - жидкие <u>эмульсии</u>
	G_1/J_2 - газовые <u>эмульсии</u>

3. Дисперсные системы в твердых телах

T_1/G_2 – твердые золи, например, нефтяной углерод различной степени анизотропии

В свободnodисперсных системах дисперсная фаза не образует сплошных жестких структур (сеток, ферм или каркасов). Эти системы называют золями. В сплошных (связnodисперсных) системах частицы дисперсной фазы образуют жесткие пространственные структуры (сетки, каркасы, фермы). Такие системы оказывают сопротивление деформации сдвига. Их называют гелями.

Дисперсная система по классификации Ребиндера обозначается дробью, в которой дисперсная фаза ставится в числителе, а дисперсионная среда – в знаменателе. Например: T_1/J_2 . Индекс 1 обозначает дисперсную фазу, а индекс 2 – дисперсионную среду.

Таблица 3

Связнодисперсные системы

1. Системы с жидкой поверхностью раздела фаз
 $\Gamma_1/\text{Ж}_2$ – пены
 $\text{Ж}_1/\text{Ж}_2$ – пенообразные эмульсии, студни (нефтяные остатки при охлаждении), гели (нефтяные остатки при $\Gamma_1/\text{Т}_2$ – взаимопроникающие сетки полимеров коксовании)

2. Системы с твердой поверхностью раздела фаз
 $\Gamma_1/\text{Т}_2$ – пористые тела, натуральные волокна, пемза, губка, древесные угли

Коллоидная химия изучает свойства как тонко-, так и грубодисперсных систем; как свободнодисперсных, так и связнодисперсных систем. Центральное место в коллоидной химии занимают ультрамикрорегетерогенные системы со свободными частицами. Это - так называемые, коллоидные системы.

Включение в одну науку столь большого количества разнообразных систем, различных как по природе фаз, так и по размерам частиц и агрегатному состоянию фаз, основано на том, что все они обладают общими свойствами - гетерогенностью и принципиальной термодинамической неустойчивостью.

Понятие агрегативной устойчивости, которое впервые ввел Н.П. Песков, подразумевает отсутствие агрегирования, т.е. снижения степени дисперсности коллоидной системы при хранении. Для определения кинетической устойчивости необходимо изучать условия выделения диспергированных частиц в гравитационном или центробежном поле. Скорость подобного выделения зависит от интенсивности броуновского движения частиц, т.е. от степени дисперсности системы и разности плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы, а также от вязкости среды.

Броуновским движением называется беспорядочное, хаотичное—подобное рою комаров, пляшущих в солнечном луче,—движение коллоидно- и микроскопически-дисперсных частиц. Это явление получило название по имени английского ботаника Р. Броуна, впервые в 1827 г. обнаружившего под микроскопом непрерывные колебательные движения пыльцы растений в ее взвеси в воде.

А. Эйнштейн в 1905 г. и независимо от него польский физик М. Смолуховский в 1906 г. развили молекулярно-статистическую теорию броуновского движения, доказав, что оно является видимым под микроскопом отражением невидимого теплового, хаотичного движения молекул дисперсионной среды. Интенсивность броуновского движения тем больше, чем менее скомпенсированы удары, которые

получает одновременно частица со стороны молекул среды; она возрастает с повышением температуры, уменьшением размеров частиц и вязкости среды. Для частиц крупнее 1—3 мкм броуновское движение прекращается. В конце первого десятилетия XX века Жан Перрен, исследуя броуновское движение сферических частиц, вычислил по уравнению Эйнштейна — Смолуховского число Авогадро, оказавшееся в хорошем согласии с его значениями, найденными другими методами. Тем самым была доказана справедливость молекулярно-статистической теории броуновского движения и подтверждена реальность существования молекул дисперсионной среды, находящихся в непрерывном тепловом хаотическом движении. В настоящее время наблюдения за броуновским движением используют для определения размеров дисперсных частиц.

Седиментацией называют свободное оседание частиц в вязкой среде под действием гравитационного поля. Скорость оседания прямо пропорциональна ускорению гравитационного поля Земли (g), разности плотностей частиц и окружающей среды, квадрату радиуса оседающих сферических частиц и обратно пропорциональна вязкости среды (закон Стокса, 1880 г.).

Седиментируют только достаточно крупные частицы. Так, пятимикронные (5 мкм) частицы кварца оседают в воде за час на 3 см. Седиментации одномикронных (1 мкм) и более мелких частиц препятствует броуновское движение. Поэтому истинные и коллоидные растворы, включая растворы высокомолекулярных соединений, седиментационно устойчивы, а суспензии — неустойчивы.

Высокодисперсные (коллоидно-дисперсные) нефтяные системы с размерами частиц от нескольких нанометров до долей микрона обладают межфазной поверхностью в десятки, сотни (а на иногда и тысячи) m^2 на 1г дисперсной фазы.

Классификация по интенсивности межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз

Свободнодисперсные системы характеризуются тем, что частицы дисперсной фазы подвижны, не образуют сплошных жестких структур, не оказывают сопротивление сдвигу – их принято называть **золями**.

Связнодисперсные системы – характеризуются тем, что частицы дисперсной фазы образуют жесткие пространственные структуры – сетки, каркасы. Их принято называть **гелями**.

Молекулярные взаимодействия на границе раздела фаз в нефтяных дисперсных системах делятся на две группы:

- Лиофобные $\sigma > \sigma_m$
- Лиофильные $\sigma < \sigma_m$

$$\sigma_m = \gamma RT / (N_A r^2)$$

где r – средний размер частиц, участвующих в Броуновском движении; γ – безразмерный множитель; R – универсальная газовая постоянная; N_A – число Авогадро; T – температура в $^{\circ}\text{K}$. При температуре 300°K , $r = 10^{-8}\text{м}$, $\sigma_m = 10^{-1}\text{Дж/м}^2$.

Лиофобные НДС термодинамически неравновесны, устойчивость должна пониматься как длительность их существования. Для длительного существования лиофобных НДС требуется образование адсорбционно-сольватных слоев на границе раздела дисперсная фаза- дисперсионная среда. Образование подобных слоев из молекул ПАВ нефтяного происхождения уменьшает значение межфазного натяжения и препятствует коагуляции частиц дисперсной фазы. Дисперсная фаза лиофобных НДС имеет сложное строение, а для обозначения применяется термин **сложная структурная единица (ССЕ)**

Лиофильные НДС склонны к самопроизвольному образованию, элемент дисперсной фазы в этом случае называется **мицеллой**.

Полигетерофазная НДС – сосуществуют как ССЕ лиофобных нефтяных систем, так и мицеллы естественных ПАВ нефтяного происхождения.

качественная особенность дисперсных систем состоит в их агрегативной неустойчивости.

Предотвращение агрегации первичных дисперсных частиц возможно в результате действия трех факторов устойчивости дисперсных систем: 1) кинетического, 2) электрического и 3) структурно-механического.

Необходимым условием слипания двух частиц дисперсной фазы является их сближение, достаточное для проявления сил притяжения. Если частота столкновений коллоидных частиц мала, то дисперсная система может быть

5

устойчивой (кинетический фактор устойчивости). Это может иметь место при очень малой концентрации дисперсных частиц (например, в некоторых аэрозолях) или при очень большой вязкости дисперсионной среды (например, в дисперсных системах типа Т1/Т2).

Большинство устойчивых дисперсных систем кроме дисперсной фазы и дисперсионной среды содержат еще 3-й компонент, являющийся стабилизатором дисперсности. Стабилизатором могут быть как ионы, так и молекулы, в связи с чем различают два механизма стабилизации дисперсных систем: электрический и молекулярно-адсорбционный

Молекулярно-адсорбционная стабилизация дисперсных систем играет большую роль в устойчивости дисперсий как в водной, так и в неводных средах. Дисперсные системы в неводных средах в принципе менее устойчивы, чем в водной среде. В неполярной и не содержащей воды дисперсионной среде частицы дисперсной фазы лишены электрического заряда. Электрический фактор стабилизации отсутствует. Между дисперсными частицами действуют только силы взаимного притяжения. Ослабление этих сил, приводящее к стабилизации дисперсных систем, может происходить в результате образования вокруг коллоидных частиц адсорбционных слоев из молекул дисперсионной среды и растворенных в ней веществ. Такие слои ослабляют взаимное притяжение частиц дисперсной фазы и создают механическое препятствие их сближению.

Стабилизация дисперсных систем за счет сольватации дисперсной фазы молекулами дисперсионной среды возможна как в полярных, так и в неполярных средах.

Однако стабилизация дисперсных систем значительно более эффективна при добавлении к ним поверхностно-активных веществ (ПАВ) и высокомолекулярных соединений, адсорбирующихся на границе раздела фаз. Адсорбционные слои ПАВ и высокомолекулярных соединений, обладая упругостью и механической прочностью, предотвращают слипание дисперсных частиц. Образование таких молекулярно-адсорбционных твердообразных поверхностных слоев П. А. Ребиндер назвал структурно-механическим фактором стабилизации дисперсных систем. Этот механизм стабилизации играет основную роль при получении предельно

6

устойчивых высококонцентрированных пен, эмульсий, коллоидных растворов и суспензий не только в неводных, но и в водных средах. Для структурно-механической стабилизации дисперсий в водной среде применяют мыла щелочных металлов, белки, крахмал, а в неводных средах — мыла щелочноземельных металлов, смолы, каучуки. Такие вещества называют защитными коллоидами.

Лекция №2

Нефть как дисперсная система

Нефть — природная многокомпонентная органическая жидкость. Ее основу составляет смесь нафтеновых, ароматических и парафиновых углеводородов. Присутствуют также производные углеводородов: кислород-, серо- и азотсодержащие вещества, высокомолекулярные продукты окисления и окислительной конденсации, металлорганические соединения, углеродистые частицы (карбены и карбоиды) и некоторые другие вещества. В сырой нефти содержатся также вода, неорганические соли, частицы горных пород и газы. Содержание всех этих компонентов может варьироваться в широких пределах. Оно зависит от месторождения нефти. Химические и геологические аспекты состава нефти подробно рассмотрены в литературе.

С точки зрения коллоидной химии важно, что температурный интервал жидкого состояния компонентов нефти существенно неодинаков. Иначе говоря, температура плавления, с одной стороны, и температура кипения, с другой, могут сильно различаться. Это используется для разделения компонентов путем разгонки. Однако и в более узких фракциях разгонки также присутствуют компоненты с различной температурой застывания. Углеводороды (так называемые твердые углеводороды) и другие компоненты с высокой температурой плавления могут выделяться из нефти и нефтепродуктов в виде дисперсных частиц.

Другой источник таких частиц — ограниченная растворимость отдельных компонентов. При превышении предельной концентрации они выделяются из раствора. Это, в частности, относится к продуктам глубокого окисления и конденсации углеводородов. Так, в коллоидном состоянии находятся асфальтены,

высокомолекулярные смолы и различные ПАВ, концентрация которых выше критической концентрации мицеллообразования.

Третий источник образования нефтяных дисперсных систем связан с первыми двумя, но он характерен для углеводородов масел. Вязкость таких масел значительно выше, чем это следует из их невысокой молекулярной массы (450-650), и она очень быстро возрастает с понижением температуры. Например, при снижении температуры с 20 до 10°C вязкость масел может возрастать в 5-10 раз и больше. Объясняются эти свойства тем, что молекулы масляных углеводородов и масел ассоциированы, т.е. связаны между собой физическими силами притяжения и сцеплением или, лучше сказать, зацеплением переплетающихся молекулярных цепей. Последнее можно представить себе, если сложить две щетки. Для сдвига одной относительно другой нужно провести работу по деформированию (изгибанию) волосков щетки. С понижением температуры ассоциация молекул быстро возрастает, с одной стороны, потому, что уменьшается тепловое движение молекул, ослабляющее связи молекул и разрушающее ассоциаты, с другой, становятся менее подвижными переплетающиеся молекулярные цепи.

Наконец, четвертый источник — углистые и минеральные частицы и вода. Многие из таких природных частиц носят случайный характер и в значительной мере удаляются при отстаивании, обессоливании и обезвоживании нефти.

Таким образом, нефть — сложная многокомпонентная и лабильная дисперсная система, в которой соотношение между дисперсной фазой и дисперсионной средой может, изменяться в зависимости от температуры и концентрации. Изменению ассоциации соответствует содержание дисперсной фазы этих веществ; при отсутствии ассоциации исчезает дисперсная фаза. Отдельные виды дисперсной фазы взаимодействуют друг с другом, например, смолы могут стабилизировать асфальтены, а молекулы ПАВ — адсорбироваться на многих твердых частицах.

Ассоциации углеводородов носят динамический характер, и между ними и остальными компонентами нефти может не быть поверхности раздела, т. е. они не образуют частиц. Ассоциация молекул еще не означает, что они образуют

дисперсные системы. Ассоциаты равномерно распределяются в жидкости, и, главное, между ними и свободными молекулами нет поверхности раздела. И все же в той системе возникает так называемая надмолекулярная структура. Ее свойства в некоторых отношениях аналогичны свойствам дисперсных систем (например, они могут застывать).

Склонность к ассоциации у различных классов углеводородов неодинакова. Между всеми действуют Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения, но вследствие ненасыщенности бензольного цикла у ароматических углеводородов появляются дополнительные силы связи, которые обуславливают относительно более высокую вязкость и большую ее зависимость от температуры. При течении имеет значение не только сила связи молекул, но и особенности их строения. Ароматические и нафтеновые углеводороды с длинными разветвленными алкильными радикалами имеют более высокую вязкость, чем аналогичные, но более простые по строению молекулы.

Если сравнивать вязкость жидкостей при одинаковых условиях, например при течении в трубе постоянного сечения, то вязкость характеризует силу, которую необходимо приложить к жидкости для поддержания заданной скорости течения, иначе говоря, сопротивление течению с заданной скоростью.

Вязкость жидкостей определяется объемом, строением молекул и их взаимодействием. У низших углеводородов, например, гексана, декана, циклогексана и т. п., преобладающее значение имеют первые два фактора. По этой причине у таких углеводородов в пределах одного гомологического ряда существует простая линейная зависимость вязкости от молекулярной массы. У масляных углеводородов преобладает третий фактор, а при температуре ниже 50-100°C он становится наиболее существенным

Вязкость сильно зависит от температуры. Для транспортировки важно, чтобы она возможно меньше изменялась в интервале температуры, при которой осуществляется процесс транспортировки

С понижением температуры уменьшается подвижность молекул в цикле (понижается энергия теплового движения) и подвижность их звеньев. Соответственно усиливается ассоциация и упрочняются связи между молекулами. Постепенно вязкость становится настолько большой, что нефть теряет подвижность. Такой вид потери подвижности называется загустеванием. Оно подобно стеклованию.

Известен и другой вид ассоциации компонентов молекул нефти, характерный для парафиновых углеводородов. Некоторые молекулы связываются друг с другом, взаимно ориентируются и укладываются в определенный порядок, например, параллельно друг другу, подобно спичкам в коробке. Если взаимная ориентация молекул ограничивается одной или двумя плоскостями, то такие ассоциаты называются жидкими кристаллами. Жидкие кристаллы могут быть зародышами трехмерных кристаллов.

Жидкие и трехмерные кристаллы отличаются по своим свойствам от окружающей жидкости даже в том случае, если у них химический состав одинаков. Кристаллы обладают поверхностью раздела с окружающей средой. Ассоциация, при которой молекулы располагаются упорядоченно, приводит к образованию дисперсной системы.

При понижении температуры в такой системе увеличивается концентрация дисперсной фазы, развивается взаимодействие между ее частицами и начинает формироваться дисперсная структура. Вначале система сохраняет текучесть, но ее вязкость зависит от связей между частицами. При течении связи между частицами рвутся и вязкость падает. Очевидно, что такие жидкости не подчиняются уравнению Ньютона, предполагающему постоянство вязкости во всем диапазоне градиентов скорости. Вязкость, зависящая от скорости течения, называется аномальной.

Дальнейшее охлаждение приводит к развитию структуры, и в конечном итоге система теряет подвижность. Для того чтобы возникло течение, необходимо приложить напряжение, равное предельному напряжению сдвига, разрушающее структуру, правильное, частично разрушающее ее. Такой вид потери подвижности

НДС, связанный с кристаллизацией и структурообразованием, называется **застудневанием**.

Студни и гели обладают свойствами как твердых тел так и жидкостей. Как твердым телам им присущи такие механические свойства как упругость, прочность, эластичность, способность сохранять определенную форму. Студни обладают таким свойством как «память». Если высушить при низкой температуре до одного и того содержания влаги два студня, один из которых получен из разбавленного, а другой из концентрированного раствора желатина, а затем снова дать им набухнуть в воде, то первый студень набухнет гораздо больше, чем второй. Причина состоит в том, что при высушивании частично сохраняется внутренняя структура, возникшая при их образовании.

Дисперсная частица сложного строения (надмолекулярная структура и сольватный слой) способна к самостоятельному существованию и получила название **сложной структурной единицы (ССЕ)**, которая представляет комбинацию ядра, окруженного сольватной оболочкой. ССЕ может перемещаться в дисперсионной среде, так как благодаря сольватным оболочкам частицы образующие ядро не слипаются между собой. Сольватная оболочка образуется за счет адсорбции на ядро соединений менее склонных к межмолекулярным взаимодействиям.

Характерной особенностью ССЕ является разница поверхностных энергий между надмолекулярной структурой (ассоциатом) и сольватным слоем между сольватным слоем и дисперсионной средой.

Характерным свойством дисперсных систем является наличие большой межфазной поверхности. В связи с этим определяющими являются свойства поверхности, а не частиц в целом. Характерными являются процессы, протекающие на поверхности, а не внутри фазы.

Для характеристики дисперсных систем ДС используются три величины:

1. Поперечный размер частиц, - d . Для сферических частиц это диаметр сферы, для кубических частиц – ребро куба.
2. **Дисперсность (раздробленность)** – D – величина обратная поперечному размеру частиц

$$D = 1/d$$

3. Удельная поверхность $S_{уд}$ – это межфазная поверхность ($S_{1,2}$) – приходящаяся на единицу объема дисперсионной фазы (V) или ее массы (m)

$S_{уд} = \frac{S_{1,2}}{V}$ Рассчитаем удельную поверхность для шарообразных частиц одинакового диаметра d . Поверхность и объем одной шарообразной частицы равны соответственно

$$s = \pi \cdot d^2; \quad \omega = \frac{1}{6} \pi \cdot d^3.$$

Принимая, что пористость фиктивного слоя составляет m , определим число частиц в единице объема

$$N = \frac{1-m}{\omega} = 6 \cdot \frac{1-m}{\pi \cdot d^3}.$$

Тогда общая поверхность всех частиц в единице объема насыпного слоя составит

$$S = s \cdot N = \pi \cdot d^2 \cdot 6 \cdot \frac{1-m}{\pi \cdot d^3} = 6 \cdot \frac{1-m}{d}. \quad (1.4)$$

Здесь S – удельная поверхность в $\text{м}^2/\text{м}^3$; m – пористость в долях единицы;

d – диаметр частиц в м.

Для песчинок диаметром $d = 0,2$ мм, удельная поверхность будет равна (если пористость $m = 0,26$)

$$S = \frac{6}{d}(1-m) = \frac{6(1-0.26)}{2 \cdot 10^{-4}} = 2,2 \cdot 10^4 \frac{\text{м}^2}{\text{м}^3}.$$

Удельная поверхность частиц с диаметром 0,1 мм составит уже 44 000 м²/м³

С уменьшением поперечных размеров частиц величина удельной поверхности существенно возрастает.

Если кубик с размером ребра 1 см измельчить до кубических частиц $d=10^{-6}$ см, величина общей межфазной поверхности возрастет с 6 см² до 600 м²

Дисперсная частица сложного строения (надмолекулярная структура и сольватный слой) способна к самостоятельному существованию и получила название **сложной структурной единицы** (ССЕ), которая представляет комбинацию ядра, окруженного сольватной оболочкой. ССЕ может перемещаться в дисперсионной среде, так как благодаря сольватным оболочкам частицы образующие ядро не слипаются между собой. Сольватная оболочка образуется за счет адсорбции на ядро соединений менее склонных к межмолекулярным взаимодействиям.

Характерной особенностью ССЕ является разница поверхностных энергий между надмолекулярной структурой (ассоциатом) и сольватным слоем, а также между сольватным слоем и дисперсионной средой. В отличие от дисперсионной среды ССЕ сохраняет приданную форму и обладает предельным напряжением сдвига.

Лекция №3

Феноменологическое описание фазовых переходов в нефтяных дисперсных системах.

Нефть с позиций физической химии (и механики сплошных сред) может рассматриваться как **молекулярный раствор** и как **коллоидно-дисперсная система**. Границы такого определения являются размытыми и определяются

составом нефтяной системы, а также термодинамическими условиями, в которых она находится. С позиций коллоидной химии нефть – многокомпонентная смесь, которая в зависимости от внешних условий проявляет свойства молекулярного раствора или дисперсной системы (с размером микрогетерогенных частиц 10^{-5} — 10^{-7} м). В отличие от нефтяных эмульсий, образование которых связано с диспергированием макроскопических фаз нефтяные дисперсные системы в большинстве случаев образуются в результате протекания фазовых переходов, за счет конденсационного образования дисперсной фазы. Процесс фазового перехода протекает самопроизвольно, если сопровождается убылью термодинамического потенциала Гиббса.

Химический потенциал – (парциальный молярный потенциал Гиббса)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

где μ_i^0 - стандартный химический потенциал компонента i при том же давлении и температуре, что и рассматриваемый раствор (идеальный).

Химический потенциал для реального раствора содержит коэффициент активности:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i$$

Фазовые переходы протекают через образование дисперсных частиц.

Нефтяные дисперсные системы занимают промежуточное состояние между молекулярными растворами и макроскопическими гетерогенными системами. Дисперсная (коллоидная) структура НДС оказывает несомненное влияние на протекание в них теплообменных и гидродинамических процессов (т. е на их физико-химические макросвойства).

В общей теории рассматриваются все стадии фазовых переходов от формирования зародышей с существенно искривленной поверхностью раздела фаз до полного перехода в макрофазу с плоской границей раздела.

СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ НДС.

Диспергирование газообразных, жидких и твердых тел. При этом образуются дисперсные системы со значительной межфазной поверхностью.

В процессе диспергирования возрастает свободная поверхностная энергия и энтропия, связанная с тепловым движением коллоидных частиц. В случае

превышения энтропии над свободной поверхностной энергией формирование коллоидной системы оказывается термодинамически выгодным процессом и может протекать самопроизвольно, особенно в дисперсных системах с газообразной и жидкой дисперсионной средой. Диспергирование является результатом воздействия следующих факторов.

- Механических воздействий;
- Воздействие химических реагентов — регуляторов межмолекулярного взаимодействия;
- Комбинирования механических и химических факторов;
- Физические превращения — конденсация, кипение, экстракция, кристаллизация;
- Химические превращения (крекинг, полимеризация, поликонденсация, алкилирование).

Для того, чтобы произошел фазовый переход необходимо пресыщение исходной фазы. Степень пресыщения оценивается отношением давления или концентрации вещества в перенасыщенном растворе к аналогичным показателям насыщения над плоской поверхностью.

Путем введения дополнительного вещества (добавок) возможно изменить степень пресыщения и регулировать скорость образования и размер формирующихся зародышей

Формирование фазообразующих компонентов.

Кинетика образования новой фазы определяется двумя факторами скоростью образования зародышей v_1 и скоростью их роста v_2 .

Для получения значительного числа зародышей необходимо, чтобы

$v_1 - v_2 > 0$. В этом случае возможно образование коллоидных растворов.

Введение различных веществ в систему позволяет регулировать значение ΔV и его знак стимулировать необходимое направление процессов.

Фаза и межфазный слой

Фазой — называется однородная часть системы с тождественным химическим составом, одинаковыми физическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других частей межфазной поверхностью при переходе через которую свойства меняются скачкообразно.

Состояние системы строго определяется совокупностью ее термодинамических параметров (P,V,T). Еще в работах Гиббса показано, что при термодинамическом анализе систем следует различать состояния устойчивого, неустойчивого и относительно устойчивого равновесия.

Состояние устойчивого термодинамического равновесия (стабильное) характеризуется тем, что если каким-либо внешним воздействием вывести из него рассматриваемую систему, а затем снять это внешнее воздействие, то система сама возвратится в исходное состояние равновесия.

Неустойчивое (лабильное) состояние характеризуется тем, что если систему вывести из него, то она уже не вернется в исходное состояние, а перейдет в новое — состояние устойчивого равновесия. Для выведения системы из лабильного состояния достаточно весьма малых внешних воздействий.

Состояние относительно устойчивого равновесия (метастабильное) — это состояние, в котором система может находиться достаточно долго. При этом небольшие по величине внешние воздействия, вызывающие малые отклонения системы из метастабильного состояния, не приводят к переходу в другое состояние; после того как такое внешнее воздействие снято, система возвращается в исходное метастабильное состояние. С другой стороны, достаточно сильное воздействие выведет систему из метастабильного состояния в равновесное. То же самое должно произойти, если система будет находиться в метастабильном состоянии в течение большого промежутка времени.

Одним из наиболее часто встречающихся в природе примеров являются состояния перенасыщения (переохлаждения) паров или перегрева жидкости. На примере НДС перенасыщение одним (или несколькими) растворенным компонентом.

Для иллюстрации на рис показан характер изотерм пара при переохлаждении и жидкости при ее перегреве в PV- диаграмме.

Линия s-s характеризует равновесный изобарно-изотермический процесс в двухфазной области, соответствующей стабильным состояниям среды. Линии **sa** и **sb** соответствуют метастабильному состоянию вещества (переохлажденный пар или перегретая жидкость). Точки **a** и **b** характеризуемые равенством $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \text{const}$ или $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \text{const}$ являются предельными точками метастабильных состояний.

Методами статистической физики показано, что при $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \text{const}$ в любой точке диаграммы состояния, кроме критической точки, флуктуации плотности, которые могут играть роль центров образования устойчивой фазы, становятся бесконечно большими. В этом случае обязательно должен произойти переход в стабильное состояние. Следовательно, существование перегретой жидкости правее точки **a** и переохлажденного пара левее точки **b** невозможно.

Геометрическое место точек, определяемых равенствами $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \text{const}$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \text{const}$, называется **спинодалью**. Область возможных метастабильных состояний располагается между спинодалью и бинодалью –линией, разделяющей устойчивую двухфазную область от однофазной. С молекулярно-кинетической

точки зрения образование и возможность существования состояния перенасыщения объясняется прежде всего тем, что время релаксации фазовых превращений является конечной величиной. С ростом перенасыщения увеличивается вероятность флуктуационного образования ассоциации молекул (так называемого *зародыша*), которая является устойчивой и может служить *центром конденсации*. Такой зародыш можно считать новой фазой.

Связь между размером такого критического зародыша и перенасыщением (переохлаждением) устанавливает уравнение Кельвина:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma}{\rho_k RT \ln S} \quad \text{или} \quad r_{кр} = \frac{2\sigma}{\rho_k L \ln \frac{T}{T_s}}$$

Где σ –поверхностное натяжение жидкости

ρ_k - плотность жидкой фазы;

T_s - температура насыщения, соответствующая давлению P_s ;

L – теплота фазовых переходов.

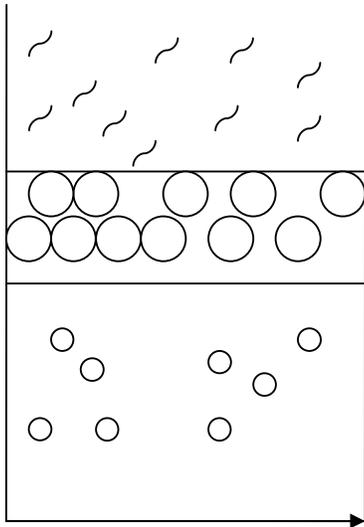
Теория зародышеобразования и соотношения для определения скорости ядрообразования нами рассматриваться не будет. Далее используем модель, согласно которой перенасыщенный раствор состоит из смеси одиночных молекул растворенного вещества и молекулярных ассоциаций, которые могут рассматриваться как зародыши новой фазы.

Межфазный (сольватный) слой – состоит из элементов структуры дисперсионной фазы (межфазный продукт) и характеризуется высотой H , т. е имеет объем. Кинетика формирования сольватного слоя для одного из вариантов НДС рассматривается позднее.

Процесс фазообразования в нефтяных дисперсных системах можно разделить на три стадии

- ❖ Образование дозародышей, имеющих докритические размеры (фазообразования не происходит, так как возникающие вследствие флуктуаций дозародыши термодинамически неустойчивы и распадаются в исходной фазе);

- ❖ Формирование зародышей критических размеров, находящихся в неустойчивом равновесии с исходной фазой, по гомогенному или гетерогенному механизму;
- ❖ Самопроизвольный рост критических зародышей, приводящий к развитию фазообразования во всем объеме нефтяной системы.



Третья стадия характеризуется агрегативной и кинетической неустойчивостью двухфазной системы, в которой начинается перемещение дозародышей или структурных единиц SE (A), переход SE в развитый межфазный слой (B), последующим разрушением структурных единиц и образованием фазы с минимальной межфазной поверхностью (слой C). Работа формирования зародышей критических размеров по гетерогенному и гомогенному механизмам связана соотношением:

$$A_{\text{гет}} = k A_{\text{гом}}$$

При хорошем смачивании поверхности посторонних включений, работа образования новой фазы будет снижаться и составлять только часть работы формирования зародышей по гомогенному механизму. Независимо от механизма фазообразования поведение сформированных гетерогенных систем будет определяться соотношением сил тяжести возникших частиц и противодействием за счет сил вязкого сопротивления (определяемых законом Стокса ($F = 6\pi\eta r v$)). В

случае очень вязких сред образовавшиеся частицы фиксируются во все объеме дисперсионной среды в строго определенном положении.

Характерна постоянная счетная концентрация частиц (имеется возможность роста размеров)

Первая стадия формирования НДС уже влияет на ее физико-химические свойства (появляется структурно-механическая прочность, происходит перераспределение углеводов). На второй стадии фазовые переходы в гетерогенной системе полностью еще не происходят (образование структурных единиц критических размеров).

Лекция №4

На третьей стадии вокруг надмолекулярных структур (структурных единиц второй стадии) образуется сольватный слой, что приводит к образованию ССЕ. ССЕ может взаимодействовать с дисперсионной средой. В этом случае возможны два варианта.

Первый, когда поверхностное натяжение дисперсионной среды меньше, чем у сольватных оболочек ССЕ. В результате взаимодействия части сложной структурной единицы с дисперсионной средой формируется активная ССЕ с нескомпенсированной поверхностной энергией. Активированная ССЕ стремится к компенсации свободной энергии, что достигается при слиянии двух или нескольких активированных ССЕ друг с другом,, сопровождающимся ростом размеров надмолекулярной структуры во вновь созданной ССЕ. Чем больше разница между поверхностными энергиями надмолекулярной структуры и дисперсионной среды ($\Delta\sigma$), тем быстрее увеличиваются размеры надмолекулярной структуры и тем больше снижается толщина сольватного слоя в ССЕ.

Второй вариант— поверхностное натяжение дисперсионной среды значительно больше, чем у сольватного слоя ССЕ. Такое соотношение $\Delta\sigma$ приводит к вытеснению из сольватного слоя ССЕ углеводов, обладающих малыми значениями поверхностного натяжения. При высоких значениях $\Delta\sigma$ может не только уменьшаться толщина сольватного слоя и изменяться углеводородный состав в нем, но и разрушаться надмолекулярная структура, вплоть до полного ее исчезновения.

Самые распространенные факторы воздействия на фазовые переходы дисперсных систем — температура, давление, введение активных добавок, применение механических и ультразвуковых полей.

При определенном групповом составе и совокупности внешних условий нефтяная дисперсная система имеет оптимальную структуру, которая соответствует экстремумам в изменении ее физико-химических и эксплуатационных свойств. Переход в экстремальное состояние сопровождается изменением состава надмолекулярной структуры и сольватной оболочки структурных единиц при соответствующем изменении межфазной энергии и поверхности, раздела фаз. Перевод нефтяных дисперсных систем в экстремальное состояние под действием совокупности внешних факторов — основа интенсификации нефтетехнологических производств.

Коллоидно-дисперсное строение нефтяных систем. Формирование дисперсной фазы в нефтяных системах обусловлено различной склонностью углеводородов к межмолекулярным взаимодействиям, которые проявляются при исследовании ряда физико-химических свойств системы, в том числе и спектральных. Однако при исследовании многокомпонентных нефтяных систем последние малоэффективны из-за наложения в спектрах многообразных форм межмолекулярных взаимодействий. Необходимость оценки межмолекулярных взаимодействий в многокомпонентных углеводородных системах требует разработки специальных способов их теоретического описания и экспериментальных методик. Согласно современному уровню представлений о межмолекулярных взаимодействиях возможно их количественное описание для двух молекул с учетом их природы. Теоретические соотношения типа уравнения Леннарда — Джонса описывают взаимодействие двух молекул как взаимодействие двух микроскопических шариков. Потенциальная энергия взаимодействия U двух изолированных молекул в зависимости от расстояния между их центрами имеет форму кривой с минимумом (рис. 1). Уравнения Лондона для универсальных дисперсионных сил и Кeesома для диполь-дипольных взаимодействий молекул в первом приближении описывают интервал правой ветви кривой, отвечающий большим значениям R . Левая ветвь кривой, характеризующая резким возрастанием потенциала при сближении молекул, отвечает их отталкиванию и описывается эмпирическим потенциалом Буккингема.

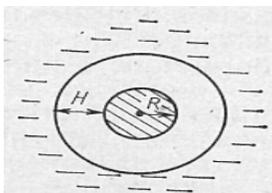
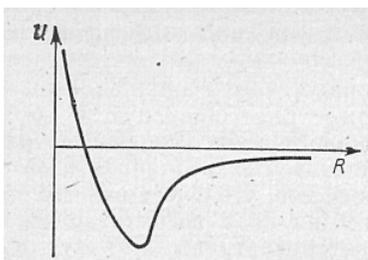


Рис. 1. Потенциальная энергия взаимодействия U двух молекул. Рис. 2. Модель строения структурной единицы: R — радиус ассоциата; H — толщина сольватной оболочки.

Интервал значений R , соответствующий минимуму U , определяет область устойчивого взаимодействия двух молекул — наиболее интересную и наименее изученную область в теории жидкостей. В данной области значений R действуют так называемые слабые химические связи, в основном лишь количественно отличающиеся от сильных: энергия образования слабых связей на 1—2 порядка меньше, чем энергия образования сильных валентных связей. Один из распространенных типов слабых химических связей — водородные $X \cdots Y$, образующиеся между многими атомами X и Y , где X — атом, имеющий сильную химическую связь с водородом, а Y — практически любой атом. Так, наряду с обнаруженными давно связями вида $O-H \cdots O$, характеризующимися энтальпией образования около 21 кДж/моль, установлено образование водородных связей вида $C-H \cdots O$ и $C-H \cdots C$, энтальпия образования которых ниже, примерно, на порядок по сравнению с энтальпией связи $O-H \cdots O$. Основной вклад в образование молекулярных ассоциатов вносят водородные связи. Энергия образования каждой связи составляет $5,5 \pm 1,5$ кДж/моль. Обнаружена ассоциация жидких алканов за счет водородных связей $C-H \cdots C$ с энергией образования в зависимости от типа углеродного атома (первичный, вторичный, третичный) 2—4 кДж/моль. Для жидко-

стей, состоящих из неполярных и малополярных молекул, потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия определяется слабыми химическими связями.

В сложных по составу многокомпонентных нефтяных системах происходят коллективные взаимодействия молекул, теоретическое описание которых представляет собой весьма трудную и пока не разрешенную задачу.

Результат коллективных взаимодействий молекул низко- и высокомолекулярных (с молекулярной массой 1000 и выше, а также смолы и асфальтены) соединений в нефтяных системах описывается с помощью модельных представлений о формировании структурных элементов различных типов. Для обозначения структурного элемента нефтяных дисперсных систем в общем случае принят термин «сложная структурная единица». Структурная единица представляет собой элемент структуры преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию при данных неизменных условиях. В составе сложной структурной единицы различают внутреннюю область (или ядро) и сольватную оболочку, окружающую ядро (рис. 2).

Классификация структурных единиц в нефтяных дисперсных системах (НДС) приведена в табл. 7

Состав структурной единицы		Тип НДС	Примеры	Характер изменения свойств НДС
внутренней области	сольватного слоя			
Сложная структурная единица				
Кристаллит (карбены, карбоиды)	Полициклические арены цикло-алканы	Необратимые и обратимые золи	Нефтяные пеки	Экстремальный
Ассоциат (асфальтены, полициклические	Моноциклические алкано-	Обратимые гели и золи	Масляные, топливные фракции,	

арены и цикло-	циклоал-каны		нефтяные остатки	
Пузырек газовой фазы (летучие всех типов газы)	Углеводороды (газовые)	Обратимые газы эмульсии	Жидкие нефте-продукты, подвергаемые барботажу или нагреванию	То же

Внутренняя область сложных структурных единиц представлена соответственно кристаллитом, ассоциатом или пузырьком газовой фазы. В отличие от двух последних кристаллиты карбенов, карбоидов являются необратимыми надмолекулярными структурами, не способными к разрушению до молекулярного состояния под действием внешних факторов.

Исторически первая попытка описания строения структурной единицы применительно к асфальтенам принадлежит Пфейферу. Согласно его представлениям, ядро структурной единицы асфальтенов образовано высокомолекулярными полициклическими углеводородами и окружено компонентами с постепенно снижающейся степенью ароматичности. Нейман подчеркивает, что энергетически

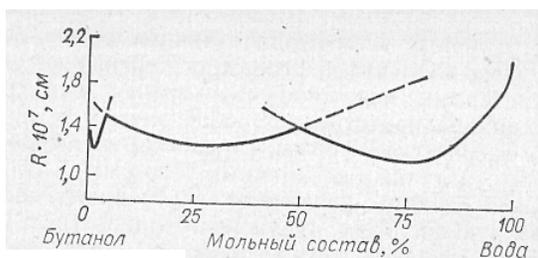


Рис. 3. Экстремальная зависимость радиуса ассоциата R от состава системы бутанол — вода

выгодно обращение полярных групп (COOH, CO, OH к др.) внутрь сложной структурной единицы, а углеводородных радикалов— наружу, что находится в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера.

Благодаря современным методам анализа установлены способы построения структурной единицы смолисто-асфальтовых веществ различных нефтей. Согласно данным рентгеноструктурного анализа надмолекулярная структура асфальтов состоит из 5—6 слоев полиядерных двухмерных пластин общей толщиной 1,6—2,0 нм. Размеры надмолекулярных структур, определенные рентгенографически, имеют заниженные значения по сравнению с таковыми, найденными электрономикроскопически, что, вероятно, связано с включением при определении размеров по электронным микрофотографиям алифатической части молекул, в то время как рентгеновские лучи рассеиваются только упорядоченной частью или ядром молекулы.

Ассоциат и пузырек газовой фазы — лабильные образования, состав и размеры которых изменяются обратимо под воздействием внешних факторов. При смешении чистых компонентов происходит распад ассоциатов, характерных для данных компонентов (или компонента), и образование новых, свойственных уже данной смеси.

Возможность такого процесса подтверждается тем, что при формировании многих систем наблюдается расширение и поглощение теплоты, которая, очевидно, расходуется на подобные преобразования ассоциатов. Следствием образования ассоциатов различных размеров и состава являются отклонения в поведении систем от законов Рауля. Анализ изобар бинарных систем показывает возможность существования следующих типов температурных кривых кипения:

- 1) кривые, отвечающие изменению температуры кипения смеси без образования азеотропной точки (как известно, состав пара и жидкости азеотропной смеси одинаков);
- 2) кривые, отвечающие изменению температуры кипения смеси с образованием азеотропа.

Сведения об изменении давления паров чистых компонентов по сравнению со смесью этих компонентов наряду с другими справочными данными позволяют

рассчитать с использованием формулы Томсона — Кельвина размеры ассоциатов (рис. 3а).

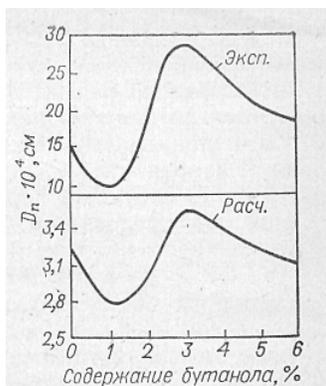


Рис. 3а. Экстремальные кривые кипения системы бутанол — вода:

D — диаметр пузырей.

В пользу справедливости предположения о том, что ассоциаты являются центрами образования, пузырей при кипении системы, свидетельствует факт, что характер кривых зависимости диаметр пузырей — состав системы, полученных экспериментальным и расчетным путем, одинаков (рис. 3а). Литературные данные по степеням агрегации сложных структурных единиц различных типов и распределению их по размерам малочисленны. Имеются сведения о том, в достаточно разбавленных асфальтенсодержащих системах размеры основной части диспергированных асфальтенов (70 %) колеблются в интервале 0,1—1 мкм

Методом рассеяния рентгеновского излучения под малыми углами установлено [123], что коллоидная структура битумов состоит из набора частиц квазисферической формы с размерами от 2,3—3,0 до 20—40 нм. Число частиц наименьшего размера на 4—6 порядков превышает число частиц больших размеров, что дает основание считать частицы с размерами 2,3—3,0 нм основными структурными элементами коллоидной структуры битумов.

При фазообразовании, вследствие неоднородности полей, в исходной фазе обычно получают как первичные, так и вторичные ССЕ различных размеров, различной степени дисперсности, т. е. образуется ряд полидисперсных ССЕ, поведение которых существенно отличается от монодисперсных. Полидисперсность ССЕ удобно характеризовать кривыми распределения, наглядно показывающими долю частиц

определенного размера (рис. 15).

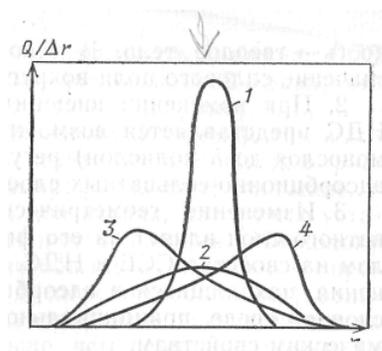


Рис. 15. Типичные кривые распределения дисперсных частиц в дисперсионной среде:

/ — система, наиболее приближающаяся к монодисперсной; 2 — наиболее полидисперсная система;

Кривые распределения могут иметь один или два максимума, которые определяют наиболее вероятный радиус частиц — преимущественное содержание фракций частиц в полидисперсной НДС. Форма кривой распределения ССЕ в НДС имеет важное научное и практическое значение: чем меньше интервал кривой распределения и чем выше ее максимум, тем НДС ближе к монодисперсной.

На основании кривых распределения рассчитывают средние размеры частиц НДС. Внешними воздействиями (смешение нефтей различной природы, добавки поверхностно-активных или инактивных веществ, изменение веществ, изменение рН среды, различных полей: тепловых, механических — акустических, электромагнитных, ультразвуковых, изменение скоростей нагревания и охлаждения и др.; электрических и др.) представляется возможным в значительных пределах изменять средние размеры ССЕ в НДС.

Формирование сольватных слоев определенной толщины и строения вокруг надмолекулярных структур оказывает существенное влияние на структурно-механические свойства нефтяных дисперсных систем. Термодинамическое обоснование их формирования было дано Гиббсом [124], допустившим, что переходный слой (межфазная граница) имеет определенную толщину и термодинамические параметры, промежуточные между значениями параметров

сосуществующих фаз. Межфазная граница становится неустойчивой при натяжении порядка 10~' дин/см. Для нефтяных систем неустойчивость межфазной границы структурных единиц возрастает из-за воздействия следующих факторов:

1. Отдельные компоненты нефтяной системы представляют собой набор гомологов. В зависимости от строения, длины цепи гомологи имеют различное поверхностное натяжение. *Обладающие большой подвижностью и меньшим значением поверхностного натяжения гомологи концентрируются в межфазной области и облегчают процесс диспергирования при нагреве или действии механических напряжений.*

2. *Наличие* в смеси естественных, а также *введенных извне в систему ПАВ* приводит к их поглощению структурными единицами.

3. Обогащение межфазного слоя низкомолекулярным компонентом происходит из-за влияния *искривления граничной поверхности раздела фаз* [125].

Межфазная граница в нефтяных системах может быть двух типов:

- непроницаемой по отношению к ряду растворителей (кристаллиты карбенов и карбонидов)
- частично проницаемой (ассоциаты).

В первом случае на межфазной границе образуется адсорбционный слой, непосредственно примыкающий к кристаллиту, и **граничный (поверхностный) слой**, включающий в себя адсорбционный, **свойства которого** в результате влияния поля поверхностных сил **отличаются от объемного слоя**. При рассмотрении нефтяных смесей с дисперсной фазой в виде ассоциатов следует, по-видимому, считать, что сольватный слой на границе раздела фаз возникает как результат адсорбционного взаимодействия и локальной диффузии ее компонентов, что обусловлено их различной склонностью к межмолекулярным взаимодействиям.

Обобщая случаи адсорбции и абсорбции (твердое тело — газ, раствор — газ, твердое тело — раствор), следует сказать, что во всех случаях формируются адсорбционно-сольватные слои различной толщины (от моно- до полислоя). В одних случаях адсорбционно-сольватные слои образуются с внешней стороны (пузырек, ассоциат, кристаллит), в других — с внутренней (поры, трещины).

Общие закономерности:

1. Толщина адсорбционно-сольватного слоя h зависит от природы ядра, кривизны

его поверхности и качества дисперсионной среды. В одной и той же дисперсионной среде при равных значениях размера ядра ($r = \text{const}$) h растет в ряду газ—жидкость—твердое тело. В такой же последовательности растет значение силового поля вокруг ядра ССЕ.

2. При изменении внешними воздействиями баланса сил в НДС представляется возможным в широких пределах (от $\mu\text{г}$ монослоя до г полислоя) регулировать геометрические размеры адсорбционно-сольватных слоев.

3. Изменение геометрических размеров адсорбционно-сольватного слоя влияет на его физико-химические свойства и в целом на свойства ССЕ и НДС. В связи с этим одни и те же соединения, находящиеся в адсорбционно-сольватном слое и дисперсионной среде, принципиально отличаются по своим физико-химическим свойствам.

4. Избирательный переход в результате внешних воздействий соединений из дисперсионной среды в адсорбционно-сольватный слой и, наоборот, приводит к перераспределению углеводородов между фазами, что имеет важное значение для практики.

5. Наличие и значение толщины адсорбционно-сольватных слоев вокруг ядер ССЕ влияет на температуру фазовых переходов в НДС (температуры кипения, застывания, кристаллизации и др.). Толщина адсорбционно-сольватных слоев измеряется различными методами.

Впервые понятие о сольватном слое асфальтовых частиц ввел Нейман []. Образование межфазных слоев в асфальтенсодержащих системах определяется природой и адсорбционными свойствами асфальтенов. Исследованиями структурно-механических свойств граничных слоев в нефтяных системах установлено, что толщина поверхностного слоя в битумах может меняться от 10 до 5 мкм при увеличении их прочности.

Характеристики поверхностного слоя в битумах зависят от полярности образующих его компонентов. При изучении адсорбции пленок нефти и битума на минеральных подложках установлено повышение концентрации асфальтенов в адсорбционном слое, что приводит не только к изменению его свойств, но и свойств поверхностных слоев, прилегающих к адсорбционному.

Классификация нефтяных дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды приведены в табл. 8. Наиболее распространены в практике трубопроводного транспорта дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой.

ТАБЛИЦА 8. Типы нефтяных дисперсных систем (НДС)

Агрегатное состояние		Тип дисперсных систем	Примеры
дисперсной фазы	дисперсионной среды		
Газ	Газ	Гомофазные системы	Природные, попутные газы
Жидкость	Газ	Аэрозоль	Взвесь в воздухе капель бензола, фенола
Твердое тело	Газ	Аэрозоль	Дымовые газы из труб печей
Газ	Жидкость	Газовая эмульсия	Жидкие НДС, подвергаемые нагреванию, или барботажу
Жидкость	Жидкость	Жидкостная эмульсия	Вода в нефти, нефть в воде, масла, топлива
Твердое	Жидкость	Золи,	Нефтяные остатки

тело		суспензии, гели		
Газ	Твердое тело	Отвержденны е пены	Нефтяной технический углерод	кокс,
Жидкость	Твердое тело	Твердые эмульсии	Нефтяной кокс	
Твердое тело	Твердое тело	Твердые НДС	Смесь анизотропной структуры	углерода и
тело			изотропной. струк- туры в нефтяных коксах	

Наименьшим временем жизни из рассматриваемых дисперсных систем характеризуется газовая эмульсия, неустойчивость которой связана с достижением критических значений толщины сольватных слоев.

Ассоциаты различного строения являются структурными элементами алкансодержащих дисперсий, топливных и масляных фракций, нефтяных остатков. Активно исследуемым коллоидным объектом нефтяного происхождения являются алкансодержащие дисперсии. Высокомолекулярные нормальные алканы в обычных условиях, начиная с гексадекана и выше, представляют собой твердые вещества. По мере понижения температуры из нефти выделяются кристаллы алкана. Благодаря действию адсорбционных сил часть жидкой фазы ориентируется вокруг надмолекулярных структур и образует сольватные оболочки различной толщины. Сцепление кристаллов приводит к возникновению пространственной гелеобразной структуры, в ячейках которой иммобилизована часть дисперсионной среды, при этом система в целом приобретает структурную прочность. Установлено стабилизирующее действие смолисто-асфальтеновых веществ на устойчивость дисперсий алканов. Влияние термообработки на снижение температуры застывания нефтяных алканов объясняется уменьшением толщины сольватной оболочки их надмолекулярных структур.

Исторически первыми среди объектов нефтяного происхождения, подвернутыми изучению именно с позиций их коллоидно-дисперсного строения, были остаточные

фракции нефти — битумы. Впервые экспериментально была обнаружена коллоидная природа битумов в 1923 г. Неллештейном. При исследовании модельных бинарных систем обнаружено, что самопроизвольно образующиеся обратимые эмульсии существуют в определенном интервале концентраций и температур, вне которого они разрушаются с образованием двух макрофаз или являются гомогенной системой.

ЛЕКЦИЯ

Мерой оценки степени развития фазообразования является соотношение размеров сверхкритического зародыша и дозародыша. В результате интенсивного фазообразования формируется грубо-дисперсная система с ее характерной склонностью к агрегативной неустойчивости. Если плотность вновь формирующейся фазы ρ выше, чем соответствующая величина для исходной фазы ρ_0 ($\rho > \rho_0$), как это имеет место при ассоциатообразовании, то происходит ее осаждение, в случае газообразования ($\rho < \rho_0$) — всплытие.

Возможность самопроизвольного формирования и растворения структурных единиц в дисперсионных средах определяется уменьшением изменения энергии Гиббса:

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ где ΔH — изменение энтальпии системы; ΔS — изменение энтропии системы.

Для определения, значения и знака ΔG или, другими словами, глубины и направления фазообразования в нефтяной системе, необходимы данные о значениях и знаках энтальпии и энтропии системы.

Экспериментальное определение энтальпии или тепловых эффектов взаимодействия компонентов нефтяной системы возможно на основе использования калориметрических методов, осуществляемых на высокочувствительных калориметрах. При исследовании тепловых эффектов взаимодействия в системе асфальтены — бензол впервые установлено, что процессы растворения асфальтенов в бензоле являются эндотермичными, т. е. сопровождаются поглощением тепла. Значение энтальпии ΔS составляет несколько десятых кДж/моль.

Для расчетов термодинамических параметров используют теоретические уравнения их связи с молекулярными параметрами, полученные на основе модельных

представлений о строении системы. Большим достижением подобных теорий является установление термодинамического родства смешиваемых компонентов, что позволяет прогнозировать тип критической температуры растворения системы (рис. 4), определяемый характером и знаком температурной зависимости значения второго вириального коэффициента

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTB}{V^2} + \frac{RTC}{V^3} + \dots$$

и значения ΔG .

Фазообразование в нефтяной системе приводит к изменению ее физико-химических, в том числе и структурно-механических, реологических свойств. Связь термодинамических параметров и параметров структуры нефтяной системы позволяет в ряде случаев определять энтальпию и энтропию системы через непосредственно измеренные значения структурно-механических (предел прочности) и реологических (вязкость) свойств.

Расчет энтальпии структурообразования нефтяных остатков в упругохрупком состоянии, показал значения ΔH порядка десятков кДж/моль.

Проводился анализ структурообразования в масляных фракциях при введении в них различных количеств дистиллятных крекинг-остатков с помощью термодинамических параметров активации вязкого течения рассчитанных по экспоненциальной формуле Эйринга —Френкеля. Полученные данные показали, что образованию наиболее прочной коагуляционной структуры соответствуют максимальные значения ΔG и ΔS ,

Структурно-механическая прочность и устойчивость НДС

Под влиянием внешних сил ССЕ как лабильное образование изменяет свою форму, деформируется. Внутренние силы упругости (силы сцепления), стремящиеся вернуть ССЕ первоначальную форму, обуславливают ее собственную механическую прочность. Механические свойства НДС (вязкость, пластичность, прочность и др.) непосредственно связаны со структурой ССЕ, поэтому такие свойства чаще называют структурно-механическими или реологическими.

Отличительной особенностью реологии, изучающей закономерности

структурирования в дисперсных системах, структурно-механические свойства структурированных систем и их изменений под влиянием внешних воздействий, является рассмотрение механических свойств на моделях, поведение которых описывается небольшим числом параметров, в простейших случаях одним параметром (например, влиянием напряжения сдвига на деформацию). В результате направленного изменения внешними воздействиями геометрических размеров ССЕ и межфазного слоя происходит перераспределение углеводов между фазами, реализуются стадии фазового перехода, которые влияют на прочностные свойства.

В молекулярном состоянии ($\gamma \rightarrow 0$) прочность НДС равняется нулю, и силы сцепления между молекулами обуславливают вязкость системы. В обратимом свободно-дисперсном состоянии при внешних воздействиях механическая прочность существенно зависит от значения γ , а также от объемных и поверхностных характеристик ССЕ.

В связно-дисперсном состоянии НДС прочность может быть охарактеризована различными свойствами (пластичностью, дуктильностью, пенетрацией и др.).

В случае, когда связно-дисперсное состояние обусловлено силами химического взаимодействия, механическая прочность может быть оценена разрушаемостью твердого тела под влиянием внешних сил, механической прочностью на изгиб, на удар и т. д.

По мере перехода из молекулярного в свободно-дисперсное, а затем и в связно-дисперсное состояние непрерывно изменяется структурно-механическая прочность. На первом этапе формирования первичных ССЕ толстые адсорбционно-сольватные слои, а также отсутствие связи между ССЕ обуславливают свойства НДС: сравнительно низкую механическую прочность, структурную вязкость, высокую кинетическую устойчивость. Низкая механическая прочность НДС обусловлена тем, что силы ММВ в дисперсных частицах действуют через адсорбционно-рольватный слой, ССЕ находятся друг от друга на значительном расстоянии, поэтому силы взаимодействия между дисперсными частицами ослаблены. Чем меньше радиус ядер и чем на большем расстоянии ССЕ находятся друг от друга тем ниже механическая прочность НДС. Таким образом, прочность зелей (свободно-дисперсная система) существенно ниже прочности гелей (связно-дисперсная система), в которых происходит непосредственное сцепление ССЕ по участкам

контактов.

Адсорбционно-сольватные слои и дисперсионная среда НДС играют роль смазочных слоев и определяют вместе с тем подвижность ССЕ, пластичность и ползучесть НДС даже при малых напряжениях сдвига. Медленно развивающиеся и спадающие после снятия нагрузки обратимые деформации сдвига характерны не для ССЕ, а для образованной из ССЕ решетки (или каркаса) с тонкими прослойками среды по участкам контакта. Такие пространственные структуры (решетки) обладают тиксотропными свойствами, т.е. способны к обратимому восстановлению после механического разрушения.

Структура твердого тела в зависимости от порядка расположения структурных единиц может представлять собой правильную пространственную структуру в кристаллических телах. При беспорядочном расположении ССЕ образуется изотропная структура, характерная для гелей, студней или стеклообразных тел. Анизотропное или изотропное состояние веществ имеют важное значение. В анизотропных веществах проявляется зависимость физико-химических свойств (механических, оптических, магнитных и т. д.) от выбранного направления. Например, графит легко расщепляется на слои вдоль определенной плоскости (параллельно этой плоскости силы сцепления между кристаллами графита наименьшие). Поэтому на практике определяют свойства анизотропных тел вдоль главной оси симметрии (II) и перпендикулярно ей (I). Изотропное (аморфное) состояние характеризуется отсутствием строгой периодичности, присущей кристаллам; изотропное вещество не имеет точки плавления. При повышении температуры аморфное вещество размягчается и переходит в жидкое, состояние постепенно.

Механическая прочность НДС в зависимости от интенсивности внешних воздействий в маловязких дисперсионных средах имеет экстремальный характер, обусловленной аналогичным изменением радиуса ядра ССЕ. По прочности связей между ССЕ в зависимости от вида экстремального состояния НДС могут быть разделены на два типа: НДС с коагуляционными и фазовыми контактами. I тип — обратимые НДС; в которых ССЕ находится в первом экстремальном состоянии (r_{\min}) и по классификации П. А. Ребиндера образуют между собой коагуляционные контакты. По мере перехода ССЕ из I-го во II экстремальное состояние происходит

агрегирование ядер ССЕ, уменьшение поверхностного натяжения на поверхности ядра и соответственно толщин адсорбционно-сольватного слоя, при этом коагуляционные контакты между ССЕ переходят в несколько более прочные точечные контакты.

В сплошной пространственной сетке или каркасе, относящейся к конденсационным (кристаллизационным) структурам, формируются самые прочные фазовые контакты. Такие структуры относятся к наиболее прочным — II типу. Все эти типы структур имеют различную прочность и играют важную роль при реализации технологии нефти.

При низких и средних температурах в растворах высокомолекулярных соединений нефти формируются структуры с обратимыми прочностными контактами I типа, а при высоких — возникают структуры с необратимо разрушающимися истинными фазовыми контактами II типа.

В процессе физического и химического структурирования могут формироваться правильные пространственные решетки, которые характерны для твердых тел, обладающих анизотропными свойствами (например, парафины, графит), и хаотичные пространственные каркасы, придающие твердым телам изотропные свойства (например, пеки, асфальты, технический углерод). Реальные твердые тела в ряде случаев состоят из смеси веществ, обладающих анизотропными и изотропными свойствами, соответственно с различными структурно-механическими свойствами.

Наряду со структурно-механическими свойствами НДС характеризуются устойчивостью против расслоения. Под устойчивостью НДС понимают их способность не изменять концентрацию и радиус ядра ССЕ в объеме дисперсионной среды под влиянием внешних воздействий.

Под влиянием внешних воздействий в нефтяных дисперсных системах могут протекать процессы, которые изменяют состояние системы от Γ_{\min} до Γ_{\max} , и наоборот. Вполне естественно, все это сказывается на устойчивости НДС. В отличие от растворов с молекулярной степенью дисперсности, НДС с Γ_{\min} имеют ограниченную а с Γ_{\max} — высокую скорость оседания их частиц под действием силы тяжести.

На ССЕ, находящихся в дисперсионной среде, действуют две противоположно

направленные силы. В зависимости от того, какие силы преобладают в системе, происходит агрегирование (коагуляция, флокуляция, коалесценция) или отталкивание частиц друг от друга (достигается устойчивость системы против расслоения).

С учетом механизма агрегирования ССЕ в растворе и расслоения НДС различают кинетическую (седиментационную) и агрегативную устойчивость против расслоения.

Под кинетической устойчивостью НДС понимают способность ее частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения; устойчивому состоянию способствуют также адсорбционно-сольватные слои значительной толщины вокруг дисперсных частиц, повышенная вязкость дисперсионной среды и некоторые другие факторы.

Устойчивость против расслоения НДС характеризуется временем, в течение которого ССЕ проходят путь под действием сил тяжести и сопротивления среды. В случае установившегося движения ССЕ в вязкой среде для определения % используют закон Стокса. На значение τ оказывает в наибольшей степени влияние радиус ССЕ (как и на структурно-механическую прочность). Чем меньше размер дисперсных частиц, тем больше значение τ и соответственно дисперсная система менее склонна к расслоению, т. е. более устойчива. Таким образом при $\tau \rightarrow \infty$ нефтяная дисперсная система устойчива к расслоению, а при $\tau \rightarrow 0$ — неустойчива. Следует здесь оговориться, что речь идет об относительной устойчивости дисперсных систем. В принципе, НДС с термодинамической точки зрения являются неустойчивыми системами.

Степень расслоения НДС может быть оценена по формуле

$$U_K = K_T / K_{\Sigma},$$

где U_K — степень расслоения; K_T и K_{Σ} — соответственно показатели системы (например, частичная концентрация ССЕ) текущая и в первом экстремальном состоянии.

При $K_T = K_{\Sigma}$ — система кинетически устойчива; в таких системах броуновское движение достаточно интенсивно, чтобы предотвратить слипание и расслоение НДС системы. При $K_{\Sigma} \gg K_T$ — система кинетически неустойчива; в этом случае силы притяжения ядер превышают силы отталкивания, размеры частиц становятся достаточно большими, они оседают, и дисперсная фаза отделяется от

дисперсионной среды.

Под агрегативной устойчивостью НДС понимают способность ССЕ противостоять изменению своих размеров под действием внешних сил. Другими словами, под агрегативной устойчивостью понимают способность системы противостоять процессам, ведущим к изменению свободной энергии поверхности ядра ССЕ под действием внешних факторов. В агрегативно неустойчивых системах происходит слипание ССЕ друг с другом с формированием более крупных ядер ССЕ. Степень агрегации U_a или степень изменения r (радиуса) ССЕ определяется отношением значений радиусов ядер в первом экстремальном состоянии r_3 и в момент исследования (r_T): $U_a = r_T/r_3$.

При $r_3 = r_T$, $U_a=1$ —**система агрегативно устойчива**; Агрегативная устойчивость объясняется адсорбцией на поверхности ядер ССЕ поверхностно-активных веществ с формированием вокруг ядер адсорбционно-сольватных слоев значительной толщины.

При $r_T > r_3$, $U_a \rightarrow \infty$ — система агрегативно неустойчива; превышение сил притяжения между ССЕ над силами отталкивания приводит к повышению степени агрегации.

При промежуточных значениях ССЕ U_a изменяется в пределах от 1 до ∞ . При $r_T = r_3$, $K_3 = K_T$ — система агрегативно и кинетически устойчива (первое экстремальное состояние НДС).

Максимальная агрегативная и кинетическая неустойчивость НДС достигается в случае, если $r_T > r_3$ и $K_3 \gg K^*$ (второе экстремальное состояние). Переход НДС из первого во второе экстремальное состояние происходит с определенной скоростью. Скорость агрегирования (или дезагрегирования) ССЕ может быть охарактеризована отношением малого приращения радиуса ядра ССЕ к соответствующему изменению величины внешнего воздействия на систему за единицу времени.

Процессы формирования ССЕ и расслоения могут протекать в диффузионных (высокая вязкость системы) и кинетических областях и соответственно зависеть от диффузионных и кинетических факторов. Между прочностью и устойчивостью существует взаимосвязь.

Понятие об устойчивости (или неустойчивости) применяется к системам с относительно малой концентрацией элементов дисперсной фазы в жидких и газообразных дисперсионных средах. Это понятие несколько трансформируется

применительно к твердым дисперсным структурам, имеющим широкое распространение в технике (нефтяные коллекторы, адсорбенты, катализаторы, разновидности нефтяного углерода и др.). В этом случае необходимо рассматривать твердые дисперсные системы на отдельных этапах их получения, на которых поведение элементов структуры дисперсной фазы различается принципиально. Элементы структуры дисперсной фазы (пузырьки, агрегаты, кристаллиты, кристаллы, трещины) на разных этапах их эволюции ведут себя неодинаково. На первом этапе — в процессе формирования зародышей и их роста — представляется возможным в широких пределах обратимо изменять радиусы ССЕ и свойства жидких дисперсных систем. На втором — размеры ССЕ фиксируются в определенном положении и регулирование некоторых свойств дисперсной структуры возможно только изменением поверхностной энергии ядра ССЕ (введением, например, модификаторов). Следует отметить, что используя внешние воздействия, на первом этапе можно существенно влиять на второй этап и в целом на физико-химические свойства нефтяных дисперсных структур.

Несмотря на принципиальные различия природы органического и неорганического сырья и некоторых стадий и режимов получения твердых дисперсных систем, последние основаны на фазовых переходах и во многом схожи (особенно на первом этапе) и подчиняются одним и тем же закономерностям. Влияние внешних воздействий на первом этапе сводится к регулированию ММВ соединений сырья, в подготовке к управляемым фазовым переходам на стадии возникновения зародышей и их роста.

Таким образом, представляется возможным на ранних стадиях получения твердых дисперсных структур регулировать степень их однородности, размеры ССЕ. Наличие ССЕ как на первом, так и на втором этапе с внутренним адсорбционно-сольватным слоем даже в однородной дисперсной системе обуславливают ее дискретность и «дефектность». Наличие такой «дефектности» в адсорбентах и катализаторах, имеющих размеры ССЕ в пределах коллоидно-дисперсных частиц, придает им адсорбционную и каталитическую активность, что имеет важное значение на практике. В других случаях наличие элементов структуры дисперсной фазы понижает структурно-механические характеристики твердых дисперсных тел: плотность, прочность, модуль упругости, долговечность.

Реальные нефтяные дисперсные структуры всегда неоднородны из-за полидисперсности частиц ССЕ, низкой кинетической устойчивости системы на начальных стадиях ее получения. Нерегулируемые фазовые переходы приводят к формированию дисперсных структур со значительной неоднородностью, что вызывает иногда нежелательные эффекты (снижение адсорбционной и каталитической активности, прочностных характеристик твердых дисперсных систем).

На первом этапе получения нефтяных дисперсных структур для оценки степени однородности могут быть применены понятия, аналогичные применяемым для жидких дисперсных систем (агрегативная и кинетическая устойчивость). Для оценки состояния нефтяных дисперсных структур на втором этапе их получения применяют наряду с другими характеристику однородности системы. Однородность дисперсных структур имеет связь с устойчивостью жидких дисперсных систем. Образно говоря, однородность твердых НДС есть «замороженная» устойчивость жидких дисперсных систем. Характерной особенностью однородности, в отличие от устойчивости, является неизменность размеров элементов структуры дисперсной фазы во времени. Для оценки однородности твердых НДС может быть применена геометрическая однородность и однородность размеров дисперсных частиц.

Геометрическая однородность может быть охарактеризована концентрацией ССЕ (или значениями показателей физико-химических свойств) по высоте (или ширине) образца нефтяной дисперсной структуры. Характер изменения этих показателей позволяет судить о степени геометрической однородности. Если эти показатели не изменяются по ширине и высоте образца, система геометрически однородна; если они изменяются, естественно, система геометрически неоднородна.

Геометрическая неоднородность недостаточна для оценки однородности образца твердого тела. Необходимо еще ввести понятие об однородности размеров дисперсных частиц, степени приближения их размеров к монодисперсным (к экстремальным средним размерам на экстреграммах). В отдельных случаях необходимо стремиться к монодисперсным частицам коллоидных размеров, в других — к монодисперсным частицам грубодисперсных размеров, а чаще — к

регулируемой кривой распределения частиц в дисперсной структуре.

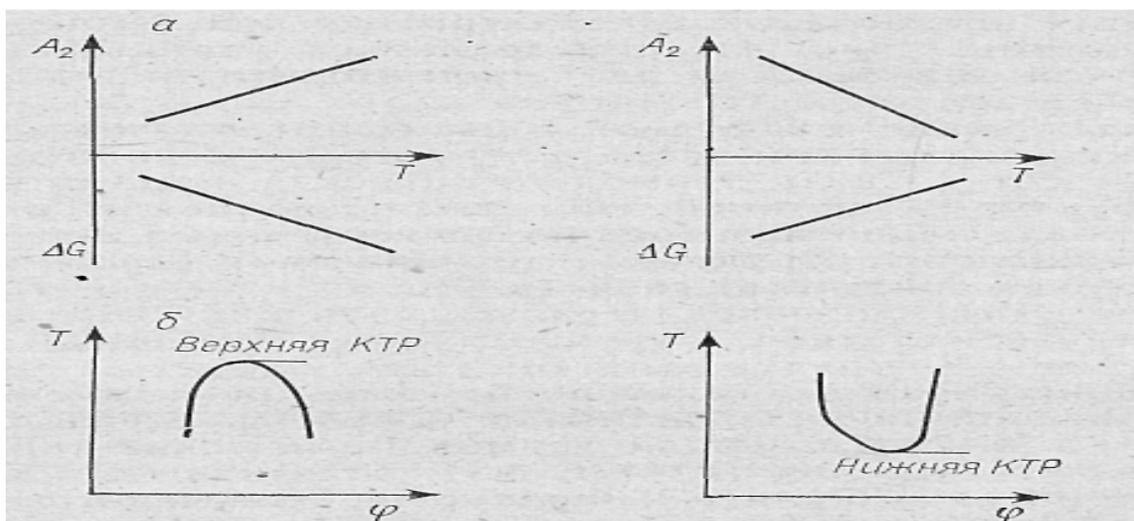


Рис. 4. Температурная зависимость второго вириального коэффициента A_2^* и энергии Гиббса системы $\pm G(a)$ и тип критической температуры растворения.

Применительно к реальным НДС, находящимся в жидком или твердом состоянии (дистиллятные и остаточные нефтепродукты, разновидности нефтяного углерода), с учетом принципов физико-химической механики можно сформулировать следующие положения.

1. Нефть, дистиллятные и остаточные нефтепродукты, разновидности нефтяного углерода характеризуются определенной структурно-механической прочностью, устойчивостью против расслоения и однородностью.
2. Сложные структурные единицы в газообразных и жидких дисперсионных средах являются лабильными образованиями и в результате внешних воздействий могут подвергаться различным изменениям, в конечном счете формируя отдельную фазу.
3. С повышением молекулярной массы и усложнением структуры молекулы (масла-»-смолы-»-асфальтены) степень наполнения ассоциатами системы возрастает. В одной и той же дисперсионной среде с повышением температуры начала и конца кипения нефтяных соединений возрастает структурно-механиче-

ская прочность и антибатно падает показатель устойчивости и однородности.

4. Однородность нефтяных дисперсных структур наиболее просто регулируется на этапе формирования жидкой дисперсной системы теми же внешними воздействиями, которые применяются для регулирования размеров и свойств НДС с жидкими и газообразными дисперсионными средами. На этапе формирования каркаса структуры твердой НДС элементы структуры дисперсной фазы фиксируются жестко. Для изменения их размеров требуются жесткие условия (высокая температура, длительное время), например, в процессах прокаливания и графитации углеродистых материалов.

5. Температура в НДС с жидкой и газообразной дисперсионной средой влияет следующим образом:

изменяется энергия ММВ, что сложным образом влияет на значения f_t и g ;

низкие температуры приводят к формированию ССЕ из растворов низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений;

при средних температурах (20—300 °С) нефтяные системы чаще всего не имеют структурно-механической прочности и обладают бесконечно высокой устойчивостью против расслоения;

высокие температуры (>400°С) могут привести, особенно в растворах высокомолекулярных соединений к появлению структур, в которых налаживаются химические связи (кокс, технический углерод и др.).

6. Давление влияет не одинаково на структуры различных типов. На сложные структурные единицы с ядром, состоящим из пара (особенно в вакууме), давление влияет наиболее существенно и сложным образом.

7. Отношение поверхностных и объемных характеристик ядра ССЕ может изменяться не только за счет изменения группового состава дисперсионной среды и дисперсной фазы, температуры, давления, но и под воздействием других факторов различных физических полей.

8. Склонность НДС изменять свою активность (растворяющая, реакционная,

каталитической способности) под действием внешних факторов является основой для регулирования ее свойств.

Все эти положения и закономерности в той или иной степени подтверждаются при исследовании нефти, дистиллятных, остаточных и твердых нефтепродуктов.

ЛЕКЦИЯ (макрореологические свойства НДС)

Обобщение значительного эмпирического материала позволило предложить с точки зрения макрореологии диаграмму изменения структурно-механической прочности с ростом температуры в многокомпонентных нефтяных дисперсных системах (рис. 5).

Участок ВГ, имеющий различную ширину в зависимости от строения исследуемой нефтяной системы и вырождающийся в точку для битумов, характеризует ньютоновское поведение в полностью разрушенной структуре, вязкость которой не зависит от скорости сдвига. Точка *В* отвечает пределу текучести системы.

С понижением температуры нефтяная система становится пересыщенной по отношению к твердым углеводородам, выделение которых из однородного с реологической точки зрения расплава приводит к структурированию системы.

На участке БВ взаимодействие формирующихся структурных элементов обуславливает вязкопластическое течение обратимо разрушаемой структуры и наличие предельного напряжения сдвига в точке *Б*. По мере снижения температуры на этом участке скорость формирования коагуляционных контактов между надмолекулярными структурами превышает скорость их разрушения под действием механической нагрузки. В точке *Б* нефтяная система теряет подвижность и представляет собой сплошную коагуляционную структуру, которая

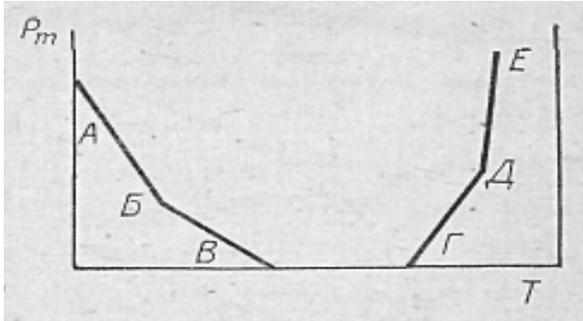


Рис. 5. Изменение предела структурно-механической прочности P_m нефтяных дисперсных систем с ростом температуры.

характеризуется малой прочностью и тиксотропией. Метастабильные состояния могут возникать в системе и при повышении температуры. Пересыщение в этих случаях обусловлено появлением в результате термополиконденсационных процессов структурных единиц — кристаллитов. По достижении пороговой концентрации кристаллитов формируется аномальная жидкость с критическим напряжением сдвига (точка Γ).

В отличие от левой ветви диаграммы в ее правой части формирование надмолекулярных структур асфальтенов, карбенов, карбоидов происходит вследствие химических взаимодействий и сопровождается резким возрастанием структурно-механической прочности вплоть до образования в результате реакций уплотнения кристаллизационных структур типа отвержденных пен-коксов.

Для определения структурно-механической прочности нефтяных дисперсных систем используют в основном метод Вейлера — Ребиндера, метод ротационной вискозиметрии, метод плоскопараллельных дисков, метод конического пластометра. Выбор метода определяется степенью наполнения ϕ структурных единиц в нефтяных дисперсных системах и температурой проведения опыта.

Для описания достаточно разбавленных (малая степень ϕ) лиофильных нефтяных дисперсных систем используют понятие фактора агрегативной устойчивости Φ_y . Фактор устойчивости характеризует способность дисперсной фазы в течение определенного времени сохранять индивидуальность и равномерность распределения частиц в объеме дисперсионной среды. Фактор устойчивости определяется различным образом в низкотемпературной и, высокотемпературной областях. Это удобный эмпирический параметр для практических целей.

МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕНЬЮТОНОВСКИХ СИСТЕМ

При движении вязкой ньютоновской жидкости по круглой трубе в соответствии с законом вязкого трения Ньютона касательное напряжение τ пропорционально градиенту скорости $u(r)$

$$\tau = \eta \frac{\partial u}{\partial r} \quad (1)$$

где r текущий радиус.

Величина $\dot{\gamma} = \partial u / \partial r$ называется скоростью сдвига и предыдущее уравнение записывается в виде:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2)$$

При этом считается, что при температуре $T = \text{const}$ коэффициент динамической вязкости $\eta = \text{const}$.

Уравнение (2) представляет собой простейший пример реологического уравнения жидкости. Это уравнение содержит единственный реологический параметр – динамический коэффициент вязкости. Наиболее простой классификацией неньютоновских жидкостей является классификация, в которой неньютоновские жидкости группируются по трем основным категориям.

1. Неньютоновские вязкие жидкости, для которых скорость сдвига зависит только от приложенных напряжений, т. е.

$$\dot{\gamma} = f(\tau) \quad (3)$$

2. Жидкости для которых скорость сдвига, определяется не только величиной касательного напряжения, но и продолжительностью его действия.

3. Вязкоупругие жидкости, проявляющие одновременно вязкость и упругость.

Неньютоновские вязкие жидкости делятся на две группы:

а) жидкости, обладающие начальным напряжением сдвига τ_0

т.е. жидкости, которые начинают течь лишь после того, как касательное напряжение превысит некоторый предел τ_0 .

б) жидкости, не обладающие начальным напряжением сдвига τ_0

Примером жидкости группы а) является вязкопластичная жидкость.

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} 0, & \tau \leq \tau_0 \\ \frac{\tau - \tau_0}{\eta} & \tau > \tau_0 \end{cases}$$

т.е. при $\tau \leq \tau_0$ среда ведет себя как твердое тело.

Величина η называется коэффициентом пластической вязкости.

Примером жидкостей группы б) являются степенные или нелинейно- вязкие жидкости. Их реологическое уравнение состояния имеет вид:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n$$

где k – консистентность; n – индекс течения.

Зависимость касательного напряжения от скорости сдвига называется кривой течения

Кривые течения степенных жидкостей проходят через начало координат. При $n < 1$ жидкость называется **псевдопластичной**, а при $n > 1$ **дилатантной**. Для неньютоновской вязкой жидкости вводится понятие *кажущейся вязкости*

$$\mu_a = \tau / \dot{\gamma}$$

и *текучести*

$$\varphi_a = \dot{\gamma} / \tau$$

Целый ряд неньютоновских систем, в частности применяемых в нефтегазопромысловой механике, характеризуются *неравновесностью*, определяемой временем запаздывания.

В процессе проведения лабораторных работ было замечено: если сосуд заполнить раствором полимеров или нефтью с достаточно большим содержанием асфальтено-смолистых веществ, создать в нем избыточное давление и герметически закрыть, давление в сосуде медленно падает до некоторой величины, а затем стабилизируется. Причем скорость падения давления и разница между начальным и конечным его значениями зависят от условий проведения опыта. Аналогичный эффект имеет место и при нагружении однородных жидкостей с полностью растворенным полиакриламидом, а также в случае эмульсий.

В общем случае дисперсные системы нельзя описать какой-нибудь одной реологической моделью. Различными исследованиями показано, что модель, описывающая движение смесей, может быть выбрана в зависимости от конкретных условий движения, например от концентрации, скорости, относительной скорости фаз, от рода материала, формы частиц, размера и формы трубы и т. д. Модель, описывающая движение смеси, изменяется в зависимости от условий задачи, а также от возможности математической реализации полученных уравнений.

Выбор механической модели, адекватно описывающей поведение аномальных жидкостей, зачастую приводит к ситуации, в которой трудно отдать предпочтение одной из нескольких предложенных моделей. Очевидно, что существует некоторая область значений экспериментальных условий, в которой можно установить различие между предлагаемыми моделями. В связи с этим целесообразна постановка задачи о выборе такого плана эксперимента и определенного критерия, которые позволят с наибольшей достоверностью принять определенную модель для описания течения исследуемой жидкости.

На рис. 14 приведены типичные кривые зависимости τ (V^*) для нефти месторождения Карадаг с содержанием смолы 82% при различных температурах. Из
4/

этого рисунка следует, что для испытуемой нефти кривые течения нелинейны и проходят через начало координат, причем они вогнуты к оси градиента скорости. Такие неньютоновские жидкости называются псевдопластичными. Эти кривые течения имеют нелинейный участок при небольших

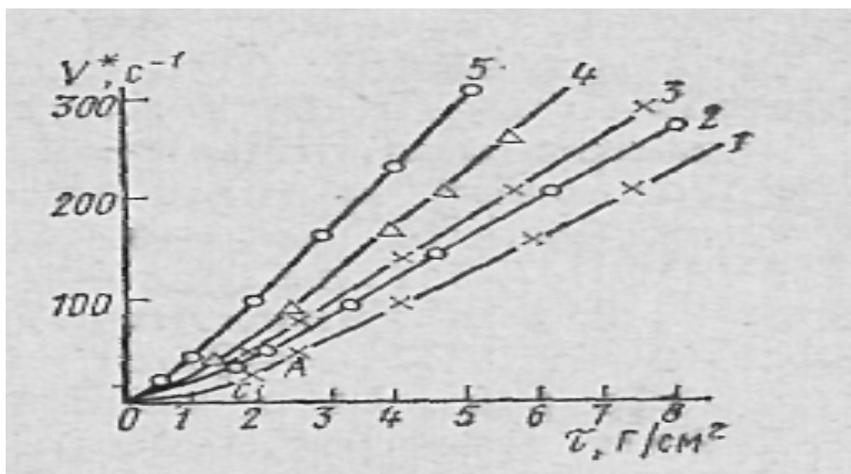


Рис. 14

градиентах скорости и линейный участок при больших. С нагревом нефти нелинейный участок кривой течения наблюдается при сравнительно малом диапазоне изменения модуля градиента скоростей. Следует отметить, что чем больше количество растворенного газа, тем при меньшем диапазоне изменения модуля градиента скоростей будет наблюдаться нелинейный участок [28, 35].

При нанесении величины τ для различных диаметров капилляров на график в зависимости от V^* все данные укладывались на одну общую кривую. Кривые течения для смолистых нефтей и смеси масел вапор-брайтсток имеют общий характер.

Реологическую кривую течения неньютоновских нефтей в рассматриваемом диапазоне изменения модуля градиента скоростей можно аппроксимировать моделью вязкой среды, линейной и нелинейной моделями вязкопластичной среды.

Для описания механических свойств неньютоновских нефтей можно применять интерполяционную формулу степенной зависимости

$$f = k'V^{*n'}, \quad (1.34)$$

где k' — показатель консистенции; n' — показатель неньютоновского поведения нефти. Эта модель может рассматриваться как вязкопластичная, но нелинейная.

Отметим, что уравнение (1.34), подобное уравнению, представляющему истинную кривую течения $t=ky^n$, удобнее для инженерных расчетов, так как осуществляет непосредственную связь перепада давления с расходом в зависимости от размеров системы и реологических характеристик нефти.

ЛЕКЦИЯ

Закон сопротивления при движении вязко-пластичных НДС в круглых цилиндрических трубах.

Установим закон сопротивления для ламинарного течения вязко-пластичной нефтяной дисперсной системы в цилиндрических круглых трубах. Используем ту же формулу сопротивления (*), что и для ньютоновской вязкой жидкости. Средне-объемная (средняя по сечению) скорость w_{cp} для вязко-пластичной нефти имеет вид:

$$\begin{aligned} w_{cp} &= \frac{Q}{\pi a^2} = \frac{a^2 \Delta p}{8l\eta} \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{r_0}{a} \right) + \frac{1}{3} \frac{r_0^4}{a^4} \right] = \frac{a^2 \Delta p}{8l\eta} \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{2l\tau_0}{a\Delta p} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{2l\tau_0}{a\Delta p} \right)^4 \right] = \\ &= \frac{a^2 \Delta p}{8l\eta} F \left(\frac{2l\tau_0}{a\Delta p} \right) = \frac{a^2 \Delta p}{8l\eta} F \left(\frac{\tau_0}{\tau_w} \right) \end{aligned} \quad (23)$$

К сожалению, равенство (23) относительно Δp простым образом разрешено быть не может. Поэтому применяется следующий прием. Из (23) следует

$$\lambda = \frac{64}{Re} F \left(\frac{2l\tau_0}{a\Delta p} \right); \quad Re = \frac{\rho w_{cp} 2a}{\eta} \quad (24)$$

с другой стороны из (23) может определено число Рейнольдса

$$Re = \frac{\rho \alpha^3 \Delta p}{4l \eta^2} F\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha \Delta p}\right) = \frac{\rho \alpha^2 \tau_0}{8\eta^2} F_1\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha \Delta p}\right) \quad F_1\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha \Delta p}\right) = \frac{F\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha \Delta p}\right)}{\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha \Delta p}\right)} \quad (25)$$

Безразмерное число $\frac{\rho \alpha^2 \tau_0}{8\eta^2}$ не содержит Δp . Оно характеризует вязко-пластические свойства жидкости. Совокупность двух равенств

$$\lambda = \frac{64}{Re} F\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha \Delta p}\right) \quad Re = \frac{\rho \alpha^2 \tau_0}{8\eta^2} F_1\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha \Delta p}\right)$$

можно рассматривать как параметрическое (роль параметра играет величина $2\tau_0 l / \alpha \Delta p$) выражение закона сопротивления движению в трубах вязко-пластических жидкостей. Исключая из последней системы равенств параметр $2\tau_0 l / \alpha \Delta p$, получим

$$\frac{\lambda Re}{64} = \Phi_1\left(\frac{\eta^2}{\rho \alpha^2 \tau_0} \cdot \frac{\rho w_{cp} 2a}{\eta}\right)$$

откуда следует общий вид закона сопротивления движению вязко-пластичной нефти по трубам круглого сечения

$$\lambda = \frac{64}{Re} \Psi\left(\frac{\tau_0 2a}{\eta w_{cp}}\right), \quad Re = \frac{\rho w_{cp} 2a}{\eta} \quad (26)$$

Таким образом, в теории подобия течений вязко-пластичной нефти по круглым цилиндрическим трубам имеют место два критерия подобия:

- Число Рейнольдса $Re = \frac{\rho w_{cp} 2a}{\eta}$; характеризующее влияние структурной вязкости
- Число Сен-Венана (так называемый «параметр пластичности») $Sen = \frac{\tau_0 2a}{\eta w}$

определяющий эффект пластичности нефти. Отметим, что параметр пластичности не влияет на переходной процесс от ламинарного движения к турбулентному.

Условия перехода от ламинарного к турбулентному режиму течения неньютоновской жидкости

Известно, что для бингамовской жидкости условия перехода от структурного режима течения по бесконечно длинной цилиндрической трубе круглого сечения к турбулентному определяются как

$$Re_{кр} = \frac{1 - 4\alpha + \alpha^4}{24\alpha} He \quad He = 16800 \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2}$$

откуда следует

$$\text{Re}_{кр} = 700 \frac{2 + (1 + \alpha)^2}{1 - \alpha} \quad (27)$$

число Рейнольдса; $\text{He} = \frac{\tau_0 \rho d^2}{\eta}$ критерий Хедстрема;

ρ — плотность критическом режиме течения; $\alpha = \tau_0 / \tau_a$; τ_a — касательное напряжение на стенке трубы при жидкости; d — диаметр трубы; $w_{ср.кр}$ — среднеобъемная скорость жидкости при Здесь $\text{Re}_{кр} = \rho w_{ср.кр} d / \eta$ — критическое критическом режиме течения.

Анализ многочисленных экспериментальных данных показал, что при $\text{He} < 10^5$ такой метод расчета дает вполне удовлетворительные результаты.

Наряду с уравнением Шведова—Бингама для описания реологического поведения некоторых типов нефти используется степенной закон $\tau = k \dot{\gamma}^n$ (k — мера консистенции; n — показатель поведения жидкости).

При этом обобщенный критерий Рейнольдса Re' $\text{Re}' = \frac{v d \gamma}{1 + \frac{\tau_0 d}{2 \eta v}}$ имеет вид:

$$\text{Re}' = \frac{8}{k} \left(\frac{n}{6n + 2} \right)^n \rho d^n w^{2-n}$$

Рассмотрим теперь вопрос о том, как найти численное значение величины $\text{Re}_{кр}$ по известным бингамовским характеристикам жидкости.

Если по данному трубопроводу течет жидкость, то очевидно, что переход от структурного режима ее течения к турбулентному будет происходить при определенных значениях среднеобъемной скорости $w_{ср}$, касательного напряжения τ и градиента скорости на стенке, не зависящих от того, какой именно закон выбран для описания реологического поведения этой жидкости. Следовательно, если известны бингамовские характеристики жидкости τ_0 и η то значения k и n должны быть выбраны так, чтобы при критическом режиме течения значения величины среднеобъемных скоростей получились одинаковыми независимо от вида реологического уравнения.

Для жидкости, следующей степенному закону, величина среднеобъемной скорости при критическом режиме течения может быть

найдена как $w_{кр} = \frac{nd}{6n+2} \left(\frac{\tau_0}{\alpha^k} \right)^{\frac{1}{n}}$. Для бингамовской жидкости величина $W_{кр}$ может

быть записана в виде $w_{кр} = \frac{\tau_0 2a}{Sen_{кр}}$ где $Sen = He/Re = \frac{\tau_0 2a}{\eta w}$ критерий Сен-

Венана; $Sen_{кр}$ —значение критерия Сен-Венана при критическом режиме течения.

Следовательно, при критическом режиме течения имеет место равенство

$$\frac{n}{6n+2} \left(\frac{\tau_0}{\alpha^k} \right)^{\frac{1}{n}} = \frac{\tau_0 d}{\dot{\gamma} Sen_{кр}}$$

Второе уравнение может быть получено из условия равенства касательных напряжений и градиентов скорости на стенке трубы при критическом режиме течения $\tau_a = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}_a = k \dot{\gamma}_a^n$, откуда следует

$$\left(\frac{\tau_0}{\alpha k} \right)^{\frac{1}{n}} = \frac{\tau_0}{\eta} \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

Совместное решение этих уравнений дает

$$n = \frac{1}{\frac{1-\alpha}{2\alpha} Sen_{кр} - 3}; \quad k = \frac{\tau_0}{\alpha} \left(\frac{\eta}{\tau_0} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^n \quad (28)$$

Внеся последнее значение в выражение для Re' , получим

$$Re'_{кр} = 8 \frac{\alpha Re_{кр}}{Sen_{кр}} \quad (29)$$

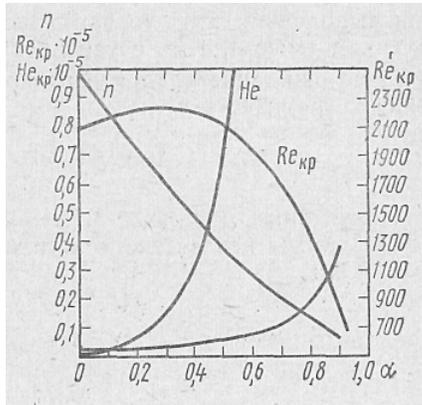
Связь между величинами α и $Sen_{кр}$, полученная из точного решения уравнения Букингама, имеет вид

$$\alpha = \frac{3}{S(Sen_{кр})} \quad (30)$$

где

$$S(Sen) = C \left(1 + \sqrt{1 - \frac{6}{C\sqrt{2b}}} \right); \quad C = \beta \sqrt{\frac{b^3}{2}}; \quad b = \sqrt[3]{\beta^2 \sqrt{\beta^4 - 1} + \sqrt[3]{\beta^2 - \sqrt{\beta^4 - 1}}}; \quad \beta = 1 + \frac{6}{Sen}$$

Таким образом, с помощью выражения (27), (28) и (29) может быть установлена однозначная связь между величинами $Re'_{кр}$, α и $Re_{кр}$.



Результаты расчетов по формулам (27), (28), (29) и (30) приведены на рис. Непосредственно из рисунка видно, что значениям $He < 10^5$ соответствуют значения $n > 0,4$. При этом величина $Re'_{кр}$ меняется незначительно и в практических расчетах может приниматься равной $Re'_{кр} = 2100$. Величина $Re_{кр}$ в этом же диапазоне значений He монотонно возрастает и меняется от 2100 до 6000.

В заключение следует отметить, что найденные по формулам (28) значения k и n справедливы лишь для критического режима течения. Если перепад давления $p < p_{кр}$ ($p_{кр}$ — перепад давления при критическом режиме течения), то средне-объемные скорости, найденные из уравнения Бингама — Шведова и степенного закона, будут различаться между собой тем больше, чем больше величина p отличается от $p_{кр}$.

Все известные нефти нашей страны можно отнести к одной из следующих групп: Вязкие жидкости (ньютоновские и псевдопластичные) и вязко-пластичные (линейно вязко-пластичные или бингамовские и нелинейно вязко-пластичные). Для описания кривых течения таких жидкостей существует более двадцати реологических моделей. Реологические исследования нефтепродуктов показывают, что в рабочем диапазоне градиентов скоростей промышленных трубопроводов, наиболее общей моделью, описывающей обе группы жидкостей является модель Балкли - Гершеля :

$$\tau = \tau_0 + kS^n \quad (31)$$

где τ — напряжение сдвига; τ_0 — предельное напряжение сдвига; k — мера консистенции жидкости; n — показатель поведения жидкости; S — градиент скорости.

При $\tau_0=0$ (31) описывает псевдопластичную жидкость. При $n=1$ уравнение (31) переходит в уравнение бингамовской жидкости. При $\tau_0=0$ и $n=1$ уравнение (31)

описывает течения ньютоновской жидкости.

После проведения реологических исследований и построения кривых $\tau - S$ для различных температур можно определить какому виду отнести исследуемую нефть и рассчитать параметры τ_0 и n .

Для расчета трубопровода при турбулентном режиме течения, когда нефть проявляет вязко-пластичные свойства, общепринятой методики расчета нет. При изотермическом течении в каждом конкретном случае применяются полученные на основе экспериментов и теории подобия формулы вида

$$\lambda = \frac{m}{Re_*^n}$$

Располагая реологическими характеристиками, можно выполнить гидравлический расчет трубопровода по следующей методике.

Для определения режима течения нефти в изотермическом трубопроводе рассчитывается параметр Хедстрема (He) и обобщенный параметр Рейнольдса (Re^*)

$$He = \frac{\tau_0^{\frac{2-n}{n}} D^2 \rho}{\left[\frac{k}{8} \left(\frac{6n+2}{n} \right)^n \right]^{\frac{2}{n}}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(3n+1)^2}{(2n+1)(5n+3)}$$

$$Re^* = \frac{D^n W^{2-n} \rho}{\frac{k}{8} \left(\frac{6n+2}{n} \right)^n} \cdot \frac{8}{I + \frac{8}{(3n+1)} \left[n + \sqrt{(2n+1)^2 + \frac{In(3n+1)}{4}} \right]} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(3n+1)^2}{(2n+1)(5n+3)}$$

где $I = \frac{\tau_0 D^n}{\frac{k}{8} \left(\frac{6n+2}{n} \right)^n \cdot W^n}$ параметр Ильюшина; D – диаметр трубопровода; W –

скорость жидкости в трубопроводе; ρ – плотность жидкости

ЛЕКЦИЯ

Предварительно рассмотрим задачу о течении жидкости плотности ρ и с коэффициентом динамической вязкости μ сквозь горизонтальную цилиндрическую трубку радиуса a под действием постоянного перепада давлений Δp на участке трубы длиной l . При этом через трубку проходит также постоянный секундный

объемный расход Q . Из двух возможных рассмотрим следующую постановку задачи. Применим метод подобия, основанный на анализе размерностей входящих в рассматриваемую задачу величин:

Задан требуемый расход Q , надо рассчитать необходимый для его получения перепад давления Δp на заданном участке трубы длиной l .

Отвлекаясь от объемных сил (в данном случае силы тяжести) и принимая во внимание стационарность задачи получим, что среди чисел подобия останутся лишь число Эйлера

$Eu = P / (\rho V^2)$ и число Рейнольдса $Re = 2Va/v$. В этом случае (подлежит определению Δp) критерием подобия будет число Рейнольдса Re , а число Эйлера явится его функцией.

Определим, как это было сделано ранее, коэффициент сопротивления λ трубы круглого сечения формулой, согласно формуле сопротивления ($Eu=\lambda/2$)

$$\Delta p = \lambda \frac{l}{\alpha} \frac{\rho w_{cp}^2}{4} (*)$$

при этом будем иметь $\lambda=f(Re)$. Согласно закону Пуазейля: *при установившемся ламинарном движении вязкой несжимаемой жидкости сквозь цилиндрическую трубу круглого сечения секундный объемный расход пропорционален перепаду давления на единицу длины трубы и четвертой степени ее радиуса (или диаметра)*

$$Q = \frac{\pi \alpha^4 \Delta p}{8 \mu l}$$

Если определить из этого закона Δp через среднюю по сечению скорость

$$\Delta p = \frac{32 \mu l w_{cp}}{\alpha^2}$$

и подставить в формулу сопротивления, то после простых приведений получим следующий закон сопротивления для цилиндрических круглых труб:

$$\lambda = \frac{64}{Re}, \quad \text{где } Re = \frac{\rho w_{cp} 2\alpha}{\mu}.$$

Формула сопротивления () только внешне имеет вид квадратичной зависимости от средней скорости. Истинная зависимость от скорости определяется лишь на основании закона сопротивления, выводимого из уравнения движения жидкости.*

Для приближенной оценки сопротивления цилиндрических труб сложного фигурного профиля применяют прием сравнения сопротивлений этих труб с сопротивлением «эквивалентной» им по сопротивлению трубы круглого сечения, у которой за радиус (или диаметр) принимается так называемый «гидравлический» радиус r_r (или диаметр $d_r = 2r_r$), равный *отношению площади нормального сечения S трубы к периметру P сечения*:

$$r_r = \frac{1}{2} d_r = S/P$$

Прием этот достаточно *груб и имеет смысл только, если у сравниваемых труб сечения геометрически близки друг к другу*.

Для выяснения смысла этого приема, рассмотрим связь между перепадом давления Δp на некотором, произвольно выбранном участке трубы l и суммарным трением по внутренней, так называемой «смоченной» поверхности этой трубы. Примем во внимание, что движение стационарно (одинаково во всех сечениях). Это соответствует равновесию объема жидкости, ограниченного двумя сечениями $S_1 = S_2 = S$ трубы, находящимися друг от друга на расстоянии l , и боковой поверхностью трубы, равной произведению периметра сечения P на длину участка l . Условием равновесия служит очевидное равенство (τ_w - переменное, в общем случае, по периметру сечения напряжение трения, ds – дифференциал дуги периметра)

$$S \Delta p = \int_P \tau_w ds \cdot l = P \cdot \frac{1}{P} \int_P \tau_w ds \cdot l = P \bar{\tau}_w l,$$

где через $\bar{\tau}_w$ обозначено среднее по периметру напряжение трения τ_w . Отсюда, применяя введенное понятие гидравлического радиуса, получим

$$\bar{\tau}_w = \frac{\Delta p}{l} r_r (**)$$

т.е. среднее по периметру цилиндрической трубы напряжение трения равно перепаду давления на участке трубы длиной в гидравлический радиус.

В частном случае круглой трубы:

$$S = \pi a^2, \quad P = 2\pi a, \quad r_r = S/P = a/2, \quad d_r = a$$

Напряжение трения в круглой трубе совпадает по величине с перепадом давления на участке длиной в половину радиуса трубы, т. е.

$$\tau_w = \frac{\Delta p}{l} \cdot \frac{a}{2} \quad (***)$$

Проведем в плоскости нормального сечения трубы замкнутый контур С, подобный относительно некоторого центра подобия О контуру С_w, ограничивающему сечение. Применяя формулу (**) к сечениям С и С_w и сохраняя значок w для величин, относящихся к внешнему контуру найдем

$$\bar{\tau} = \frac{\Delta p}{l} r_\Gamma, \quad \bar{\tau}_w = \frac{\Delta p}{l} r_{\Gamma w}$$

откуда следует, что средние значения напряжений трения по подобным контурам относятся как гидравлические радиусы труб, имеющих эти контуры сечений

$$\bar{\tau} / \bar{\tau}_w = r_\Gamma / r_{\Gamma w}$$

В случае трубы круглого сечения ($r_{\Gamma w} = \frac{1}{2} a$, $r_\Gamma = \frac{1}{2} r$, $\bar{\tau}_w = \tau_w$, $\bar{\tau} = \tau$)

Будет выполняться равенство

$$\tau = \tau_w \frac{r}{a} = \tau_w \left(1 - \frac{y}{a} \right), \quad (****)$$

выражающее линейность связи между напряжением трения, приложенным к площадке, перпендикулярной к радиус-вектору любой точки некоторого сечения, и величиной этого радиус-вектора. Равенство (****) в дальнейшем будет применяться неоднократно.

Отметим, что при выводе (**) никак не использовалась ламинарность движения и свойственная этому режиму эпюра скоростей. Таким образом, соотношение (**) может быть применено и к турбулентному движению жидкости по цилиндрической трубе произвольной формы сечения.

Соотношения (*), (**), (***), (****) выражающие баланс движущего жидксть перепада давления с тормозящим движением сопротивлением трения, может применяться к движениям любых сплошных сред по цилиндрическим трубам, в частности к движениям неньютоновских жидкостей, каковыми являются нефтяные дисперсные системы.

Ранее для неньютоновской вязкой жидкости было введено понятие кажущейся вязкости:

$$\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

и текучести

$$\varphi_a = \frac{\dot{\gamma}}{\tau} = \frac{1}{\mu_a} \quad (2)$$

В отличие от ньютоновской жидкости величины μ_a и φ_a — не константы, а функции касательного напряжения.

При движении неньютоновской вязкой жидкости по трубе радиусом a и длиной l под действием перепада давления Δp распределение касательного напряжения по радиусу, как и в случае ньютоновской жидкости, имеет вид:

$$\tau = \tau_a \frac{r}{a} \quad (3)$$

где τ_a — касательное напряжение на стенке трубы, определяемое из соотношения:

$$\tau_a = \frac{a}{2l} \Delta p \quad (4)$$

Распределение скорости по сечению трубы определяется по формуле

$$u(r) = \frac{a}{\tau_a} \int_0^{\tau_a} f(\tau) d\tau \quad (5)$$

где $f(\tau)$ задается реологическим уравнением жидкости $\dot{\gamma} = f(\tau)$.

При любом виде функции $f(\tau)$ расход неньютоновской вязкой жидкости определяется из соотношения

$$Q = \frac{\pi a^3}{\tau_a^3} \int_0^{\tau_a} \tau^2 f(\tau) d\tau \quad (6)$$

Среднеобъемная скорость, представляющая собой отношение расхода жидкости к площади сечения потока, вычисляется следующим образом:

$$w_{ср} = \frac{Q}{\pi a^2} = \frac{a^2}{\tau_a^3} \int_0^{\tau_a} \tau^2 f(\tau) d\tau$$

Установлено, что перепад давления потерянный на сопротивление, всегда растет с увеличением среднеобъемной скорости.

Формулы (2), (3) справедливы *при отсутствии пристенного скольжения*.

При вращательном движении неньютоновской вязкой жидкости между двумя соосными цилиндрами распределение касательного напряжения по радиусу имеет вид:

$$\tau = M / (2\pi r^2) \quad (7)$$

где M — момент сил трения, действующих на единицу длины цилиндра.

Угловая скорость наружного цилиндра Ω при отсутствии пристенного скольжения и неподвижном внутреннем цилиндре определяется по формуле

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_в}^{\tau_н} f(\tau) \frac{d\tau}{\tau} \quad (8)$$

где $\tau_н, \tau_в$ — напряжения сил трения на поверхностях внутреннего и наружного цилиндров соответственно.

Закон распределения скорости в сечении круглой цилиндрической трубы при прямолинейном движении вязко-пластичной жидкости

Для вязко-пластичной жидкости в соответствии с ранее приведенными зависимостями:

$$f = \begin{cases} 0, & \tau \leq \tau_0 \\ \frac{\tau - \tau_0}{\eta}, & \tau > \tau_0 \end{cases} \quad (9)$$

Распределение скорости получим, воспользовавшись формулой (5) и учитывая, что $f(\tau)$

определяется по (9)

$$\begin{aligned} u(r) &= \frac{a}{\tau_a} \int_{\tau}^{\tau_a} f(\tau) d\tau = \frac{a}{\tau_a} \int_{\tau}^{\tau_0} f(\tau) d\tau + \frac{a}{\tau_a} \int_{\tau_0}^{\tau_a} f(\tau) d\tau = \frac{a}{\tau_a} \int_{\tau_0}^{\tau_a} \frac{\tau - \tau_0}{\eta} d\tau + \frac{a}{\tau_a} \int_{\tau}^{\tau_0} f(\tau) d\tau \\ &= \frac{a(\tau_a - \tau_0)^2}{2\eta\tau_a} + \frac{a}{\tau_a} \int_{\tau}^{\tau_0} f(\tau) d\tau. \end{aligned}$$

При $\tau \leq \tau_0$

$$\frac{a}{\tau_a} \int_{\tau}^{\tau_0} f(\tau) d\tau = 0$$

При $\tau \geq \tau_0$

$$\frac{a}{\tau_a} \int_{\tau}^{\tau_0} f(\tau) d\tau = \frac{a}{\tau_a} \int_{\tau}^{\tau_0} \frac{\tau - \tau_0}{\eta} d\tau = -\frac{a(\tau_0 - \tau)^2}{2\eta\tau_a}$$

Учитывая результаты интегрирования, распределение скорости записывается следующим образом:

$$u(r) = \left. \begin{aligned} & \frac{a(\tau_a - \tau_0)^2}{2\eta\tau_a}, \quad \tau \leq \tau_0, \\ & \frac{a(\tau_a - \tau_0)^2}{2\eta\tau_a} - \frac{a(\tau_0 - \tau)^2}{2\eta\tau_a}, \quad \tau \geq \tau_0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Обозначим радиус, при котором касательное напряжение становится равным τ_0 , через r_0

$$r_0 = \frac{2l}{\Delta p} \tau_0 \quad (11)$$

где $\Delta p = p_1 - p_2$ — перепад давления, l — длина трубы.

Учитывая, что

$$\frac{\tau}{\tau_a} = \frac{r}{a}, \quad \frac{\tau_0}{\tau_a} = \frac{r_0}{a}, \quad \tau_a = \frac{a}{2l} \Delta p.$$

После несложных преобразований, получим:

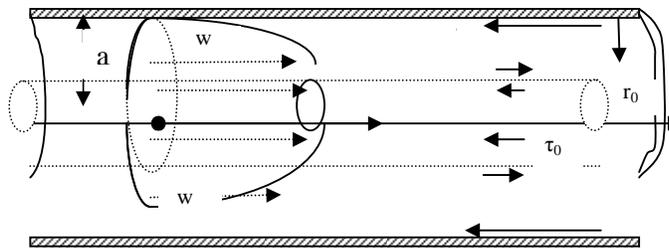
$$u(r) = \frac{a\tau_a}{2\eta} \left(1 - \frac{r_0}{a}\right)^2 = \frac{a^2 \Delta p}{4\eta l} \left(1 - \frac{2l \tau_0}{a \Delta p}\right)^2, \quad r < r_0;$$

$$u(r) = \frac{a\tau_a}{2\eta} \left(1 - \frac{r_0}{a}\right)^2 - \frac{a\tau_0^2}{2\eta\tau_a} \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^2 = \frac{a^2 \Delta p}{4\eta l} \left[1 - \frac{r^2}{a^2} - \frac{4l \tau_0}{a \Delta p} \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)\right], \quad r_0 \leq r \leq a \quad (12)$$

Следовательно, эпюра скоростей имеет вид, показанный на рис. 2 и состоит частью из поверхности параболоида вращения (от стенки трубы до цилиндрической поверхности радиуса r_0), а частью из плоской площадки,

перпендикулярной к оси трубы (в центральной части трубы). В центральной части трубы вязко-пластичная жидкость движется как твердый стержень радиуса r_0 испытывающий упругие деформации и называется ядром течения. Американцы ядро течения называют **lubricated lug flow**.

В некоторых случаях такой «твердый стержень» образуется в непосредственной близости к стенке трубы и по свойству «прилипания» вязкой жидкости к твердой поверхности остаться неподвижным. При этом эффективный диаметр трубы (трубопровода) уменьшается и, как правило, снижается пропускная способность.



Режим движения, при котором имеет место распределение скоростей, показанное на рис. 2, получил название «структурного режима движения». Имея эпюру скоростей, легко определить секундный объемный расход Q вязко-пластичной жидкости сквозь сечение трубы. Расход жидкости через поперечное сечение трубы определится из выражения:

$$Q = \int_{r_0}^a 2\pi r u(r) dr + \pi r_0^2 u(r_0) = \frac{\pi a^4 \Delta p}{8l\eta} \left(1 - \frac{4r_0}{3a} + \frac{1}{3} \frac{r_0^4}{a^4} \right) \quad (13)$$

Формула (13) также впервые была получена Букингамом. При $\tau_0 = 0$ формула (13) переходит в известную формулу Пуазейля. Если принять, что формула распределения скоростей справедлива при $0 \leq r \leq a$, т.е. принять, что уравнения

движения вязко-пластичной жидкости описывают всю область движения, то формула для определения расхода примет вид:

$$Q = \int_0^a 2\pi r u(r) dr = \frac{\pi a^4 \Delta p}{8l\eta} \left(1 - \frac{4r_0}{3a}\right) \quad (14)$$

Отметим, что $\frac{r_0}{a} = \frac{\Delta p_0}{\Delta p}$

Формула (14) часто используется в литературе по бурению нефтяных и газовых скважин. Точность ее увеличивается с уменьшением $\frac{r_0}{a}$. Так, например, при $\frac{r_0}{a} = \frac{1}{2}$, третий член в формуле (14) равен $\frac{1}{48}$ и им можно пренебречь по сравнению с разностью первых двух членов $\frac{1}{3}$. При этом погрешность в определении Q около -6%. Введем обозначение

$$\xi = \frac{a - r_0}{a} = 1 - \frac{r_0}{a}$$

При этом

$$1 - \frac{4r_0}{3a} + \frac{1r_0^4}{3a^4} = 2\xi^2 - \frac{4}{3}\xi^3 + \frac{1}{3}\xi^4$$

Для малых значений ξ можно записать приближенное соотношение:

$$1 - \frac{4r_0}{3a} + \frac{1r_0^4}{3a^4} \cong 2\xi^2 = 2\left(1 - \frac{r_0}{a}\right)^2$$

Следовательно, для малых значений ξ расход приближенно равен

$$Q \cong \frac{\pi a^4 \Delta p}{4l\eta} \left(1 - \frac{r_0}{a}\right)^2 \quad (15)$$

Если принять радиус ядра достаточно большим и близким к a , то приближенно расход можно вычислить по формуле:

$$Q \cong \pi a^2 u(r_0) = \frac{\pi a^4 \Delta p}{4l\eta} \left(1 - \frac{r_0}{a}\right)^2$$

Например при $\xi=0,2$ ($\frac{r_0}{a}=0,8$) погрешность при определении Q по формуле (15) составляет около 13%. При значениях $\xi < 0,2$ эта погрешность уменьшается.

С целью определения реологических параметров вязко-пластичной жидкости τ_0 и η на ротационном вискозиметре, требуется найти связь между угловой скоростью

наружного цилиндра Ω и моментом сил трения M , действующим на единицу длины цилиндра, считая что напряжение трения на наружном цилиндре $\tau_e > \tau_0$.

Угловая скорость наружного цилиндра определяется по формуле (8). Так как по условию касательное напряжение на стенке $\tau_e > \tau_0$, а при уменьшении радиуса касательное напряжение растет (формула (7)), то во всем зазоре $\tau > \tau_0$, и вся жидкость течет. Подставив (9) в (8), получим:

$$\Omega = \frac{1}{2\eta} \int_{\tau_e}^{\tau_i} \frac{\tau - \tau_0}{\tau} d\tau = \frac{1}{2\tau} \left[(\tau_i - \tau_0) - \tau_0 \ln \frac{\tau_i}{\tau_e} \right] \quad (17)$$

В соответствии с формулой (7)

$$\tau_i = M / (2\pi r_i^2) \qquad \tau_e = M / (2\pi r_e^2)$$

Подставив эти соотношения в (17), получим:

$$\Omega = \frac{M}{4\pi\eta} \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_e^2} \right) - \frac{\tau_0}{\eta} \ln \frac{r_e}{r_i} \quad (18)$$

Пример При проведении опыта на ротационном вискозиметре было измерено, что при $\Omega = 60 \text{ с}^{-1}$ $M = 0,05 \text{ Н}$, а при $\Omega = 30 \text{ с}^{-1}$ $M = 0,03 \text{ Н}$. Считая, что жидкость вязко-пластичная найти величины τ_0

и η ($r_i = 2 \text{ см}$, $r_e = 3 \text{ см}$)

Решение Записывая в общем виде соотношение (18) для двух значений Ω (Ω_1, Ω_2) и соответствующих двух значений M (M_1, M_2) получим два линейных уравнения, разрешая которые находим:

$$\eta = \frac{1}{4\pi} \frac{M_1 - M_2}{\Omega_1 - \Omega_2} \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_e^2} \right); \qquad \tau_0 = \frac{1}{\ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right)} \cdot \frac{M_2 \Omega_1 - M_1 \Omega_2}{M_1 - M_2} \cdot \eta$$

Подставляя исходные данные в последние соотношения, получим $\eta = 0,074 \text{ Па с}$; $\tau_0 = 2,73 \text{ Па}$

Примеры для самостоятельного рассмотрения

- Вывести формулу для зависимости расхода Q при течении вязко-пластичной нефти в трубе радиусом a и длиной l от перепада давления Δp и реологических параметров нефти
- Найти закон распределения скорости по радиусу при течении нефти, подчиняющейся степенной зависимости движения

жидкости в круглой трубе радиусом a . Реологические параметры нефти k, n и перепад давления на единицу длины трубы $\Delta p/l$ считать известными.

- Вывести формулу зависимости расхода Q при течении «степенной нефти» в трубе радиусом a и длиной l от перепада давления Δp и реологических параметров k, n .

- По трубе длиной $l = 1000\text{ м}$ и диаметром $d=0.1\text{ м}$ течет вязко-пластичная нефть с реологическими параметрами $\eta = 0,1\text{ Па}\cdot\text{с}$; $\tau_0 = 4,5\text{ (Н/м}^2\text{)}$. Перепад давления $\Delta p = 5 \cdot 10^5$. Найти расход Q и радиус ядра потока r_0 . Ответ: $Q = 6,5 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3/\text{с}$; $r_0 = 1,8 \cdot 10^{-2}\text{ м}$.

- По трубе течет «степенная нефть». Найти отношение максимальной скорости w_{\max} к средней скорости $w_{\text{ср}}$. Ответ: $w_{\max}/w_{\text{ср}} = (3n+1)/(n+1)$.

- Определить момент сил трения, действующих на единицу длины внутреннего цилиндра ротационного вискозиметра, если наружный цилиндр вращается с угловой скоростью $\Omega = 10\text{ с}^{-1}$, $\tau_0 = 5\text{ Н/м}^2$, $\eta = 1\text{ Па}\cdot\text{с}$, радиус наружного цилиндра $r_e = 3\text{ см}$, $r_i = 2,5\text{ см}$. Ответ: $M = 0,026\text{ Н}$.

- По трубе длиной $l = 10\text{ м}$ и диаметром $d = 2\text{ см}$ течет вязко-пластичная нефть. При перепаде давления $\Delta p = 10^4$, расход $Q = 0,01\text{ л/с}$, а при $\Delta p = 3 \cdot 10^4$, расход $Q = 0,05\text{ л/с}$. Определить τ_0 и η . Ответ: $\tau_0 = 1,82\text{ Па}$; $\eta = 0,2\text{ Па}\cdot\text{с}$.

- Вязко-пластичная нефть обладает начальным напряжением сдвига $\tau_0 = 2,5\text{ Па}$ и коэффициентом пластической вязкости $\eta = 0,2\text{ Па}\cdot\text{с}$. Определить кажущуюся вязкость и текучесть при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100\text{ с}^{-1}$. Ответ: $\mu_a = 0,125\text{ Па}\cdot\text{с}$; $\varphi_a = 8\text{ Па}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

- Пользуясь π -теоремой, определить от каких безразмерных параметров зависит коэффициент гидравлического сопротивления при течении вязко-пластичной жидкости в трубе.

Известно, что для бингамовской жидкости условия перехода от структурного режима течения по бесконечно длинной цилиндрической трубе круглого сечения к

турбулентному определяются как

$$\text{Re}_{кр} = \frac{1 - 4\alpha + \alpha^4}{24\alpha} \text{He} \quad \text{He} = 16800 \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2}$$

откуда следует

$$\text{Re}_{кр} = 700 \frac{2 + (1 + \alpha)^2}{1 - \alpha} \quad (19)$$

Здесь $\text{Re}_{кр} = \rho w_{ср. кр} d / \eta$ — критическое число Рейнольдса; $\text{He} = \frac{\tau_0 \rho d^2}{\eta}$ критерий

Хедстрема;

ρ — плотность жидкости; d — диаметр трубы; $w_{ср. кр}$ — среднеобъемная скорость жидкости при критическом режиме течения; $\alpha = \tau_0 / \tau_a$; τ_a — касательное напряжение на стенке трубы при критическом режиме течения.

Анализ многочисленных экспериментальных данных показал, что при $\text{He} < 10^5$ такой метод расчета дает вполне удовлетворительные результаты.

Наряду с уравнением Шведова—Бингама для описания реологического поведения некоторых типов нефти используется степенной закон $\tau = k \dot{\gamma}^n$ (k — мера консистенции; n — показатель поведения жидкости).

При этом обобщенный критерий Рейнольдса Re' $\text{Re}' = \frac{vd\gamma}{1 + \frac{\tau_0 d}{2\eta v}}$ имеет вид:

$$\text{Re}' = \frac{8}{k} \left(\frac{n}{6n + 2} \right)^n \rho d^n w^{2-n}$$

Рассмотрим теперь вопрос о том, как найти численное значение величины $\text{Re}_{кр}$ по известным бингамовским характеристикам жидкости.

Если по данному трубопроводу течет жидкость, то очевидно, что переход от структурного режима ее течения к турбулентному будет происходить при определенных значениях среднеобъемной скорости $w_{ср}$, касательного напряжения τ и градиента скорости на стенке, не зависящих от того, какой именно закон выбран для описания реологического поведения этой жидкости. Следовательно, если известны бингамовские характеристики жидкости τ_0 и η то значения k и n должны быть выбраны так, чтобы при критическом режиме течения значения величины среднеобъемных скоростей получились одинаковыми независимо от вида

реологического уравнения.

Для жидкости, следующей степенному закону, величина среднеобъемной скорости при критическом режиме течения может быть

найдена как $w_{кр} = \frac{nd}{6n+2} \left(\frac{\tau_0}{\alpha^k} \right)^{\frac{1}{n}}$. Для бингамовской жидкости величина $w_{кр}$ может

быть записана в виде $w_{кр} = \frac{\tau_0 2a}{Sen_{кр}}$ где $Sen = \frac{He}{Re} = \frac{\tau_0 2a}{\eta w}$ критерий Сен-

Венана; $Sen_{кр}$ —значение критерия Сен-Венана при критическом режиме течения.

Следовательно, при критическом режиме течения имеет место равенство

$$\frac{n}{6n+2} \left(\frac{\tau_0}{\alpha^k} \right)^{\frac{1}{n}} = \frac{\tau_0 d}{\dot{\gamma} Sen_{кр}}$$

Второе уравнение может быть получено из условия равенства касательных напряжений и градиентов скорости на стенке трубы при критическом режиме течения $\tau_a = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}_a = k \dot{\gamma}_a^n$, откуда следует

$$\left(\frac{\tau_0}{\alpha k} \right)^{\frac{1}{n}} = \frac{\tau_0}{\eta} \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

Совместное решение этих уравнений дает

$$n = \frac{1}{\frac{1-\alpha}{2\alpha} Sen_{кр} - 3}; \quad k = \frac{\tau_0}{\alpha} \left(\frac{\eta}{\tau_0} \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^n \quad (20)$$

Внеся последнее значение в выражение для Re' , получим

$$Re'_{кр} = 8 \frac{\alpha Re_{кр}}{Sen_{кр}} \quad (21)$$

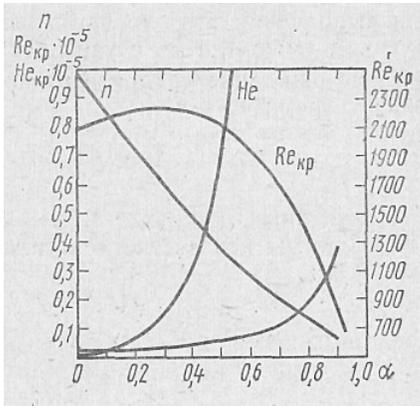
Связь между величинами α и $Sen_{кр}$, полученная из точного решения уравнения Букингама, имеет вид

$$\alpha = \frac{3}{S(Sen_{кр})} \quad (22)$$

где

$$S(Sen) = C \left(1 + \sqrt{1 - \frac{6}{C\sqrt{2b}}} \right); \quad C = \beta \sqrt{\frac{b^3}{2}}; \quad b = \sqrt[3]{\beta^2 \sqrt{\beta^4 - 1} + \sqrt[3]{\beta^2 - \sqrt{\beta^4 - 1}}}; \quad \beta = 1 + \frac{6}{Sen}$$

Таким образом, с помощью выражения (19), (20) и (21) может быть установлена однозначная связь между величинами $Re'_{кр}$, α и $Re_{кр}$.



Результаты расчетов по формулам (19), (20), (21) и (22) приведены на рис.. Непосредственно из рисунка видно, что значениям $He < 10^5$ соответствуют значения $n > 0,4$. При этом величина $Re'_{кр}$ меняется незначительно и в практических расчетах может приниматься равной $Re'_{кр} = 2100$. Величина $Re_{кр}$ в этом же диапазоне значений He монотонно возрастает и меняется от 2100 до 6000.

В заключение следует отметить, что найденные по формулам (20) значения k и n справедливы лишь для критического режима течения. Если перепад давления $p < p_{кр}$ ($p_{кр}$ — перепад давления при критическом режиме течения), то средне-объемные скорости, найденные из уравнения Бингама — Шведова и степенного закона, будут различаться между собой тем больше, чем больше величина p отличается от $p_{кр}$.

Установим закон сопротивления для течения вязко-пластичной нефтяной дисперсной системы в цилиндрических круглых трубах. Используем ту же формулу сопротивления (*), что и для ньютоновской вязкой жидкости. Средне-объемная (средняя по сечению) скорость $w_{ср}$ для вязко-пластичной нефти имеет вид:

$$w_{ср} = \frac{Q}{\pi a^2} = \frac{a^2 \Delta p}{8l\eta} \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{\tau_0}{a} \right) + \frac{1}{3} \frac{\tau_0^3}{a^3} \right] = \frac{a^2 \Delta p}{8l\eta} \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{2l\tau_0}{a\Delta p} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{2l\tau_0}{a\Delta p} \right)^3 \right] =$$

$$= \frac{a^2 \Delta p}{8l\eta} F' \left(\frac{2l\tau_0}{a\Delta p} \right) = \frac{a^2 \Delta p}{8l\eta} F' \left(\frac{\tau_0}{\tau_{0к}} \right) \quad (23)$$

К сожалению, равенство (23) относительно Δp простым образом разрешено быть не может. Поэтому применяется следующий прием. Из (23) следует

$$\lambda = \frac{64}{Re} F\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha\Delta p}\right); \quad Re = \frac{\rho w_{cp} 2a}{\eta} \quad (24)$$

с другой стороны из (23) может определено число Рейнольдса

$$Re = \frac{\rho \alpha^2 \Delta p}{4l\eta^2} F\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha\Delta p}\right) = \frac{\rho \alpha^2 \tau_0}{8\eta^2} F_1\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha\Delta p}\right) \quad F_1\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha\Delta p}\right) = \frac{F\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha\Delta p}\right)}{\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha\Delta p}\right)} \quad (25)$$

Безразмерное число $\frac{\rho \alpha^2 \tau_0}{8\eta^2}$ не содержит Δp . Оно характеризует вязко-пластические свойства жидкости. Совокупность двух равенств

$$\lambda = \frac{64}{Re} F\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha\Delta p}\right) \quad Re = \frac{\rho \alpha^2 \tau_0}{8\eta^2} F_1\left(\frac{2l\tau_0}{\alpha\Delta p}\right)$$

можно рассматривать как параметрическое (роль параметра играет величина $2\tau_0 l / \alpha \Delta p$) выражение закона сопротивления движению в трубах вязко-пластических жидкостей. Исключая из последней системы равенств параметр $2\tau_0 l / \alpha \Delta p$, получим

$$\frac{\lambda Re}{64} = \Phi_1\left(\frac{\eta^2}{\rho \alpha^2 \tau_0} \cdot \frac{\rho w_{cp} 2a}{\eta}\right)$$

откуда следует общий вид закона сопротивления движению вязко-пластичной нефти по трубам круглого сечения

$$\lambda = \frac{64}{Re} \Phi\left(\frac{\tau_0 2a}{\eta w_{cp}}\right), \quad Re = \frac{\rho w_{cp} 2a}{\eta} \quad (26)$$

Таким образом, в теории подобия течений вязко-пластичной нефти по круглым цилиндрическим трубам имеют место два критерия подобия:

○ Число Рейнольдса $Re = \frac{\rho w_{cp} 2a}{\eta}$; характеризующее влияние структурной вязкости

○ Число Сен-Венана (так называемый «параметр пластичности») $Sen = \frac{\tau_0 2a}{\eta w}$

определяющий эффект пластичности нефти. Отметим, что параметр пластичности не влияет на переходной процесс от ламинарного движения к турбулентному.

ЛЕКЦИЯ (нестационарная реология)

Задачи контроля и управления технологическими процессами транспортировки все чаще приводят к необходимости моделирования движения структурированных неоднородных нефтяных сред, характеризующихся сложными (неравновесными и нелинейными) реологическими свойствами. Это типично для транспортировки парафинистой и асфальтено-смолистой нефти, нефтеводогазовой смеси, растворов полимеров и поверхностно-активных веществ.

Сведения о свойствах отдельных элементов структурированных сред и особенностях процессов взаимодействия между ними, как правило, отсутствуют или же получение их затруднительно. Поэтому для изучения кооперативных эффектов, имеющих место при движении реологически сложных жидкостей, целесообразно использование теории самоорганизации (синергетики), изучающей наиболее общие свойства поведения сложных систем.

Поиск эффективных средств и способов транспорта и хранения нефти путем целенаправленного использования нелинейных и неравновесных реологических и физико-химических свойств сред, взаимодействующих с физическими полями, связан с усложнением физического содержания математических моделей. Как и всякие большие системы, объекты трубопроводной транспортировки требуют использования целой иерархии моделей — от дифференциальных до интегральных, от детерминированных до адаптивных, — способных описать не только различные уровни организации систем, но и взаимодействие между этими уровнями.

Одним из самых интересных и важных разделов синергетики является теория так называемого динамического хаоса. Компьютеризация систем управления технологическими процессами транспортировки связана с использованием очищенных, сглаженных сигналов (т. е. предполагается, что хаотическая составляющая представляет собой только помеху). Однако в ряде случаев случайные колебания, возникающие при транспортировке реологически сложных сред, имеют детерминированный характер. Они порождаются самой системой и поэтому могут служить источником информации о внутренних характеристиках транспортируемой среды. Теория самоорганизации показывает, что эволюция систем со сложно организованной внутренней структурой, оказывается очень чувствительной к малым возмущениям.

В такой ситуации резко возрастает роль малых величин и эффектов, которые будучи задействованы вовремя, позволяют управлять процессами самоорганизации, направляя их желательным образом. Малые эффекты играют роль спускового крючка, запускающего в действие скрытые резервы систем. В этом механизме заключается причина часто наблюдаемого, но труднообъяснимого влияния малых физических полей на технологические процессы. Трубопроводная транспортировка реологически сложных сред сопровождается процессами самоорганизации, которые могут привести к образованию диссипативных структур и смене детерминированного поведения хаотическим. Поведение реологически сложных НДС зачастую определяется происходящими в них релаксационными процессами. В механике релаксация описывается путем введения взаимопроникающих сред, взаимодействующих друг с другом.

Релаксационные явления в НДС связаны с взаимодействием структурных единиц, образующих иерархию взаимопроникающих подсистем различной сложности, со своим временем релаксации

Описание нестационарных процессов в неньютоновских средах

Согласно представлениям структурно-кинетической теории [1-5] процессы разрушения и восстановления структуры в неньютоновских средах можно схематично представить как прямую и обратную химические реакции.

Пусть N_0 - число структурных связей в единице объема материала до начала разрушения структуры, $N(t)$ и $N_1(t)$ - число разрушенных и неразрушенных связей соответственно, $s(t) = N(t)/N_0(t)$ $s_1(t) = 1 - s(t)$ – доли (или концентрации) этих связей.

Ясно, что чем больше концентрация неразрушенных связей, тем больше связей может распасться в единицу времени. В то же время увеличение концентрации разрушенных связей приводит к возрастанию интенсивности их восстановления (поскольку увеличивается вероятность встречи разорванных «концов» пространственной сетки). Поэтому по мере тиксотропного разрушения структуры при $\dot{\gamma} = \text{const}$ скорость разрушения связей уменьшается, а скорость восстановления связей растет. В конце концов, скорости образования и разрушения структуры /U

станут равными друг другу и наступит динамическое равновесие, характеризующееся некоторым стационарным значением $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ (τ и $\dot{\gamma}$ - напряжение и скорость сдвига).

Последовательное развитие этих представлений с использованием подходов, разработанных в теории химических реакций, приводит к кинетическим уравнениям вида

$$\frac{ds}{dt} = f(s, \dot{\gamma}) \quad (1)$$

моделирующим нестационарные процессы в неньютоновских средах. Эффективная вязкость материалов μ_a считается некоторой функцией величины s , требующей специального задания: $\mu_a = \mu_a(s)$.

Простейшее линейное уравнение вида (1) можно записать по аналогии с кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{ds}{dt} = k_1(\dot{\gamma}) \cdot s_1 - k_2(\dot{\gamma}) \cdot s \quad (2)$$

где $k_1 = k_1(\dot{\gamma})$ и $k_2 = k_2(\dot{\gamma})$ - константы скоростей «реакций» разрушения и восстановления связей, в общем случае зависящие от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Зависимость $\mu_a = \mu_a(s)$ в линейном приближении может быть задана соотношением

$$\mu_a = \mu_0 - (\mu_0 - \mu_\infty) \cdot s \quad (3)$$

Согласно (3) при $s = 0$ (неразрушенная структура) $\mu = \mu_0$, а при $s = 1$ (полностью разрушенная структура) $\mu_a = \mu_\infty$

Из (2) и (3) легко получить уравнение

$$\lambda(\dot{\gamma}) \frac{d\mu_a}{dt} + \mu_a = \mu_s(\dot{\gamma}) \quad (4)$$

где $\lambda(\dot{\gamma}) = \frac{1}{k_1 + k_2}$, $\mu_s(\dot{\gamma}) = \mu_0 - \Delta\mu \cdot \frac{k_1}{k_1 + k_2}$, $\Delta\mu = \mu_0 - \mu_\infty$

Решение (4) с начальным условием $\mu_a(0) = \mu_0$ имеет (при $\dot{\gamma} = const$) вид:

$$\mu_a = \mu_s + (\mu_0 - \mu_s) \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)$$

Согласно этому соотношению, $\mu_a \rightarrow \mu_s$ при $\frac{t}{\lambda} \rightarrow \infty$. Следовательно, функция $\mu_s(\dot{\gamma})$ определяет равновесное (стационарное) значение вязкости, соответствующее данному значению $\dot{\gamma}$. Поскольку уже при $t > 3\lambda$ $e^{-t/\lambda} \approx 0$, то величина $\lambda(\dot{\gamma})$ имеет смысл характерного времени установления равновесия.

Обобщением (2) является нелинейное кинетическое уравнение, предложенное Денни и Бродки (D. A. Denny, R. S. Brodkey, 1962 г.) [Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. – М.: Химия, 1977. -439 с.]:

$$\frac{ds}{dt} = k_1(\dot{\gamma}) \cdot (1-s)^n - k_2(\dot{\gamma}) \cdot s^m \quad (5)$$

где n и m - постоянные, аналогичные стехиометрическим коэффициентам, используемым в химической кинетике.

В теории Денни и Бродки принимается, что $k_2 = \text{const}$, а константа скорости разрушения является возрастающей функцией скорости сдвига:

$$k_1 = k_0 \dot{\gamma}^p.$$

Предполагается также, что эффективная вязкость определяется соотношением (3).

При достаточно продолжительном деформировании с постоянной скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ устанавливается равновесное состояние, определяемое

условием $\frac{ds}{dt} = 0$, которое можно, используя (3) и (5), переписать в виде:

$$k_0 \left(\frac{\mu_a - \mu_e}{\Delta \mu} \right)^n \dot{\gamma}^p = k_2 \left(\frac{\mu_a - \mu_e}{\Delta \mu} \right)^m \quad (6)$$

Соотношение в неявном виде определяет равновесную зависимость кажущейся вязкости от скорости сдвига $\mu_a = \mu_a(\dot{\gamma})$. Существенным недостатком подобных теорий является наличие большого числа констант, не поддающихся теоретической оценке, поэтому они вряд ли могут быть использованы для непосредственного описания экспериментальных данных. Модели такого рода предназначены, скорее, для выявления качественных особенностей нестационарных процессов в реологически сложных средах.

Рассмотрим некоторые возможные пути уточнения кинетических моделей неньютоновских сред.

Как известно, скорость диссипации механической энергии в единице

объема жидкости равна $W = \mu_a \dot{\gamma}^2$. Естественно предположить, что часть этой энергии тратится на разрушение структурных связей, поэтому константу скорости разрушения k_1 можно считать функцией величины W . Это позволяет уточнить вид зависимости k_1 от скорости сдвига:

$$k_1 = k_1(\mu_a(s) \dot{\gamma}^2)$$

Повреждения пространственной «сетки» могут служить центрами, в окрестностях которых процессы деструкции резко ускоряются («где тонко, там и рвется»), поэтому константу скорости разрушения структуры можно считать возрастающей функцией концентрации разрушенных связей s .

Приведенные выше соображения можно учесть, например, в следующем кинетическом уравнении:

$$\frac{ds}{dt} = -k_2 s + k_0 \mu_a(s) \dot{\gamma}^2 (1-s) \quad (7)$$

где k_0 - некоторая постоянная.

Эффективная вязкость сильнее всего меняется также на начальной стадии разрушения структуры, поэтому линейная связь (3) качественно неверна. Вместо нее целесообразно использовать экспоненциальные зависимости вида

$$\mu_a(s) = \mu_{\infty} + (\mu_0 - \mu_{\infty}) \exp\left(-\frac{s}{s_0}\right)$$

Здесь величина s_0 определяет область, в которой эффективная вязкость меняется наиболее значительно (рис. 3.1).

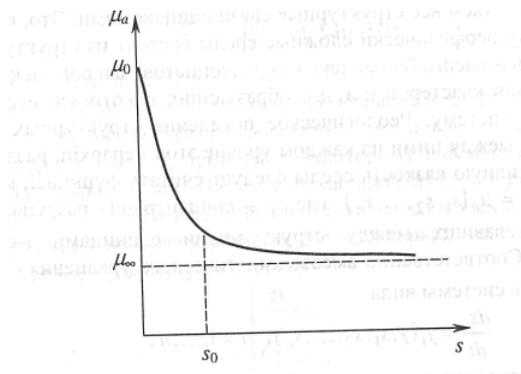


Рис. 3.1. Зависимость эффективной вязкости от концентрации разрушенных связей

Для описания нестационарных процессов в средах характеризующихся образованием структурных связей под действием деформаций (реопектических) может быть предложено кинетическое уравнение

$$\frac{dq}{dt} = k_2 q \dot{\gamma} - k_1 q^m \dot{\gamma}^2 \quad (9)$$

где q - концентрация структурных связей, образовавшихся в результате сдвиговых деформаций, k_1 и k_2 - константы скоростей разрушения и восстановления связей, m - порядок «реакции» разрушения структуры.

Согласно (9) при малых $\dot{\gamma}$ имеет место структурообразование, интенсивность которого пропорциональна скорости сдвига. С увеличением $\dot{\gamma}$ второй член в правой части (3.9) начинает превышать первый, т. е. процессы разрушения структуры превалируют над процессами структурообразования. Это вполне согласуется с тем, что реопектические эффекты на практике наблюдаются лишь при достаточно малых скоростях сдвига. Из (9) следует, что скорость структурообразования пропорциональна концентрации структурных связей. Это связано с предположением о том, что уже существующие связи служат центрами, ускоряющими образование новых, аналогично тому, как зародыши ускоряют зарождение новой фазы. Поскольку увеличение концентрации образовавшихся при сдвиге связей должно привести к увеличению скорости деструкции по сравнению со скоростью структурообразования, константа m в (9) должна удовлетворять условию $m > 1$.

Считая, что состояние неньютоновской среды можно характеризовать всего лишь одной переменной - концентрацией связей - мы тем самым неявно считаем все структурные связи одинаковыми. Это, конечно, не так, поскольку реологически сложные среды состоят из структурных единиц различного масштаба (молекул, их ассоциатов, макромолекул, кластеров, ассоциатов кластеров и т. д.), образующих некоторую иерархически построенную систему. Реологическое поведение структурных единиц и теснота связи между ними на каждом уровне этой иерархии различны. Поэтому эффективную вязкость среды следует считать функцией многих переменных $\mu_a = \mu_a(s_1, s_2, \dots, s_n)$, где S_i - концентрация разрушенных связей, существовавших между структурными единицами i -го уровня ($i = 1, 2, \dots, n$). Соответственно вместо кинетического уравнения (1) следует рассмотреть системы вида

$$\frac{ds_i}{dt} = f_i(\dot{\gamma}, s_1, s_2, \dots, s_n) \quad (10)$$

При построении таких моделей делаются более или менее правдоподобные рассуждения об основных структурных единицах и схеме «реакций» с их участием. Однако практическая ценность подобных теорий весьма мала, поскольку «внутренние» переменные s_i являются *ненаблюдаемыми* - в настоящее время еще не разработаны методы экспериментального определения этих величин. Нужно

иметь в виду так называемый принцип неопределенности, который формулируется примерно так: с увеличением сложности системы возможность точного, имеющего практическое значение, представления уменьшается. Одно из следствий этого принципа заключается в том, что неопределенность решения увеличивается при более глубоком анализе реальной задачи

Отметим, что в случае одной переменной s модель (1) может быть, в принципе, переписана относительно наблюдаемой величины y (см., например, уравнение 4).

Система (10) содержит большое число теоретически не определяемых параметров, подбором которых можно объяснить любые экспериментальные данные, поэтому проверка ее адекватности невозможна. Более того, одним и тем же экспериментальным данным могут удовлетворять различные наборы параметров. Все это лишает модели вида (10) предсказательной силы.

Здесь уместен анекдот, прекрасно описывающий ситуацию с теориями, в которых параметры «подгоняют» под экспериментальные результаты.

Офицер северян во время гражданской войны в США видит на дверях амбаров множество от руки нарисованных мишеней, в середине каждой из которых - след пули, попавшей точно в «яблочко». «Кто это тут упражнялся? Неплохой стрелок», - говорит он. «Да это Билли Джонс баловался с кольцом. Но если честно, то он совсем не умеет стрелять». «Как же так?» «Так он сначала стреляет, а уже потом рисует круги вокруг пробоины».

Иными словами, сложность модели (10) не соответствует объему доступной на данное время теоретической и экспериментальной информации. Приемлемым выходом в этой ситуации может стать использование дифференциально-разностных моделей (т. е. дифференциальных уравнений с запаздывающим аргументом) вида

$$\frac{ds(t)}{dt} = f(\dot{y}(t), s(t), s(t - \tau)) \quad (11)$$

Возможность замены системы (10) одним уравнением (11) физически можно объяснить тем, что цепочка «реакций» разрушения крупных структурных единиц на более мелкие (или восстановления крупных структурных единиц из мелких) приводит к некоторому *запаздыванию* в процессах структурообразования. Наличие отклоняющегося аргумента в модели (11) позволяет в какой-то мере учесть это

запаздывание, не выписывая в явном виде кинетические уравнения для всех иерархических уровней.

Для примера рассмотрим систему

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = y, \\ \frac{dy}{dt} = -x, \end{cases}$$

Исключив переменную y , получим дифференциальное уравнение второго порядка

$$x'' + x = 0,$$

имеющее частное решение $x = C \cdot \sin t$. Легко проверить, что эта функция является одновременно и решением уравнения

$$\frac{dx}{dt} = -x \left(t - \frac{\pi}{2} \right)$$

Таким образом, дифференциально-разностное уравнение первого порядка с отклоняющимся аргументом в каком-то смысле аппроксимирует систему дифференциальных уравнений.

Релаксационные явления в реофизически сложных средах связаны с медленным развитием процессов перегруппировки структурных единиц различного масштаба. (Так, в случае полимеров таковыми являются гибкие молекулы, их отдельные сегменты или же пачки, образованные этими молекулами.) Эти процессы приводят к запаздыванию изменений деформации от изменения напряжения (гистерезис, упругое последствие, релаксация напряжения и т. д.) и могут быть описаны с помощью моделей упругих тел с внутренним трением и вязких тел, обладающих упругостью. Механические модели вязкоупругих тел полезны для понимания качественных особенностей явлений релаксации, но их применение к количественному описанию реальных материалов требует построения очень сложных систем, состоящих из большого числа различных пружин и вязких элементов (что связано с наличием иерархии структурных единиц различного масштаба, приводящей к иерархии широко распределенных времен релаксации). Ясно, что сложные модели не могут оказаться эффективными - слишком велики трудности, связанные с определением многочисленных релаксационных параметров по

экспериментальным данным, а также с решением задач моделирования движения сред с широким спектром времен релаксации.

Андрианов И.В., Маневич Л.И. Асимптотология: идеи, методы, результаты. –М.: АЛАН, 1994. – 159 с.

Характеристики многофазных систем

Основные трудности моделирования движения многофазных систем связаны с заданием реологических и теплофизических свойств. Показано, что Паде-аппроксимации эффективны при решении и таких задач. Рассмотрим, например, соотношения, определяющие зависимость вязкости суспензии (жидкости со взвешенными в ней твердыми частицами) от концентрации взвешенных частиц. В 1905 г. А. Эйнштейн в своей работе, посвященной теории флуктуационного (броуновского) движения, получил знаменитую формулу

$$\mu = 1 + 2,5c, \quad (14)$$

где μ - отношение эффективной вязкости суспензии к вязкости жидкости, c - объемная концентрация твердых частиц.

Позднее, после довольно сложных расчетов, было получено следующее приближение:

$$\mu = 1 + 2,5c + 5c^2. \quad (15)$$

Но даже без обращения к экспериментальным данным, на основе априорных соображений, можно заключить, что как зависимость (14), так и зависимость (15) верны только для очень малых значений c .

Физическая интуиция подсказывает, что функция $\mu(c)$ должна иметь особенность внутри интервала $[0, 1]$, связную с тем, что даже при не очень больших значениях c частицы оказываются упакованными настолько плотно, что суспензия практически перестает течь: $\mu \rightarrow \infty$. Ясно, что зависимости (14), (15) не отражают это обстоятельство.

В этой ситуации логично обратиться к Паде-аппроксимации, поскольку дробно-рациональные функции допускают разрывы.

Применение Паде-преобразования к формуле Эйнштейна заключается в аппроксимации вязкости функцией

$$\mu = \frac{1}{1 + \beta c}$$

Коэффициент β находится из условия $\mu \approx 1 - \beta c = 1 + 2.5c$ при $c \rightarrow 0$.
Отсюда $\beta = -2,5$ и

$$\mu = \frac{1}{1 - 2.5c} \quad (16)$$

Более точная аппроксимация

$$\mu = \frac{1 + 0.5c}{1 - 2c} \quad (17)$$

получается Паде-преобразованием формулы (15).

На рис. 6 зависимости (14)-(17) представлены кривыми 1-4 соответственно. Как видим, зависимость (17) хорошо описывает экспериментальные результаты Кригера [Кристенсен Р. Введение в механику композитов. – М.: Мир, 1982], представленные на рисунке черными кружками.

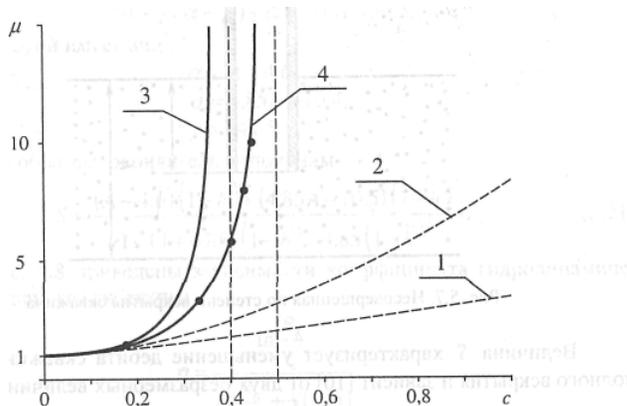


Рис. 2. Зависимость вязкости суспензии от концентрации твердых частиц • - экспериментальные точки; 1-4 - расчетные кривые.

Этот пример наглядно показывает, как априорная информация (в данном случае информация об особенности функции) позволяет восстановить вид зависимости, опираясь на сведения о ее поведении в «малом».

ЛЕКЦИЯ (регулирование гидравлического сопротивления)

Одним из приемов используемых в практике трубопроводного транспорта для изменения реологических характеристик транспортируемой среды является

смешение (компаундирование) различных нефтей.

При смешении низко- и высокомолекулярных соединений кроме формирования ССЕ в объеме на стенках различных поверхностей (сосудов, резервуаров и т. п.) образуются граничные слои, состоящие в основном из высокомолекулярных соединений, склонных к структурированию. Толщина граничных слоев в общем случае зависит от молекулярной массы и природы составляющих компонентов жидкости, от степени лиофильности поверхности и от величины и вида внешнего воздействия граничных слоев и обуславливает проявление так называемого пристеночного эффекта.

Перераспределение молекулярных соединений между фазами и поверхностное натяжение.

Разделение различными методами многокомпонентного нефтяного сырья на более узкие фракции преимущественно близких по химическому потенциалу однотипных соединений основано на фазовых переходах (кипение—конденсация, адсорбция — десорбция, кристаллизация — растворение и др.).

Известно, что переход веществ из одной фазы в другую и соответственно перераспределение соединений (концентрация в каждой фазе близких по химическому потенциалу компонентов) происходит значительно легче на поверхности частиц, чем в объеме фазы. Это обстоятельство обусловлено существенным различием свойств (например, плотностей), возникающих под внешним воздействием, элементов структуры дисперсной фазы и исходной фазы. Вследствие достижения необходимого значения разности плотностей — обеспечивается перемещение (по закону Стокса) элементов структуры дисперсной фазы и расслоение системы на составные компоненты.

В нефтяном сырье при внешних воздействиях (компаундирование разнородных видов сырья, нагрев или охлаждение) может самопроизвольно сформироваться элемент структуры дисперсной фазы — ССЕ.

При формировании адсорбционно-сольватного слоя из жидкой фазы необходимо, чтобы энергия ММВ соединений, переходящих в слой, значительно превосходила энергию ММВ среды. Согласно правилу выравнивания полярностей Ребиндера, в слое концентрируется вещество, обладающее полярностью, промежуточной между полярностями веществ в ядре и дисперсионной среде раздела фаз. Так, на границе

фаз асфальтены — парафины ароматические углеводороды хорошо взаимодействуют с поверхностью ядер ССЕ. На следующих стадиях происходит рост размеров ССЕ. При достижении необходимой разности плотностей между исходной фазой и ССЕ, последние начинают перемещаться по системе и формируют межфазный слой — поверхность разрыва — границы разделяющей фазы (подсистемы) со схожими свойствами. Поверхность разрыва представляет собой переходный слой — реальный объект, обладающий объемом. Внутри межфазного слоя в результате его разрушения происходит непрерывное изменение свойств от характерных для дисперсной системы до свойств новой фазы. В зависимости от степени искривления поверхности ядер ССЕ различают макрогетерогенные (плоская поверхность) и микрогетерогенные (искривленная поверхность) системы. По мере перехода от макрогетерогенных систем к микрогетерогенным существенно увеличивается поверхность раздела и роль поверхностных явлений. При увеличении размеров коллоидных частиц происходит уменьшение их межфазной поверхности, в результате часть соединений с поверхности раздела переходит в объемную фазу. В общем случае по мере искривления поверхности ядер ССЕ могут происходить изменения масс и химических составов как дисперсной фазы, так и адсорбционно-сольватного слоя и дисперсионной среды, в конечном счете приводящих к перераспределению соединений между фазами.

Различие составов слоев и сосуществующих объемных фаз является основой для реализации методов разделения смесей (перегонка, адсорбция, деасфальтизация, экстракция и др.) и получения нефтепродуктов (бензинов, керосинов, рафинатов, экстрактов, адсорбатов и др.), включающих соединения с близкими значениями химических потенциалов. То же различие составов является основой для целенаправленного управления реологическими свойствами НДС

В общем случае в дисперсных системах стремление к уменьшению свободной поверхностной энергии может проявляться двумя путями: преимущественно понижением поверхностного натяжения в результате перехода поверхностно-активных веществ из среды на поверхность ядра ССЕ и снижением поверхности в результате коалесценции ядер ССЕ.

Рассмотрим поведение молекулярных растворов, когда поверхность жидкости находится в контакте с ее парами. Поверхность раздела (межфазный слой) имеет

специфическое строение, влияющее на ее свойства. Межфазный слой включает в себя вещества обеих соприкасающихся фаз и имеет промежуточные свойства между жидкостью и паром. Для того чтобы молекулам жидкости попасть в паровое пространство, они должны пройти через межфазный слой. В межфазном слое (толщина которого варьирует от моно- до полислоя) изменяются свойства жидкости от их объемных значений до тех, что характерны для пара. Эта разница сил в межфазном слое приводит к сокращению поверхности, на что затрачивается работа, связанная с преодолением сил ММВ в объеме. Другими словами, чтобы попасть молекулам из объема в межфазный слой, необходимо совершить работу. Эта работа затрачивается на создание пузырька в объеме жидкости.

Количество энергии, которое необходимо затратить, чтобы сформировать единицу новой поверхности (пузырька), называют удельной поверхностной энергией.

Поверхностное натяжение вызывает особое состояние адсорбционно-сольватного слоя ССЕ. Оно стягивает объем капли, пузырька, создавая как бы упругую оболочку, придает им определенную форму (например, сферическую), препятствует распаду и слиянию ядер ССЕ друг с другом.

Обычно чем выше ММВ, тем выше поверхностное натяжение. В связи с этим поверхностное натяжение на границе с газовой фазой возрастает по мере перехода от жидкостей к твердым телам. Среди жидкостей оно меньше у неполярных, имеющих слабые ММВ, чем у полярных.

На поверхностное натяжение молекулярных растворов влияет ряд факторов (концентрация растворенного вещества, температура, давление и т. д.). Растворенные вещества могут изменять поверхностное натяжение, и они подразделяются на поверхностно-активные и поверхностно-инактивные.

Следует всегда иметь в виду, что с повышением температуры происходит уменьшение плотности упаковки молекул, снижается энергия межмолекулярных взаимодействий, в результате чего снижается поверхностное натяжение в нефтяных системах. При критической температуре оно равно нулю.

С повышением давления (степень упаковки молекул в жидкостях увеличивается), молекулярной массы и полярности молекул поверхностное натяжение возрастает. Изменение поверхностного натяжения в нефтяной системе с повышением давления объясняется попаданием большего количества

низкомолекулярных соединений обратно в жидкость.

Большинство органических жидкостей имеет поверхностное натяжение в пределах 0,025—0,040 Н/м. По мере перехода от бензинов к дизельным топливам и остаткам поверхностное натяжение возрастает. Особенно велико поверхностное натяжение твердых нефтепродуктов (примерно, на порядок выше, чем для жидкостей). Расчет поверхностного натяжения может быть проведен по имеющимся в литературе зависимостям.

Для диспергированных частиц поверхностное натяжение на границе ядра с адсорбционно-сольватным слоем весьма велико, что усиливает роль поверхностных явлений, приводящих к формированию вокруг ядра адсорбционно-сольватного слоя значительной толщины. Внешними воздействиями представляется возможным влиять на отношение h/g в значительных пределах, что позволяет регулировать поверхностное натяжение между ядром и адсорбционно-сольватным слоем.

По мере нагрева нефтей преобладают процессы формирования частиц дисперсной фазы в виде ассоциатов по сравнению с процессами выделения летучих компонентов в виде газовых пузырей. Размеры пузырей и ассоциатов удается регулировать различными приемами. Из теоретических соображений следует ожидать, что четкость разделения низко- и высокомолекулярных соединений может быть достигнута при переводе нефтяных систем в I экстремальное состояние, как уже было сказано выше. С этой целью применяют различные технологические способы: компаундирование различающихся по составу нефтей в определенном соотношении, введение в систему различных добавок, изменение давления в системе, воздействие на систему механических, электрических, ультразвуковых полей.

При компаундировании нефтей, содержащих высокомолекулярные соединения, актуальны вопросы регулирования агрегативной устойчивости образующейся нефтяной дисперсной системы. При смешении формируются структурные единицы, при определенных условиях вызывающие расслоение нефтяных дисперсных систем с образованием осадков при хранении и транспортировке. В каждом случае специальные мероприятия (введение ПАВ-стабилизаторов в оптимальных количествах; изменение состава дисперсионной среды и т. д.) позволяют предупредить нежелательные явления.

Свойства нефтепродуктов определяются условиями их дальнейшей эксплуатации, хранения. Так, профилактические средства различного назначения должны характеризоваться высокими тиксотропными свойствами. Соответствующими исследованиями показано, что период восстановления полностью разрушенной структуры зависит от группового состава профилактического средства, температуры его применения. Кроме того, необходимо обеспечить определенный уровень агрегативной устойчивости профилактических средств с целью предупреждения расслоения нефтяной дисперсной системы на фазы при транспортировании и хранении. Поэтому выбор компонентов для нефтяной композиции следует проводить с учетом их влияния на структурно-механические свойства и агрегативную устойчивость нефтяной системы.

В большинстве случаев приемы по регулированию коллоидно-дисперсного строения нефтяных систем в процессе ее транспортировки не требуют значительных материальных затрат.

Пути снижения гидравлического сопротивления трубопроводов

Эта проблема решается по разному для ньютоновских маловязких нефтей и нефтепродуктов движущихся в турбулентном режиме, и для парафинистых нефтей.

Добавка малых количеств высокомолекулярных полимеров к маловязким нефтям и нефтепродуктам – один из важных способов повышения пропускной способности трубопроводов. Эффект снижения гидравлического сопротивления при добавлении в турбулентный поток небольших количеств определенных полимеров был обнаружен в 1948 году Томсом. При ламинарных течениях жидкости эффект Томса не наблюдается. Добавки полимеров практически не оказывают влияния на величину критического числа Рейнольдса, характеризующего переход ламинарного режима в турбулентный.

Эффект Томса в трубопроводах проявляется лишь при достижении касательного напряжения на стенке некоторого так называемого порогового значения. Этому пороговому значению соответствует так называемое пороговое значение числа Рейнольдса $Re_{пор}$.

С ростом числа Рейнольдса при постоянной концентрации полимерной добавки эффект снижения гидравлического сопротивления увеличивается, достигая своего максимального значения. Максимальное снижение гидравлического сопротивление

наступает примерно при числах Рейнольдса на порядок больше $Re_{пор}$. В зоне гидравлически гладких труб дальнейшее увеличение числа Рейнольдса не приводит к росту эффекта Томса.

Эффект Томса имеет место в полимерных растворах при малых концентрациях $c \approx 10^{-6}$: 10^{-4} . С ростом концентрации гидравлическое сопротивление уменьшается, достигая своего максимального значения (величины снижения) при некоторой оптимальной концентрации $c_{опт}$. С дальнейшим увеличением концентрации темп снижения гидравлического сопротивления уменьшается.

Эффект Томса зависит также от относительной молекулярной массы добавок полимеров. Эксперименты показывают, что с увеличением относительной молекулярной массы полимеров эффект Томса растет. Однако при одной и той же концентрации относительная молекулярная масса полимеров не является единственной характеристикой, определяющей эффект. Большое значение имеет структура молекул полимера. Полимеры с линейной структурой молекул оказывают более сильное влияние на эффект Томса по сравнению с полимерами, имеющими разветвленные макромолекулы.

Полимерные добавки в турбулентном потоке жидкости в трубах оказывают влияние в основном на турбулентность в пристенной области. Структура потока в ядре практически не изменяется. Добавки полимеров в основном приводят к увеличению толщины вязкого подслоя у стенки трубы, к снижению высокочастотных пульсаций скоростей и уменьшению турбулентной вязкости.

Основные гипотезы, объясняющие эффект снижения гидравлического сопротивления при добавке полимеров в турбулентный поток жидкостей предполагают наличие связей макромолекул полимера с турбулентным потоком. Макромолекулы раствора полимера ориентируются так, что вытянутые молекулярные клубки располагаются вдоль течения. Ориентированные макромолекулы способны препятствовать обмену субстанцией между двумя зонами. С увеличением степени турбулентности растет растяжение макромолекул и увеличивается их влияние на турбулентный поток. Это приводит к снижению турбулентного обмена в поперечном направлении в вязком подслое, что обуславливает увеличение толщины вязкого подслоя.

Основной недостаток многих высокомолекулярных полимеров – необратимая потеря способности понижать гидравлическое сопротивление трения при сдвиговом течении и старении. Это явление называется деградацией.

Широкому применению полимерных добавок в трубопроводном транспорте препятствует их деградация и трудности производства большого количества искусственных нефтерастворимых полимеров с большой относительной молекулярной массой. Поиски более доступных нефтерастворимых полимеров привели к попыткам использовать асфальтены и смолы – продукты, содержащиеся в остатках нефтепереработки.

При транспортировке парафинистых нефтей перспективным способом снижения гидравлического сопротивления также является – перекачка с применением присадок. Как уже упоминалось ранее физические свойства нефтяных дисперсных систем в значительной степени определяются размером и формой кристаллов парафина. Управление процессом кристаллизации в направлении повышения степени дисперсности может стать более выгодным по сравнению с другими видами перекачек. Если учесть, что применение присадок способствует уменьшению отложений парафина, то становится ясной необходимость поиска эффективных присадок для трубопроводного транспорта парафинистой нефти.

В процессе кристаллизации парафина в нефти принимают участие различные ее компоненты, причем некоторые из них могут активно взаимодействовать с кристаллами парафина. В связи с этим актуальны исследования влияния различных добавок естественного происхождения на реологические параметры нефтей. В процессе кристаллизации присутствующие в нефти асфальтосмолистые вещества препятствуют свободному формированию многокристаллических образований и соединению их в пространственную кристаллическую решетку.

Асфальтено-смолистые вещества объединяют две большие группы высокомолекулярных соединений нефти – смолы и асфальтены. Основание для такого объединения является то, что в химическом составе, строении и свойствах этих двух групп веществ много общего. Суммарное содержание асфальтено-смолистых веществ в различных нефтях колеблется в широких пределах от 1 до 50%.

Смолы встречаются во всех нефтях и количество их в отдельных случаях может достигать 40- 50%. Относительная молекулярная масса смол составляет 600-1000. Смолы хорошо растворяются во всех нефтепродуктах и являются поверхностно-активными. Под влияние окислителей и адсорбентов смолы уплотняются с образованием асфальтенов.

Асфальтены – это сложная смесь гетероорганических соединений, отличающихся по составу и строению. Частица асфальтенов по П.А. Ребиндеру представляет собой фазную частицу, ядро которой состоит из высокомолекулярных полициклических конденсированных соединений, а адсорбированный слой образует низкомолекулярные поверхностно-активные соединения. Устойчивость такой системы зависит от соотношения между высокомолекулярными и низкомолекулярными компонентами. В зависимости от химической природы нефти и концентрации асфальтенов они могут находиться в нефтях в виде истинных или коллоидных растворов. Обычно частицы асфальтенов в растворах легко ассоциируются.

Механизм действия асфальтен-смолистых добавок на реологические свойства парафинистых нефтей можно объяснить следующим образом.

При высоких температурах весь парафин находится в растворе. При температуре кристаллизации он начинает выделяться из раствора. При дальнейшем снижении температуры количество кристаллов парафина увеличивается, образуется пространственная кристаллическая решетка. Асфальтено-смолистые вещества имеют определенную коагуляционную структуру, и так как они вводятся в парафинистую нефть при температуре выше точки плавления парафина, то добавки распределяются в растворе в виде коагулированных частиц. Асфальтены легко ассоциируются в нефти, не образуя истинных растворов, поэтому частицы асфальтенов являются центрами кристаллизации твердых парафинов. На поверхности кристаллов парафина накапливается низкомолекулярный парафин, создающий переходной слой между кристаллической решеткой и жидкостью. Такие слои стабилизируют твердые парафины и препятствуют их агрегированию.

О влиянии асфальтено- смолистых добавок на гидравлическое сопротивление при турбулентном движении маловязких нефтей в трубах

Эксперименты с добавками асфальтенов относительной молекулярной массы 1320, смол относительной молекулярной массы 800 и их смесей в различных соотношениях (гудрон) в нефть Самотлорского месторождения и тюменские нефти показали возможность снижения гидравлического сопротивления порядка 40%.

Отмечено отсутствие деградации, т. е. потери способности проявлять снижение гидравлического сопротивления при сдвиговом течении и старении. Кроме того, не замечено снижение вязкости раствора во времени, что также свидетельствует об отсутствии деградации.