

原油溶胶 - 凝胶等温转变过程中的流变性研究

李传宪^{*, a, b} 张春光^a 孙德军^a 李琦瑰^{b*}

(^a 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室 济南 250100)

(^b 石油大学(华东)储运工程学院 东营 257061)

摘要 使用 RS75 流变仪,采用小振幅振荡剪切方法和稳态剪切方法对含蜡原油在溶胶 - 凝胶等温转变过程中的流变性进行了研究. 结果表明,等温转变成的凝胶原油的结构在很大程度上决定于预剪切速率,非牛顿含蜡原油在结构恢复过程中表现出不可逆的触变特性. 而凝胶原油在外力作用下向溶胶状态转变的过程中,要经历从线性粘弹性变形,到非线性粘弹性变形,再到结构屈服的过程,且高剪切应力下的溶胶原油结构与预剪切速率无关.

关键词 含蜡原油,溶胶,凝胶,流变性,储能模量

Study on the Rheological Properties of Crude Oil in Sol-gel Transition at Constant Temperature

LI, Chuan-Xian^{*, a, b} ZHANG, Chun-Guang^a SUN, De-Jun^a LI, Qi-Gui^b

(^a Key Laboratory for Colloid & Interface Chemistry of the State Education Ministry, Shandong University, Jinan 250100)

(^b College of Oil Storage and Transportation, University of Petroleum (East China), Dongying 257061)

Abstract The rheological properties of waxy crude oil in sol-gel transition at constant temperature have been studied with rheometer RS75 in the modes of small amplitude oscillatory shearing and steady shearing. The recovered structures of the crude oil gel including equilibrium structures in rest are dependent on the pre-shear rates to a great extent. In the transition of gel to sol, the crude oil gel first shows linear visco-elastic behavior, then nonlinear visco-elastic behavior, and finally yielding property.

Key words waxy crude oil, sol, gel, rheological property, storage modulus

原油是一种复杂的烃类和非烃类混合物,其主要成分包括蜡、胶质、沥青质和轻烃组分等^[1]. 从存在状态方面讲,原油是一种复杂的胶体体系^[2],沥青质为胶核,吸附在沥青质表面或部分吸收在沥青质中的溶剂化的胶质作为稳定剂,而分散介质主要是油分和少量的胶质. 对含蜡原油来说,原油中蜡的溶解度对温度的依赖性很强,在常温下原油中会有较多的蜡晶析出. 这些蜡晶或蜡晶絮凝体的尺寸处于胶体或粗分散体系的范围,因此,多量蜡晶的析出使得含蜡原油成为以蜡晶为主要分散相的胶体分散体系或固液悬浮体系. 含蜡原油中的蜡在常温下以片状或细小针状结晶析出,蜡晶的形状很不规则,蜡晶的比表面积较大,蜡晶对液态油具有亲液的性质,蜡晶之间的范德华引力也容易使蜡晶之间形成絮凝体结构,从而使含蜡原油在蜡晶析出量很少的温度下就成为结构性溶胶体系,表现出非牛顿流体特性^[3]. 在蜡晶析出浓

度较大时,絮凝的蜡晶则发展成为蜡晶的三维空间网络结构,而液态油则被嵌固在蜡晶之间,原油产生结构性凝固,成为凝胶体系,其非牛顿流体特性更强.

在原油开采、储运过程中,原油的流变性是很重要的基本性质. 但在探讨原油流变性及其与原油内部结构关系时,原油的胶体分散体系特征并未得到足够的重视^[4]. 事实上,原油的流动性质特别是非牛顿流动性质是原油胶体特征的重要表现. 例如,凝胶含蜡原油具有一定的结构强度,表现为原油具有一定的屈服值. 当对凝胶原油施加一大于屈服值的剪切应力后,原油的蜡晶网络结构被打破,原油由凝胶转变为溶胶,这种原油溶胶可以说是一种剪至溶胶. 但当外加剪切应力撤消后,这种剪至溶胶原油又会在静止条件下等温转变为凝胶. 本文立足于含蜡原油的胶体分散体系特点,对原油在溶胶 - 凝胶转变过程中的流变性进行了实验研究.

* E-mail: lchxian@hdpu.edu.cn

Received January 15, 2002; revised April 4, 2002; accepted November 11, 2002.

1 实验

1.1 油样

实验油样为长庆油田的靖安原油,其基本组成和物性见表1,可见其含蜡量较多,胶质、沥青质含量较少,属于典型的含蜡原油。

表1 长庆原油的基本组成和物性^a

Table 1 Basic compositions and features of Changqing crude oil^a

w(蜡)/%	w(胶质)/%	w(沥青质)/%	$\rho_{20}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	凝点/
15.5	6.0	0.58	0.852	22

^a表中凝点为50 加热条件下的测定结果。

1.2 实验仪器

用于原油流变性测定的为德国 HAAKE 公司生产的 RS75 控制应力流变仪,测量系统为 RS75 的同轴圆筒测量系统.其可进行小振幅振荡剪切,以便在不破坏原油内部结构的条件下,测量其有关粘弹性;还可进行稳态剪切应力扫描实验,以测量凝胶原油的屈服值以及稳态剪切粘度等。

1.3 实验方法及实验条件

将油样经 50 加热后在流变仪中以 0.5 /min 的冷却速率静态冷却至测量温度 20 ,再以一定的预剪切速率 D_r 恒温剪切 10 min,然后以小振幅振荡(应变幅值 γ_0 为 0.0015,频率为 0.215 Hz)剪切 120 min.由于施加的剪切应力很小,处于原油的线性应变范围内,因而这种振荡剪切对原油胶体结构及其变化不会产生影响,可以认为原油处于准静态恒温过程.用小振幅振荡剪切可测量储能模量 G' 、损耗模量 G'' 和损耗角 δ 等反映原油结构特性参数随时间的变化。

在上述恒温小振幅振荡剪切 120 min,即原油由溶胶等温转变一定结构的凝胶后,再按照控制剪切应力方式以 10 Pa/min 的速率使剪切应力从 0 连续增大,测量剪切应变、表观粘度等随剪切应力的变化,以研究原油在由凝胶状态等温转变至溶胶状态的过程中,其结构的变化规律。

2 结果与讨论

2.1 溶胶至凝胶的等温转变过程

2.1.1 结构恢复特点

图1是在 20 、预剪切速率 $D_r = 150 \text{ s}^{-1}$ 条件下,原油储能模量 G' 、损耗模量 G'' 和损耗角 δ 随静置时间的变化曲线,其中,静置时间从横坐标中的第 70 min 开始,第 190 min 结束,共 120 min.可见,在油样经受预剪切后,其弹性模量 G' 和损耗模量 G'' 大小相当,损耗角 δ 稍大于 45°,原油以溶胶特性为主,但接近凝胶状态^[1].在静置后的前 10 min 内, G' 和 G'' 急剧上升,并且损耗角 δ 很快小于 45°,说明原油中被预剪切分散的蜡晶在静置条件下的相互吸引作用很强,蜡晶之间很快形成一定的空间网络结构,使原油抵抗剪切变形的能力增强,因此反映原油弹性的储能模量 G' 较大;同时这种

蜡晶结构又增加了对液态油流动的限制,使原油抵抗剪切流动的能力增强,从而造成原油的结构恢复很快.另外, G' 很快大于 G'' ,说明原油的弹性结构恢复得更快.10 min 后, G' 和 G'' 等参数的恢复速率逐步变缓,在 20 左右,储能模量 G' 明显高于损耗模量 G'' ,说明原油继续向凝胶状态转变,流动性越来越差,且结构的恢复速率逐步变缓,但仍随静置时间向静态平衡结构方向发展.这时,原油表现出典型的粘弹性固体特性,具有较高的结构强度,结构强度的大小可用储能模量 G' 来描述。

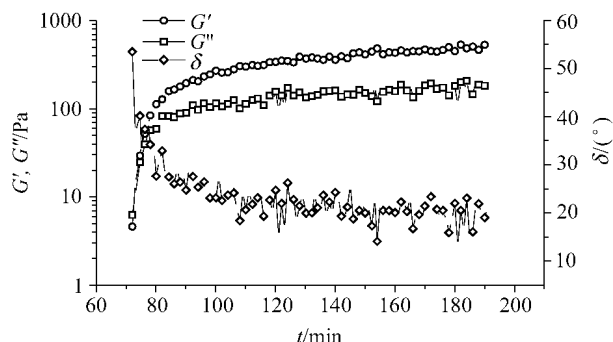


图1 G' , G'' 和 δ 与静置时间 t 的关系曲线

Figure 1 Curves of G' , G'' and δ vs. t

2.1.2 预剪切速率的影响

图2为长庆原油在 20 测温、预剪切速率 D_r 分别为 0 s^{-1} , 5 s^{-1} , 60 s^{-1} 和 150 s^{-1} 的条件下,储能模量 G' 随静置时间 t 的变化曲线,其中,静置时间是从横坐标中的第 70 min 开始.设油样开始静置时刻,对应的储能模量为 G_0 ,结构经长时间恢复达到平衡时的储能模量为 G_∞ ,根据图2中曲线的形状,储能模量 G' 与恢复时间 t 的关系符合下公式:

$$\frac{\ln G - \ln G_0}{\ln G_\infty - \ln G_0} = \exp(-ct^m) \quad (1)$$

式中,各储能模量的单位为 Pa, t 的单位为 min, c , m 为常数.公式中, $t = 0 \text{ min}$ 时刻对应图2中横坐标时间为 70 min 的时刻,即公式中 $t = 0$ 表示等温静置时间的开始。

若令 $A = \ln G_\infty$, $B = \ln G_\infty - \ln G_0$,则公式(1)简化为:

$$\ln G = A - B \exp(-ct^m) \quad (2)$$

对图2中各曲线的拟合结果见表2。

由表2的拟合结果可见,预剪切速率越大,初始储能模量 G_0 越小,说明预剪切对原油结构的破坏程度越大,例如,当 $D_r = 60 \text{ s}^{-1}$ 时, G_0 已可以认为 0.另从 c 值的大小可以看出, D_r 越大, c 值越大,说明尽管原油结构破坏程度越大,但其在静置条件下特别是在初始阶段的结构恢复速率也越大.另外一个重要特点是,即使是在相同的温度下,经受不同

预剪切速率的原油在长时间静置,结构达到平衡所对应的储能模量 G 并不相同,而是预剪切速率越大,静置至平衡所对应的储能模量 G 越小,相应的凝胶原油的结构强度越弱.即非牛顿原油经剪切后,在静态条件下,其结构难以恢复到预剪切速率为 0 条件下的结构水平,结构具有不可逆的恢复性.这种特性在流变学上称为不可逆触变性,或剪切降解^[5].可见,预剪切速率对 G_0 , G 和 c 等结构参数或反映结构变化的参数都有影响.

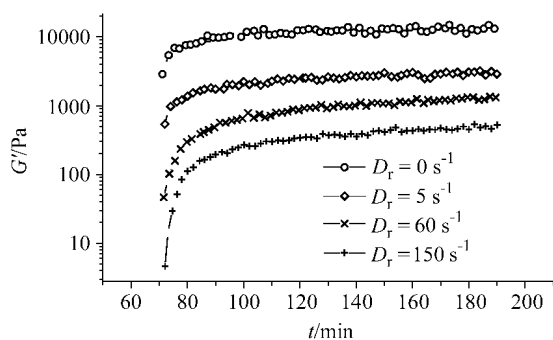


图2 不同预剪切速率下 G 与静置时间 t 的关系曲线

Figure 2 Curves of G vs. t at different D_r

表2 不同预剪切速率 D_r 下 $G \sim t$ 拟合公式

Table 2 Equations of $G \sim t$ at different D_r

D_r / s^{-1}	G / Pa	G_0 / Pa	$G \sim t$ 关系式
0	13494	340	$\ln G = 9.51 - 3.68 \exp(-0.856 t^{0.357})$
5	3984	12.9	$\ln G = 8.29 - 5.73 \exp(-0.98 t^{0.233})$
60	2039	1.14×10^{-3}	$\ln G = 7.62 - 14.4 \exp(-1.20 t^{0.222})$
150	42	0.000	$\ln G = 6.61 - 36611 \exp(-8.54 t^{0.0596})$

不少文献对强絮凝悬浮液的不可逆触变性进行了理论解释^[6,7].非牛顿含蜡原油是一种亲液的絮凝性比较强的分散体系,预剪切可使蜡晶絮凝体破坏,减小蜡晶絮凝体的尺寸大小,使絮凝体变成聚集更紧密的且尺寸分布更单一的颗粒,预剪切速率越大,这种效果越明显,而絮凝体中的液态油则被释放出来,增加了原油的流动性.由于蜡晶颗粒的大小往往在微米级^[8,9],在原油凝点附近的这种低温条件下,原油的粘稠程度较大,蜡晶的布朗运动能力极其微弱,其对蜡晶结构的恢复能力影响不大.蜡晶之间仅靠有限的 van der Waals 引力来克服原油的粘滞阻力作用,进行迁移、絮凝,甚至形成空间网络结构.这种蜡晶之间的弱联结造成的蜡晶结构强度比原油静态降温过程中蜡分子按照固有方式析出长大所形成的结构强度小得多.

2.2 凝胶至溶胶的等温转变过程

2.2.1 原油凝胶结构的屈服特性

图3为上述经过不同预剪切速率剪切,再静置恒温 120 min 所形成的凝胶原油,其剪切应变 γ 随剪切应力 τ 的变化曲线.可见,在较小的剪切应力下,剪切应变的变化不明显,随着剪切应力增大到一定的临界值,剪切应变急剧增大,表明凝胶原油的三维空间网络结构屈服破坏,原油由凝胶转变

为溶胶.剪切应变急剧增大所对应的剪切应力即为凝胶原油的屈服值.上述预剪切速率 $0 s^{-1}$, $5 s^{-1}$, $60 s^{-1}$ 和 $150 s^{-1}$ 对应的屈服值分别约为 66 Pa, 19 Pa, 9 Pa 和 8 Pa.屈服值反映了凝胶原油结构的强弱,因此,屈服值测定结果再次说明,预剪切速率越大,对原油结构破坏程度越大,在相同的静置时间内,原油的结构恢复水平越低.

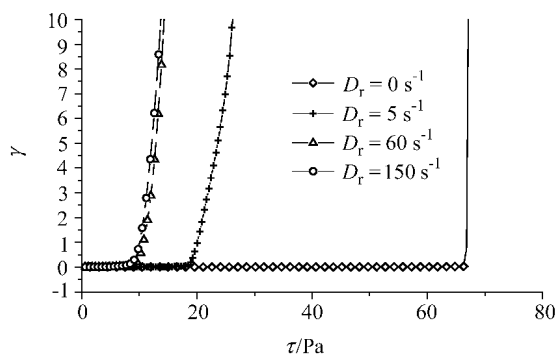


图3 不同预剪切速率下 γ 与 τ 关系曲线

Figure 3 Curves of γ vs. τ at different D_r

但如果对图3中小于屈服值的应力范围所对应的应变与应力关系曲线进行放大分析,就会对凝胶原油的结构屈服过程有更深刻的认识.图4为预剪切速率为 0 时,以直角坐标表示的凝胶原油在小应力或小应变水平下的 $\gamma \sim \tau$ 关系曲线,图中小应变下的水平台阶是由流变仪对应变的分辨率所造成的.可见,在凝胶原油结构屈服前,随剪切应力的增加,其剪切应变的增加比较缓慢.在 $\tau < \tau_c = 0.0040$ 的近似范围内, γ 与 τ 之间为线性关系,凝胶原油表现出线性粘弹性固体特征, τ_c 为凝胶原油的临界线性应变.当 $\tau > \tau_c = 0.0040$ 时, γ 与 τ 之间为非线性关系,随剪切应力的匀速增加,剪切应变的增加率也越来越大.当 τ 增大至 0.02 左右时, γ 急剧增大,凝胶结构屈服,0.02 可认为是凝胶原油的屈服应变.

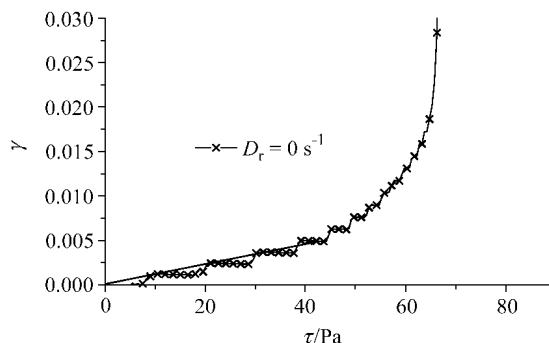


图4 $D_r = 0$ 时的 γ 与 τ 关系曲线

Figure 4 Curve of γ vs. τ at $D_r = 0 s^{-1}$

对其它 3 个预剪切速率不为 0 条件下的凝胶原油在小应力或小应变水平下的 $\gamma \sim \tau$ 关系曲线的分析表明,其临界线性应变 τ_c 均约为 0.0027,即经预剪切后所形成的凝胶原

油的线性粘弹性应变范围降低. 这表明预剪切条件下凝胶原油蜡晶网络结构的有序范围减小.

2.2.2 表观粘度的变化特点

图5是上述各预剪切条件下形成的凝胶原油在随剪切应力增加的过程中表观粘度的变化曲线. 可见, 凝胶原油在结构屈服后, 表观粘度快速下降, 反映了蜡晶网络结构的破坏程度较大. 但预剪切速率不同, 凝胶结构的屈服特点不同, 预剪切速率越小, 相应凝胶原油的零剪切粘度越大, 屈服后的结构裂降速率和裂降程度越大, 其中, 以预剪切速率为0条件下凝胶原油的结构裂降速率和裂降程度最大. 这说明未经预剪切所形成的凝胶原油, 其结构特性强, 蜡晶结构捕获液态油的能力大, 但蜡晶网络结构屈服后, 液态油很快获得自由流动的能力.

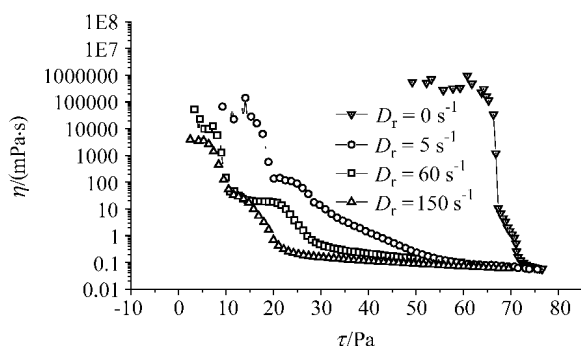


图5 不同预剪切速率下 η 与 τ 关系曲线

Figure 5 Curves of η vs. τ at different D_r

但在更高的剪切应力下, 不同预剪切速率下的表观粘度趋于一致, 即溶胶原油的结构一致. 说明尽管预剪切速率不同, 但在相同的温度下蜡晶的析出浓度是相同的, 在较高的剪切应力作用下蜡晶的分散程度也是一致的. 预剪切速率仅影响凝胶原油的结构和结构的屈服特性.

3 结论

通过对上述非牛顿含蜡原油在等温条件下溶胶-凝胶

相互转变过程中的流变性实验分析, 可得出以下结论:

(1) 非牛顿含蜡原油在由溶胶至凝胶的等温转变过程中, 随静置时间的增加, 储能模量和损耗模量逐渐增大, 但储能模量比损耗模量增加地更快, 且损耗角较小, 表明胶凝原油蜡晶网络结构强度逐渐增强.

(2) 由溶胶静态恢复所形成的凝胶原油的稳态结构强度与原油静置前的预剪切速率有直接的关系, 预剪切速率越大, 尽管原油的结构恢复速率越大, 但相应的稳态结构强度越小, 即原油具有不可逆触变性, 这一特点是由非牛顿含蜡原油具有较强的蜡晶絮凝结构所造成的.

(3) 凝胶原油在剪切作用下向溶胶原油转变的过程中, 随着剪切应力的增加, 凝胶原油首先表现为线性粘弹性, 即在应变小于临界线性应变 γ_{lc} 的范围内, 剪切应变与剪切应力成线性变化关系; 当应变大于临界线性应变时, 凝胶原油表现为非线性粘弹性; 当应变增大至屈服应变时, 凝胶原油的三维空间蜡晶网络结构开始整体破坏.

(4) 尽管预剪切速率能影响凝胶原油的一系列结构特性, 但对高剪切应力条件下的流动剪切结构没有影响, 表现为各预剪切速率条件下的凝胶原油在较高剪切应力作用下的表观粘度一致.

References

- 1 Singh, P.; Fogler, H. S.; Nagarajan, N. J. *Rheol.* **1999**, *43*, 1437.
- 2 Evdokimov, I. N.; Eliseev, N. Y.; Eliseev, D. Y. *J. Pet. Sci. Eng.* **2001**, *30*, 199.
- 3 Ronningsen, H. P.; Bjorndal, B. *Energy Fuels* **1991**, *5*, 895.
- 4 Evdokimov, I. N.; Eliseev, N. Y.; Eliseev, D. Y. *J. Pet. Sci. Eng.* **2001**, *30*, 199.
- 5 Barnes, H. A. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1997**, *70*, 1.
- 6 Mills, P. D. A.; Gwdwin, J. W. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 949.
- 7 Yaras, D.; Aral, B. *J. Rheol.* **1993**, *37*, 35.
- 8 Cazaux, G.; Brucy, F. *SPE 49213*, **1998**.
- 9 Webber, R. M. *J. Rheol.* **1999**, *43*, 911.

(A0201154 LU, Y. J.; DONG, H. Z.)