

# АГРЕГАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ, РЕГИСТРИРУЕМАЯ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ВЯЗКОСТИ

В.И. Лесин  
Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва,  
e-mail: [vilesin@inbox.ru](mailto:vilesin@inbox.ru)

## Введение

Известно, что при определенных термобарических условиях в нефти происходит формирование дисперсной составляющей, представляющей собой коллоидные частицы, образованные асфальтенами, смолами, парафинами и другими тяжелыми и легкими фракциями нефти. Как правило, такие коллоидные частицы имеют структуру мицелл, ядром которых являются асфальтены и смолы, вокруг которых формируются слои парафиновых и других углеводородов [1]. В результате взаимных столкновений коллоидные частицы нефти могут образовывать агрегаты, имеющие фрактальное строение [2] и размеры, достигающие нескольких десятков микрометров [3, 4]. Поскольку изменение размеров коллоидных агрегатов во времени сопровождается изменением внутренней энергии раствора, достижение термодинамического равновесия в такой системе возможно лишь при условии, что размеры и фрактальная размерность агрегатов коллоидных частиц перестают меняться со временем. Процесс достижения термодинамического равновесия в коллоидной системе может считаться завершенным, когда площадь поверхности раздела (межфазной границы) коллоидные частицы – жидкая фаза нефти достигнет своего минимального значения. Поскольку частота столкновений частиц дисперсной фазы пропорциональна коэффициенту диффузии  $D$ , а последний обратно пропорционален радиусу  $R$  частицы или агрегата коллоидных частиц ( $D \sim R^{-1}$ ), то очевидно, что процесс достижения равновесия в мелкодисперсной коллоидной системе может занимать длительное время.

Для исследования процессов роста – разрушения агрегатов коллоидных частиц в основном используются методы динамического рассеяния света и малоуглового рассеяния фотонов [5, 6]. Однако эти методы позволяют исследовать только оптически прозрачные среды, содержащие малые концентрации коллоидных частиц и их агрегатов. В данной работе предлагается метод исследования агрегации коллоидных частиц путем измерения изменения вязкости растворов при наложении скорости сдвига. Бла-

годаря относительной доступности реометров такой метод может считаться наиболее удобным для исследования дисперсного состава любых жидких сред.

### Теория

В работах [4, 7] предложена теория вязкости коллоидных растворов, согласно которой последняя определяется размерами и фрактальными характеристиками агрегатов коллоидных частиц. Согласно [4, 7], вязкость коллоидного раствора  $\eta$  связана со средним радиусом фрактальных агрегатов  $R$  и их концентрацией  $n$  соотношением:

$$\eta = \eta_{\infty} (1 + Ka^3 n (R/a)^m), \quad (1)$$

где  $\eta_{\infty}$  – вязкость при полностью разрушенных агрегатах,  $a$  – радиус коллоидной частицы,  $m$  и  $K$  – постоянные, зависящие от параметров фрактальных агрегатов, определяемых температурой и внешними физическими воздействиями,  $n$  – концентрация агрегатов. В частности, в сдвиговом потоке со скоростью  $V(x)$ , меняющейся вдоль направления  $x$ , и при фиксированной температуре раствора, радиус коллоидного агрегата  $R$  зависит от скорости сдвига  $G = dV/dx$  степенным образом:  $R \sim G^m$ , где  $m$  – показатель, определяемый фрактальной размерностью агрегата. Столь сильная зависимость радиуса коллоидного агрегата  $R$  от скорости сдвига  $G$  и других возможных физических воздействий обусловлена малой величиной энергии связи между коллоидными частицами. Величина  $\eta_{\infty}$  в (1) соответствует вязкости при бесконечно большой скорости сдвига. На практике она близка к величине вязкости, измеренной при скоростях сдвига  $G$  порядка  $10^4 - 10^5 \text{ c}^{-1}$  [8, 9]. В реальных системах, содержащих механические примеси, к которым относится и нефть,  $n$  является постоянной величиной, совпадающей с концентрацией центров роста – концентрацией механических примесей.

Согласно [6], радиус коллоидного агрегата  $R$  в растворе при агрегации из одиночных коллоидных частиц растет со временем  $t$  по степенному закону:

$$R/a = k (t/\tau)^l, \quad (2)$$

где  $\tau$  – характерное время процесса диффузионно-контролируемого роста агрегата,  $k$  – константа; формула справедлива для времени  $t$ , соответствующего условию  $R \geq 8a$ . Из формулы (1) с учетом (2) следует, что

$$(\eta / \eta_{\infty} - 1) = C (t/\tau)^{ml}, \quad (3)$$

что может быть проверено экспериментально. В (3), (4) величины  $k, l$  – константы, зависящие от температуры, вязкости дисперсионной среды и параметров взаимодействия коллоидных частиц между собой,  $C = Ka^3 n k^m$ .

Для обеспечения роста агрегатов из первоначально одиночных частиц и использования для изучения процесса их агрегации реометра прежде всего необходимо определить область значений  $G$ , при которых коллоидный раствор проявляет ньютоновские свойства, т.е. имеет вязкость, не зависящую от скорости сдвига [4, 8, 9]. Путем воздействия большой скоростью сдвига в течение достаточно длительного времени, которое экспериментально определяется по установлению стационарного значения вязкости раствора, агрегаты могут быть полностью разрушены, и в результате дисперсная составляющая раствора будет представлять одиночные коллоидные частицы. После этого изучение процесса агрегации одиночных коллоидных частиц можно проводить, измеряя вязкости раствора при очень малых скоростях сдвига  $G$ , лежащих в диапазоне значений  $0,1-1 \text{ с}^{-1}$ .

Для моделирования течения неньютоновского коллоидного раствора через пористую среду можно использовать измерения вязкости раствора в условиях быстрых изменений скорости сдвига. Такой режим измерений позволяет составить представление о том, как может меняться вязкое сопротивление течению нефти в реальной пористой среде, где размеры и форма пор меняются в широких пределах.

### **Экспериментальные результаты и их обсуждение**

Измерения вязкости нефти проводились с помощью реометра «Physica MCR 301». Температурный интервал появления коллоидных частиц в нефти был определен методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения вязкости проводили при температуре нефти, равной  $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Указанная температура находится

примерно в середине определенной с помощью ДСК-анализа области температур начала и окончания процесса выпадения коллоидных частиц. Плотность нефти при 20 °С составляла 0,91 г/см<sup>3</sup>.

На рис. 1 показан пример исследования процессов разрушения и роста агрегатов коллоидных частиц нефти путем измерения вязкости нефти в сдвиговом потоке. В исследуемом образце нефти была первоначально определена область ньютоновского течения, т.е. область, где напряжение сдвига линейно зависит от скорости сдвига  $G$ , а также время, за которое вязкость при наличии сдвига выходит на стационарное значение.

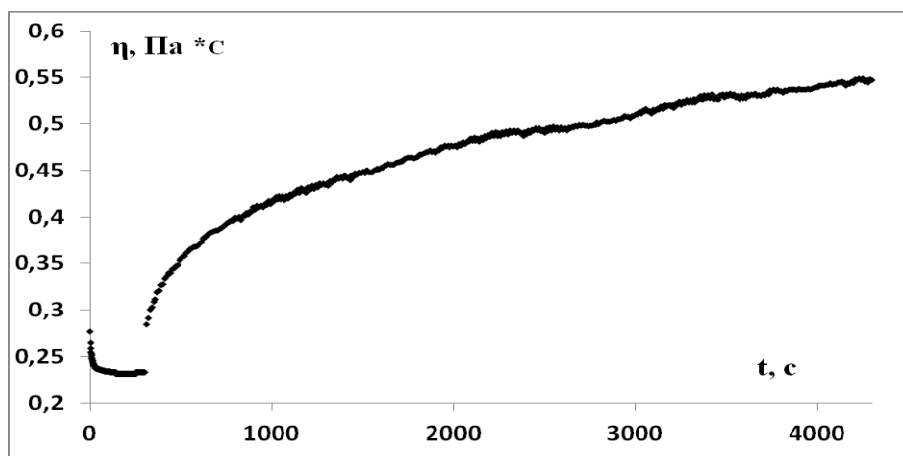


Рис. 1. Зависимость вязкости нефти  $\eta$  от времени  $t$  при двух последовательных скачках скорости сдвига

В момент времени  $t = 0$  на покоящийся образец нефти было наложено сдвиговое воздействие со скоростью сдвига  $G \sim 10^3 \text{ с}^{-1}$ . По достижении стационарного значения вязкости  $\eta \sim \eta_{\infty} \sim 0,23 \text{ Па}\cdot\text{с}$  (в пределах чувствительности прибора 0,005 Па·с) скорость сдвига была уменьшена до  $3 \text{ с}^{-1}$ , после чего определялись значения вязкости нефти в ходе ее релаксации к новому значению скорости сдвига.

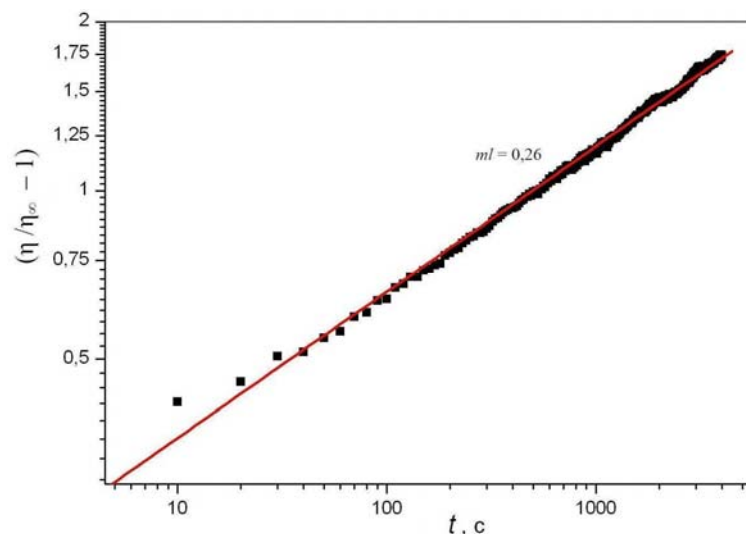


Рис. 2. Зависимость величины  $(\eta / \eta_{\infty} - 1)$  от времени  $t$  в двойном логарифмическом масштабе, полученная из данных, представленных на рис. 1. Наклон прямой соответствует значению параметра  $ml = 0,26$

На рис. 2 показана зависимость величины  $(\eta / \eta_{\infty} - 1)$  от времени  $t$  (в двойном логарифмическом масштабе) для исследованного образца нефти в интервале времени  $10-4 \cdot 10^3$  с. Из рисунка видно, что при значениях времени  $t > 60$  с величина  $(\eta / \eta_{\infty} - 1)$  следует степенной зависимости (3) с показателем степени  $ml = 0,26$ . Аналогичные зависимости были получены при скачках скорости сдвига  $10^3 \rightarrow 1 \text{ с}^{-1}$  и  $10^3 \rightarrow 10 \text{ с}^{-1}$ , при которых показатель  $ml$  принимал значение 0,33 и 1,2 соответственно. Слабые осцилляции в ходе релаксации вязкости к стационарному значению и, соответственно, в радиусе коллоидных агрегатов характерны для многих фрактальных явлений [10].

Полученные данные показывают, что рост агрегатов коллоидных частиц со временем подчиняется степенному закону, характерному для объектов такого типа. При этом измерения вязкости могут использоваться в качестве простого способа изучения динамики роста агрегатов коллоидных частиц.

Степенной закон роста размеров агрегатов во времени показывает, что в коллоидной системе достижение полного термодинамического равновесия затруднено вследствие малых скоростей процессов перестройки дисперсной фазы.

Поскольку течение нефти в пористой среде сопровождается колебаниями скорости сдвига, нами были исследованы процессы релаксации вязкости и, соответственно, размеров коллоидных агрегатов при изменениях скоростей сдвига от малых значений к большим. В этом случае возникает ситуация разрушения агрегатов

коллоидных частиц под воздействием сдвигового потока [7, 10, 11]. Исследования показали, что и в этом случае процесс уменьшения радиуса во времени подчиняется с хорошей точностью степенному закону (3), однако с отрицательным значением показателя  $ml$ . В ряде случаев, когда скачок скорости сдвига  $G$  был относительно невелик, наблюдалось скачкообразное изменение показателя степени  $ml$ .

На рис. 3 приведен пример зависимости величины  $(\eta/\eta_\infty - 1)$  от времени  $t$  при скачке скорости сдвига  $0 \rightarrow 10$  с. Для интервала времени  $30 \leq t \leq 260$  с значение параметра  $ml$  равно  $-0,14$ ; для интервала времени  $260 \leq t \leq 4000$  с значение  $ml$  равно  $-0,226$ . При скачке скорости сдвига  $0 \rightarrow 10^3$  с<sup>-1</sup> в интервале времени  $10 \leq t \leq 300$  с значение  $ml$  равно  $-0,24$ ; при скачке скорости сдвига  $0 \rightarrow 3$  с<sup>-1</sup> в интервале времени  $10 \leq t \leq 4000$  с значение  $ml$  равно  $-0,6$ .

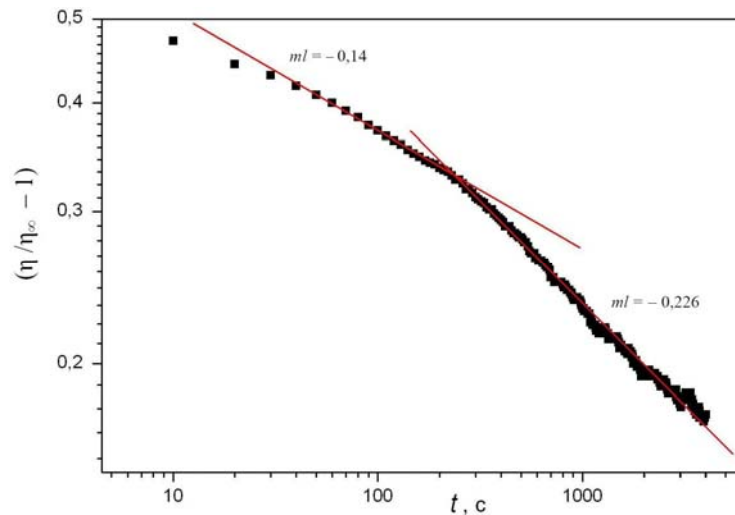


Рис. 3. Зависимость величины  $(\eta/\eta_\infty - 1)$  от времени  $t$ , наблюдаемая при скачке скорости сдвига  $0 \rightarrow 10$  с<sup>-1</sup>

Изменение наклона зависимости величины  $(\eta/\eta_\infty - 1)$  от времени  $t$  (в двойном логарифмическом масштабе) при скачке скорости сдвига (рис. 3), по-видимому, обусловлено мультифрактальным строением коллоидных агрегатов, при котором фрактальная размерность  $m$  зависит от их радиуса [11]. Такое строение характерно для коллоидных агрегатов большого размера, которые формируются в течение длительного времени в условиях отсутствия внешних воздействий; их размер и фрактальная размерность зависят также от истории воздействия на них скоростью сдвига [5, 10, 11].

В условиях течения нефти в поровом пространстве горной породы, когда размеры и форма поровых каналов меняются в широких пределах, значение вязкости неньютоновской нефти для течения в каждом канале может испытывать значительные колебания. На рис. 4 показано, как может меняться значение вязкости в дисперсной системе, когда измерения вязкости при данном значении скорости производятся до завершения релаксации системы к новому стационарному состоянию. Измерения производились при увеличении скорости сдвига, через 10 с после установления каждого нового значения скорости сдвига. В исследованном интервале значений скорости сдвига  $G$  равновесие в дисперсной системе наступало через 200–300 с после ее изменения.

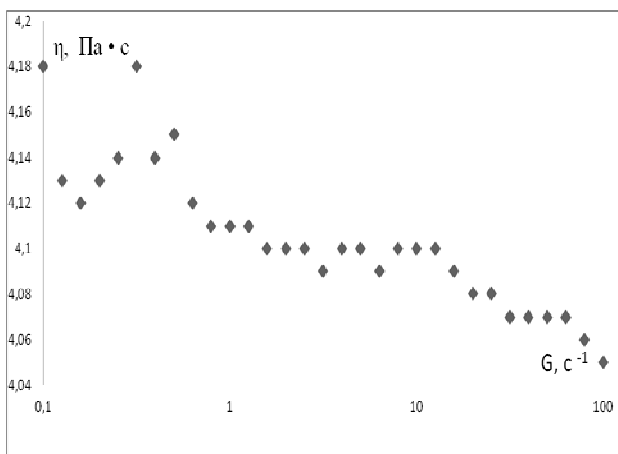


Рис. 4. Изменение вязкости нефти  $\eta$  при ступенчатом росте скорости сдвига. Температура нефти 12 °С, измерения вязкости проводились через 10 с после скачкообразного изменения скорости сдвига

Из рис. 4 видно, что вязкость коллоидной нефтяной системы хаотически колеблется даже в условиях постоянного роста скорости сдвига, при этом сохраняется тенденция к ее снижению с ростом скорости сдвига. На практике такие особенности течения нефти и воды, содержащих дисперсную коллоидную фазу, могут проявляться как в виде пульсаций давления, так и в виде скачков расхода жидкости в добывающих и водонагнетательных скважинах.

Автор благодарит И.А. Клепикова за предоставленную возможность проведения некоторых измерений вязкости на реометре «Physica MCR 301».

## Выводы

Полученные при измерении вязкости нефти результаты согласуются с известными представлениями об изменении размеров агрегатов коллоидных частиц фрактального строения под воздействием скорости сдвига. Установлено, что при скачках скорости сдвига время достижения нового стационарного состояния в системе дисперсная фаза – дисперсионная среда может составлять порядка нескольких часов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Pfeiffer J.Ph., Saal N.J. Asphaltic bitumen as colloid system // J. Phys. Chem. 1940. Vol. 44. P. 139–149.
2. Rahimi H., Solaimany Nazar A.R. Asphaltene aggregates fractal restructuring model, a population balance approach // Energy and Fuels. 2010. Vol. 24. P. 1088–1093.
3. Lesin V.I., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures // Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2011. Vol. 392. P. 88–94.
4. Лесин В.И., Кокушаров Ю.А., Хомутов Г.Б. Структура совместных агрегатов коллоидных наночастиц нефти и магнитных наночастиц окислов железа // Георесурсы, геознергетика, геополитика. 2010. Вып. 1: Электрон. науч. журн. URL: <http://www.oilgasjournal.ru>
5. Bushell G.C., Yan Y.D., Woodfield D., Raper J., Ama R. I. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates // Advances in Colloid and Interface Science. 2002. Vol. 95. P. 1–50.
6. Городецкий Е.Е., Курьяков В.Н., Юдин И.К., Дешабо В.А., Косов В.И., Юдин Д.И. Исследование устойчивости и кинетики агрегации тяжелых фракций в модельных системах и природных нефтях // Георесурсы, геознергетика, геополитика. 2012. Вып. 2: Электрон. науч. журн. URL: <http://www.oilgasjournal.ru>
7. Лесин В.И. Фрактальная формула зависимости вязкости неньютоновской жидкости от градиента скорости // Георесурсы, геознергетика, геополитика. 2011. Вып. 1: Электрон. науч. журн. URL: <http://www.oilgasjournal.ru>



8. *Лесин В.И., Клетиков И.А.* Применение фрактальной теории вязкости дисперсных систем к аномальной зависимости вязкости от скорости сдвига // Нефт. хоз-во. 2015. № 2. С. 38–41.
9. *Лесин В.И., Лесин С.В.* Фрактальная теория вязкости для скоростей сдвига, близких к нулю // Георесурсы, геэнергетика, геополитика. 2012. Вып. 1: Электронный научный журнал. URL: <http://oilgasjournal.ru>
10. *Жюльен Р.* Фрактальные агрегаты // Успехи физ. наук. 1989. Т. 157, № 2. С. 339–357.
11. *Roldugin V.I.* The characteristics of fractal disperse system // Russ. Chem. Rev. 2003. Vol. 72, N11. P. 913–937.