

Вплив продукту піролізу відходів полімерів на реологічні властивості високов'язкої нафти

О.А. Коновал, А.С. Макаров, Т.М. Димитрюк

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
Україна, 03142 Київ, бул. Академіка Вернадського, 42, тел. (044) 424-01-96,
e-mail: himikjus@ukr.net*

Високов'язка (важка) нафта чинить значний опір, що впливає на ефективність її транспортування трубопроводами. Доставка нафти від свердловин до переробних заводів є причиною витрат енергії при транспортуванні трубопроводами. Щоб знизити ці витрати, використовують різні методи: нагрівання, розбавлення, ультразвуковий вплив, емульгування у воді. Ми досліджували вплив продукту піролізу відходів гуми на реологічні та фізичні характеристики високов'язкої нафти з метою зменшення її в'язкості, й отже, зниження опору системи при транспортуванні трубопроводом. Встановлено, що добавка 5 % продукту піролізу вже за 20 °С значно знижує в'язкість нафти і зменшує її тиксотропність. Найнижчу в'язкість нафта має за температури 30 °С, а за 40 °С цей ефект нівелюється.

Ключові слова: високов'язка нафта, продукт піролізу, реологічні властивості, тиксотропність, в'язкопружність

Вступ

Нафта є одним із найпоширеніших енергетичних ресурсів. Із ходом розробок родовищ легкої нафти залишається дедалі менше. Серед розвіданих запасів сьогодні переважають важкі нафти [1].

Високов'язка (важка) нафта створює чимало проблем при її видобутку. В процесі видобутку стикаються також із проблемами, зумовленими міжремонтним періодом свердловин та обладнання, пов'язаного з розробкою.

Головною причиною виходу з ладу обладнання є наявність у нафті парафінів і смолистих речовин, які більшою мірою перетворюють систему з ідеального розчину на емульсію (органіка з високою молекулярною масою у легкій органіці). Вони ж накопичуються на деталях насосів і транспортувальних трубах, що тягне за собою частіші ремонти і, як наслідок, простої.

Не останнім чинником, що впливає на рентабельність виробництва, є транспортування нафти – чим вища в'язкість і температура застигання, тим більше потрібно енергії на підтримку її у рідкому стані.

На практиці такий параметр, як в'язкість нафти, використовують значно частіше за інші реологічні характеристики. У зв'язку з цим праці багатьох дослідників присвячені вивченню чинників, що впливають на в'язкість нафти.

Нафти з густиною 880–980 кг/м³ і в'язкістю 10–100 мПа·с прийнято вважати важкими, а нафти з в'язкістю 100–10000 мПа·с і густиною більш як 1000 кг/м³ – надважкими [2].

Використання продукту піролізу полімерів (ПП) для зниження в'язкості нафти при її видобутку і транс-

портуванні може мати сенс, оскільки собівартість таких продуктів низька.

Метою роботи було визначення впливу ПП на реологічні властивості високов'язкої нафти за різних температур.

Рідини, поведінка яких не підлягає закону в'язкого тертя Ньютона, називають неньютонівськими [3]. Для опису властивостей неньютонівських рідин застосовують параметр ефективної в'язкості η_e . Ефективну в'язкість нафти за різних швидкостей і напруг зсуву описує формула

$$\eta_e = \tau / \dot{\gamma},$$

де τ – миттєве значення напруги зсуву, Па;

$\dot{\gamma}$ – миттєве значення швидкості зсуву, 1/с.

Ефективна в'язкість це деяка умовна характеристика, яку визначають як відношення напруги зсуву до швидкості зсуву. Цей параметр широко використовують у реології, він дає змогу розглядати неньютонівські рідини як системи зі змінною в'язкістю, що залежить від швидкості (напруги) зсуву. Таку залежність в'язкості від швидкості зсуву називають аномалією в'язкості. Рідини зі змінною в'язкістю вважають аномально в'язкими (або аномальними).

Рідини, для яких за сталої швидкості зсуву напруга зсуву та ефективна в'язкість зменшуються через поступове руйнування просторової структури, називають тиксотропними.

Рідини, які виявляють властивості як рідини, так і твердого тіла, а їх в'язкість і пружність є двома боками здатності матеріалу реагувати на прикладене напруження зсуву, належать до в'язкопружних [3].

В'язкопружні властивості деяких нафт вперше були

виявлені в 1970-х роках [4]. На той час були добре вивчені в'язкопружні властивості дисперсних систем і полімерів, однак з'ясувалося, що і деякі важкі нафти мають подібні властивості. У праці [4] наведено результати дослідження впливу в'язкопружних властивостей нафти на процес її фільтрації – крізь пористе середовище. Автори зазначили, що під час руху нафти крізь пористе середовище, що є складною системою каналів нерегулярної форми, у нафті виникають пружні напруження зсуву, що призводить до збільшення її ефективної в'язкості у пористому середовищі. Дослідженнями газованої в'язкопружної нафти встановлено, що в'язкопружні властивості газованої рідини істотно впливають на втрату напору. Технологічне питання підтверджує важливість і доцільність розробок методів регулювання реологічних властивостей таких систем, а саме – зменшення їх в'язкості.

Матеріали і методи досліджень

Для досліджень було взято нафту з різних родовищ Івано-Франківської області.

Підготовка нафти для подальших досліджень складалась з наступних етапів: 1 – зневоднення, 2 – знесолення, 3 – стабілізація [5]. Стабілізацію проводили за температури 110–120 °С у колбі Вюрца. Отриманий продукт мав наступні характеристики.

Склад нафти

Параметр	Значення
Густина рідини за 20 °С, г/см ³	0,964
Вміст вільної води, %	–
Вміст кристалогідратної води за Діном – Старком, %	<0,03
Сумарний вміст смол, %	15,66
Вміст лінійних смол, %	3,19
Вміст фенолоформальдегідних смол, %	10,12
Вміст нафтових смол, %	1,20
Вміст асфальтенів, %	0,91
Вміст парафінів, %	0,93
Сумарний вміст сполук сірки, %	1,68
Вміст сірководню (за S ²⁻), %	3,21·10 ⁻⁴
Вміст меркаптанів (за S ²⁻), %	~1,48·10 ⁻⁴
Втрата рухливості за температури, °С	29,8
Сумарний вміст механічних домішок (розчинник – бензин), %	10,085
Механічні домішки, %	0,52
Фракційний склад (мас. частка, %) за різних температур	
Температура, °С	Значення, %
до 40	0,295
40–60	1,151
60–90	3,294
90–120	4,34
120–180	4,305
180–230	10,759
230–305	32,692
305–400	19,04
400–450	13,299
> 450 (500)	10,347
Залишок після прожарювання (500 °С)	0,478

Засоленість води (засоленість нафти), г/см ³	1,0031
---	--------

Для дослідження впливу на в'язкість нафти використовували продукт піролізу автомобільних покришок наступного складу.

Склад продукту піролізу

Параметр	Значення
Густина рідини за 20 °С, г/см ³	0,8897
Вміст вільної води, %	–
Вміст кристалогідратної води за Діном – Старком, %	< 0,03
Сумарний вміст смол, %	13,66
Вміст лінійних смол, %	3,19
Вміст бітумів, %	0,007
Вміст нафтових смол, %	4,698
Вміст асфальтенів, %	0,014
Вміст парафінів, %	0,41
Сумарний вміст сполук сірки, %	1,89
Вміст сірководню (за S ²⁻), %	4,13·10 ⁻⁴
Вміст меркаптанів (за S ²⁻), %	1,73·10 ⁻⁴
Втрата рухливості за температури, °С	< 5
Сумарний вміст механічних домішок (розчинник – бензин), %	12,652
Механічні домішки, %	0,385
Фракційний склад (мас. частка, %) за різних температур	
Температура, °С	Значення, %
до 40	11,55
40–60	12,01
60–90	20,054
90–120	2,682
120–180	3,938
180–230	10,932
230–305	19,319
305–400	6,858
400–450	4,113
> 450 (500)	7,76
Залишок після прожарювання (500 °С)	0,781
Засоленість води (засоленість нафти), г/см ³	1,0021

Основні реологічні параметри отриманих систем – ефективну в'язкість η і напругу зсуву τ (Па) визначали за допомогою “Rheotest–2” з вимірювальною системою S/S₁ (коаксіальні гладенькі циліндри) у діапазоні швидкостей зсуву $D_r = 1,0–1312 \text{ c}^{-1}$.

Результати досліджень та їх обговорення

Досліджувана нафта є типowo ньютонівською рідиною. За реологічними характеристиками це в'язкопружна система, оскільки в усьому інтервалі зміни напруги зсуву від 1,13 до 129,36 Па (швидкість зсуву 3–1312 c⁻¹) за 30 °С не виявлено лінійної залежності і лише з підвищенням температури до 40 °С і вище за напруги зсуву понад 4,24 Па нафта поводить майже як ньютонівська рідина (рис. 1).

Вплив ПП на реологічні характеристики нафти досліджено також за температури, нижчої від точки втрати текучості, а саме за 20 °С. На рис. 2 наведено характерні для подібних систем петлі гістерезису.

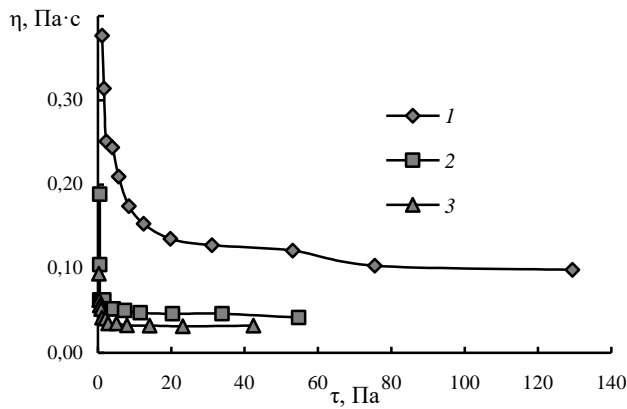


Рис. 1. Залежність в'язкості нафти від напруги зсуву за температури 30 (1), 40 (2) і 50 (3) °С

Той факт, що лінія прямого ходу не повторює лінію зворотного ходу, підтверджує наявність у нафти тиксотропної структури, але присутність ПП значно зменшує напругу зсуву і площу гістерезисної петлі, що вказує на зменшення тиксотропності системи.

Через тиксотропні властивості нафти її фільтрація припиняється в пластових зонах, віддалених від свердловин, коли градієнти тисків виявляються недостатніми для руйнування внутрішньої структури нафти і початку процесу фільтрації. Цей чинник збільшує обсяг пласта, не залученого в розробку.

Щоб визначити момент утворення евтектики і, можливо, ідеальних розчинів, нафту з вмістом 20 % ПП охолоджували до втрати текучості.

За результатами досліджень, температура застигання становила 27,2 °С, що ілюструє рис. 3. Різниця температур втрати рухливості нафти і нафти з ПП становила лише 2,6 °С. Це означає, що евтектики як такі не утворювались, а ПП виявився лише як емульсійне середовище й частково як розчинник.

Вельми цікаві результати отримано під час вивчення реологічних характеристик нафти і нафти з ПП за 30 °С (рис. 4).

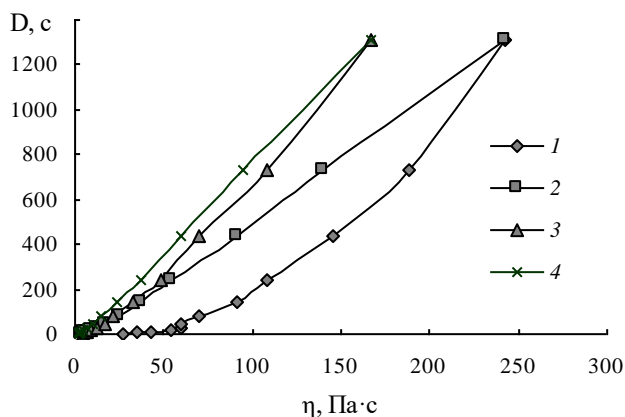


Рис. 2. В'язкість нафти за температури 20 °С (1 – прямий хід, 2 – зворотній хід) і за додаванням 5 % продукту піролізу (3 – прямий хід, 4 – зворотній хід)

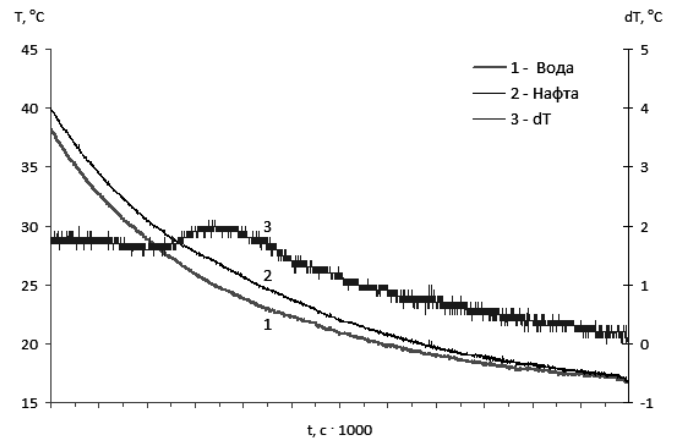


Рис. 3. Температура застигання нафти з масовою часткою продукту піролізу 20 %

У системах від нафти без ПП до нафти з поступовим додаванням ПП до концентрації 20 % простежувалась майже лінійна залежність зниження в'язкості за напруги зсуву більш як 10 Па.

Сам же характер систем нафти із ПП графічно не сильно відрізняється від нафти без ПП. Водночас, якщо нафта мала динамічну в'язкість 153 мПа·с за напруги зсуву 10 Па, то в'язкість нафти з вмістом 20 % ПП знижувалась до 73 мПа·с. При цьому системи залишалися тиксотропними і схильними до структурування (значне зменшення в'язкості в інтервалі від 0 до 27 Па).

З підвищенням температури до 40 °С вплив ПП значно ослаблювався і за напруги зсуву більш як 10 Па нафта і системи нафти з ПП мали в'язкість 37–50 мПа·с (рис. 5).

Із загальної залежності за зниженням в'язкості за наявності ПП дещо виділяється система з вмістом 5 % останнього. В'язкість цієї системи більша, ніж нафти в усьому діапазоні швидкостей зсуву.

Подібний “феномен”, ймовірно, можна пояснити тим, що продукт піролізу містить значну кількість ненасичених вуглеводнів із дещо більшою полярністю порівняно з алканами й отже більшою розчинною здатністю смолистих речовин [6, 7].

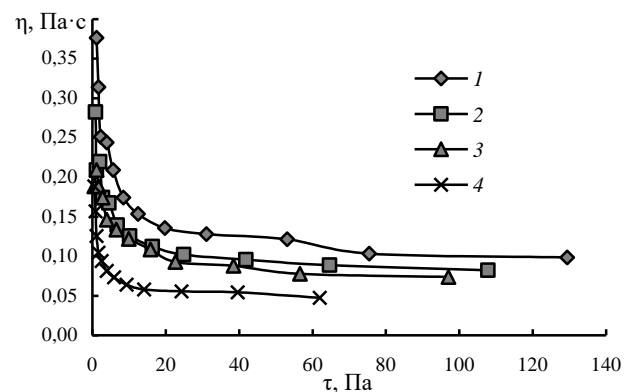


Рис. 4. В'язкість нафти за 30 °С (1), та за масові частки продукту піролізу 5 % (2), 10 % (3), 20 % (4)

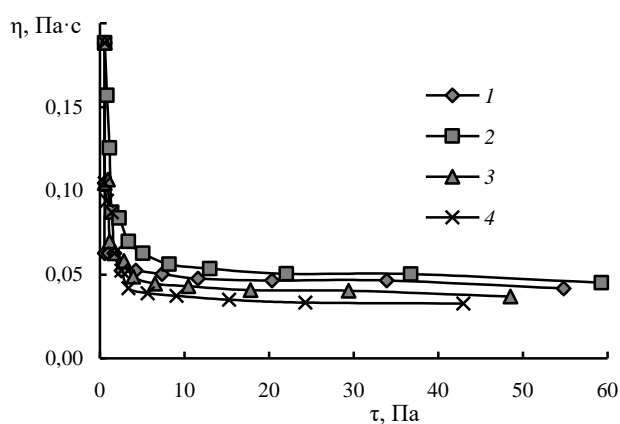


Рис. 5. В'язкість нафти за 40 °С (1) та з масовими частками продукту піролізу 5 % (2), 10 % (3), 20 % (4)

Висновки

У ході проведених досліджень встановлено, що добавка 5 % продукту піролізу вже за 20 °С значно знижує в'язкість високов'язкої нафти, цей ефект також дуже помітний за 30 °С й лише за 40 °С нівелюється.

Хоча температура застигання продукту піролізу нижча за 5 °С, його добавка в кількості 20 % (за масою) знижує температуру застигання системи лише на 2,6 °С, тобто хоча при піролізі й утворюються ненасичені леткі вуглеводні, вміст серед них ароматичних сполук дуже низький.

Отримані системи залишаються тиксотропними і мають неньютонівський характер, тобто парафіни і смолисті речовини не утворюють із продуктом піролізу істинних розчинів і евтектик. Задля отримання останніх як рішення може бути введення поверхнево-активних речовин.

Література

1. Башкирцева Н.Ю., Высоковязкие нефти и природные нефти, *Вестн. технол. ун-та. Казан. нац. иссл. технол. ун-т*, 2014, **17**, вып. 19, 296–299.
2. Briggs P.J., Baron P.R., Rulleylove R.J., Develop-

ment of Heavy-Oil Reservoirs, *J. Petrol. Technol.*, 1988, February, 206–214.

3. Рогачев М.К., Кондрашева Н.К., *Реология нефти и нефтепродуктов, учеб. пособие*, Уфа, 2000.

4. Рузин Л.М., Чупров И.Ф., под ред. Н.Д. Цхадая, *Технологические принципы разработки залежей аномально вязких нефтей и битумов*, Ухта, 2007.

5. Коршак А.А., Шаммазов А.М., *Основы нефтегазового дела, учебник для вузов*, Уфа, 2005.

6. Mitchell D.L., Speight J.G., The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents, *Fuel*, 1973, **52**, (2), 149–152.

7. Speight J.G., Long R.B., Trowbridge T.D., Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks, *Fuel*, 1984, **63** (5), 616–620.

References

1. Bashkirtseva N.Y., Vysokovjazkie nefiti i prirodnye nefiti, *Vestn. tehnol. un-ta. Kazan. nats. issled. tehnol. un-t.* 2014, **17**, 19, 296–299. [In Russian].

2. Briggs P.J., Baron P.R., Rulleylove R.J., Development of Heavy-Oil Reservoirs, *J. Petrol. Technol.*, 1988, February, 206–214.

3. Rogachov M.K., Kondrasheva N.K., *Reologiya nefiti i nefteproduktov, Ucheb. posobie*, Ufa, 2000. [In Russian].

4. Ruzin L.M., Chuprov I.F., pod red. Tshadaya N.D., *Tehnologicheskie printsipy razrabotki zalezhey anomal'no vyazkih neftey i bitumov*, Uhta, 2007. [In Russian].

5. Korshak A.A., Shammazov A.M., *Osnovy neftegazovogo dela, Uchebnyk dlya vuzov*, Ufa, 2005, 196–198. [In Russian].

6. Mitchell D.L., Speight J.G., The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. *Fuel*, 1973, **52** (2), 149–152.

7. Speight J.G., Long R.B., Trowbridge T.D., Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks, *Fuel*, 1984, **63** (5), 616–620.

Надійшла до редакції 04.07.2019

Влияние продукта пиролиза отходов полимеров на реологические свойства высоковязкой нефти

А.А. Коновал, А.С. Макаров, Т.Н. Димитрюк

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины,
Украина, 03142 Киев, бул. Академика Вернадского, 42, тел. (044) 424-01-96,
e-mail: himikjus@ukr.net*

Высоковязкая (тяжелая) нефть оказывает значительное сопротивление, влияющее на эффективность транспортировки по трубопроводам. Доставка нефти от скважин до перерабатывающих заводов является причиной затрат энергии при транспортировке по трубопроводам. Чтобы снизить эти расходы, используют различные методы: нагрев, разбавления, ультразвуковое воздействие, эмульгирование в воде. Мы исследовали влияние продукта пиролиза отходов резины на реологические и физические характеристики высоковязкой нефти с целью уменьшения ее вязкости, и, следовательно, снижения сопротивления системы при транспортировке по трубопроводу. Установлено, что добавка 5 % продукта пиролиза уже при 20 °С значительно снижает вязкость нефти и уменьшает ее тиксотропность. Самую низкую вязкость нефть имеет при температуре 30 °С, а при 40 °С этот эффект нивелируется.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, продукт пиролиза, реологические характеристики, тиксотропность, вязкоупругость

The influence of a polymer waste pyrolysis product on rheological properties of high viscosity oil

O.A. Konoval, A.S. Makarov, T.M. Dymytryuk

*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine,
42, Academician Vernadsky Boul., 03142 Kyiv, Ukraine, Tel.: +38 (044) 424-01-96,
e-mail: himikjus@ukr.net*

Highly viscous (heavy) oil shows low mobility, which affects the efficiency of its pipeline transportation. The delivery of oil from wells to refineries has long been the cause of energy expenditures during pipeline transportation. Various methods are employed to reduce these expenditures: heating, dilution, ultrasonic exposure and emulsification in water. We have studied the influence of rubber waste pyrolysis product on rheological and physical characteristics of high-viscosity oil in order to reduce its viscosity and, as a consequence, to reduce the system resistance during pipeline transportation. The results have shown that addition of 5 % pyrolysis product significantly reduces viscosity and thixotropy of high-viscosity oil at temperature as low as 20 °C. The greatest effect of viscosity reduction was observed at the temperature of 30 °C, while this effect was leveled out at 40 °C. However, when increase in shear stress surpassed 10 Pa, an almost linear dependence was observed in viscosity reduction in the range from 5 % to 20 % both for oil and for oil systems with the pyrolysis product. At the same time, when shear stress and temperatures changed, the nature of flow of oil systems with the pyrolysis product almost completely corresponded to the behavior of oil. In general, given the lower viscosity of the pyrolysis product, behavior of the systems is regular, with the exception of the oil system plus 5 % pyrolysis product at the temperature of 40 °C, when the dynamic viscosity is higher than the oil viscosity across the entire range of shear rates. However, results of the study show that the systems are unlikely to form eutectics because the chilling temperature of the test oil was 29.8 °C, the chilling temperature of the pyrolysis product was below 5 °C, and the chilling temperature of oil : pyrolysis product system (80 : 20) was 27.2 °C. The resulting systems remain thixotropic and have a non-Newtonian nature of the flow, that is, paraffins and resinous substances do not form solutions and eutectics with the pyrolysis product.

Key words: high viscosity oil, pyrolysis product, rheological properties, thixotropy, viscoelasticity