

## **Role of main components in the rheology of heavy oil (in Russian)**

**S. O. Ilyin**

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
29 Leninsky prospekt, 119991 Moscow, Russia*

[s.o.ilyin@gmail.com](mailto:s.o.ilyin@gmail.com)

A series of rheological properties of the main components (saturated compounds, light and heavy aromatic compounds, resins and asphaltenes), extracted from a typical sample of heavy oil extracted in tatarstan (russia), were consistently investigated. The viscosity and viscoelastic characteristics of these components are measured in a wide range of temperatures and deformation conditions, as well as their solutions in tetralin. Saturated hydrocarbons behave in a manner similar to paraffin oil, i. E. Demonstrate viscous-plastic behavior at low temperatures. For light aromatic compounds, non-newtonian behavior is characteristic, and heavy aromatic compounds, as well as resins and asphaltenes, behave like newtonian fluids. In their totality, the anomalous-rheological effects practically do not affect the rheology of heavy oil, which can be regarded as a newtonian fluid over a wide range of temperatures. The most significant value for the viscosity of heavy oil is the interaction of resins and asphaltenes. Concentration dependences of the viscosity of these components are qualitatively similar, but the viscosity of solutions of asphaltenes at high concentrations is much higher than the viscosity of equicomponent resin solutions. This reflects a lower critical concentration of asphaltenes, at which their formation occurs (up to the formation of graphene), compared to resins. An investigation of the rheology of the model "artificial" oil, from which the resins were removed, but contained a different amount of asphaltenes, showed that in this case the viscosity was higher than in the original oil. This indicates a stabilizing effect of the resins, which most likely contribute to the formation of emulsions, preventing further structure formation of the asphaltenes.

This research was supported by the Russian Science Foundation, project no. 17-79-10486.

## Роль основных компонентов в реологии тяжелой нефти

С.О. Ильин

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской*

*академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29*

[s.o.ilyin@gmail.com](mailto:s.o.ilyin@gmail.com)

Проведено последовательное исследование комплекса реологических свойств основных компонентов (насыщенных соединений, легких и тяжелых ароматических соединений, смол и асфальтенов), выделенных из типичного образца тяжелой нефти, добытой в Татарстане (Россия). Измерены вязкость и вязкоупругие характеристики этих компонентов в широком диапазоне температур и условий деформирования, а также их растворов в тетралине. Насыщенные углеводороды ведут себя подобно тому, как это характерно для парафинистой нефти, т.е. демонстрируют вязко-пластичное поведение при низких температурах. Для легких ароматических соединений характерно неньютоновское поведение, а тяжелые ароматические соединения, также как смолы и асфальтены, ведут себя как ньютоновские жидкости. В своей совокупности аномально-реологические эффекты практически не сказываются на реологии тяжелой нефти, которую можно рассматривать как ньютоновскую жидкость в широком диапазоне температур. Наиболее существенное значение для вязкости тяжелой нефти имеет взаимодействие смол и асфальтенов. Концентрационные зависимости вязкости этих компонентов качественно подобны, но вязкость растворов асфальтенов при высоких концентрациях гораздо выше, чем вязкость эквипонцентрированных растворов смол. Это отражает более низкую критическую концентрацию асфальтенов, при которой происходит их структурообразование (вплоть до образования графена), по сравнению со смолами. Исследование реологии модельной «искусственной» нефти, из которой были удалены смолы, но содержалось различное количество асфальтенов, показало, что в этом случае вязкость оказывается выше, чем в исходной нефти. Это указывает на стабилизирующее влияние смол, которые, скорее всего, способствуют образованию эмульсий, препятствуя дальнейшему структурообразованию асфальтенов.

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда № 17-79-10486.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Оценка роли состава в реологических свойствах тяжелой нефти имеет первостепенное значение для реализации и оптимизации процессов ее добычи и транспорта. При этом речь может идти об основных компонентах состава (или их групп), поскольку определение отдельного влияния каждого из сотен индивидуальных веществ, входящих в состав нефти, не представляется возможным. В весьма обобщенной форме попытка ответа на поставленный вопрос содержалась в работе [1], в которой была предпринята попытка установления корреляции между вязкостью и содержанием основных компонентов для десятков марок нефти, добываемых в России и Норвегии. Другая попытка построения зависимостей вязкости от состава привела к построению обобщенных характеристик для широкого диапазона нефти – от легкой до тяжелой [2]. Эти публикации всё же носят, скорее, полуколичественный характер, отражая общие тенденции в изменении вязкости, а разброс экспериментальных точек был весьма широк. При этом речь шла только о вязкости при определенных условиях ее измерения, но не о комплексе реологических свойств.

Однако было бы важным осуществить более детальный анализ как реологических свойств основных компонентов, так и их совместного влияния на реологию реальных образцов нефти. Вместе с тем, работы такого плана проводились в основном на искусственно полученных модельных образцах нефти, пренебрегая, таким образом, тем фактом, что в действительности свойства нефти в значительной степени зависят от ее происхождения. Такой

подход к исследованию реологии особенно популярен для моделирования поведения парафинистой нефти. Так, были созданы модели на основе смесей с парафином минерального масла/керосин [3], тяжелого минерального масла [4-7], так называемого «синтетического» масла [8]. При исследовании фильтрации нефти, моделирующей стадию добычи, использовали даже косметическое масло [9]. Даже если реологические исследования выполнялись на модельном образце, и на этом основании строилась реологическая модель парафинистой нефти, авторы справедливо указывали, что полученные результаты могут оказаться неприменимыми к нефти другого происхождения со своими особенностями состава [10].

При исследовании взаимосвязи «структура-вязкость» тяжелой нефти исследователи основное внимание обращали на роль асфальтенов, в которых обычно видят основную причину высокой вязкости тяжелой нефти. Так, в работе [11] было выполнено систематическое изучение корреляции между содержанием асфальтенов (определенным по стандартной методике высаживания пентаном) и реологическими свойствами растворов различных компонентов одного образца Бразильской нефти в органических растворителях. Трудности, связанные с оценкой роли асфальтенов в вязкости тяжелой нефти во-многом обусловлены тем, что асфальтены могут образовывать различные структуры [11, 12]. Кроме того, существует неопределенность в самом понимании термина «асфальтены», поскольку фракции, выделенные с использованием различных осадителей, обладают

различными реологическими свойствами и по-разному влияют на вязкость мальтенов [13].

Мы полагаем, что для получения более ясного представления о влиянии композиционного состава на реологию тяжелой нефти необходимо рассмотреть свойства всех основных компонентов и выяснить их влияние на реологические свойства образца реальной тяжелой нефти.

Таким образом, структура настоящей работы такова: разделение сырой нефти на основные компоненты, исследование реологических свойств этих компонентов и их растворов различных концентраций, исследование конкурентного влияния смол и асфальтенов на вязкость тяжелой нефти путем исследования реологии модельного образца, в котором отсутствуют смолы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе был использован образец тяжелой нефти (*ТН*), добываемый на Ашальчинском месторождении в Татарстане. Плотность образца составляет  $0.9701 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ\text{C}$ . Фракционный состав тяжелой нефти, определенный по SARA-методике: 23.1 мас.% - насыщенные соединения, 45.6 мас.% - ароматические соединения, 23.8 мас.% - смолы, 7.5 мас.% - асфальтены (при использовании гептана в качестве осадителя). Более полное описание состава данной нефти приводится в работе [14].

Разделение тяжелой нефти на основные фракции выполнялось по методике, схематично представленной на рис. 1.



**Рис. 1. Схема приготовления основных фракций тяжелой нефти.**

В первую очередь были выделены наиболее высокомолекулярные компоненты нефти – асфальтены, нерастворимые в n-алканах. Для этого к навеске нефти добавлялся 20-кратный избыток n-пентана [15]. Высаженные компоненты были обозначены как (C5), которое означает, что эти образцы были получены высаждением пентаном. В настоящей работе для выделения асфальтенов использовался только пентан, однако при обсуждении полученных результатов будут привлекаться данные по реологии асфальтенов (точнее – комплекса тяжелых фракций), которые были получены и исследованы в нашей работе [13]. Для них будет использоваться обозначение C7. , относящееся к образцам, полученным высаждением гептаном. Оставшие компоненты деасфальтизированной нефти называют мальтенами, и они разделяются была фракционирована методом жидкостной адсорбционной хроматографии на силикагеле.

Фракция насыщенных соединений была элюирована пентаном и имела светло-желтую окраску.

При дальнейшем пропускании пентана через хроматографическую колонку выходила фракция, имеющая желто-оранжевую окраску, которая была идентифицирована как фракция легких ароматических соединений.

Затем в качестве элюента использовали бензол. В результате была получена фракция, имеющая темно-коричневую окраску и содержащая тяжелые ароматические соединения.

Разделение ароматических соединений на легкие и тяжелые отличает использованную методику от стандартного SARA-анализа.

Смолы были удалены с поверхности силикагеля при помощи пиридина.

Внешний вид полученных фракций показан на рис. 2.

После завершения фракционирования каждую фракцию подвергли перегонке при температуре кипения элюента, использованного для конкретной фракции, с дальнейшим вакуумированием при помощи водяного насоса.



**Рис. 2. Нефтяные фракции (слева направо): асфальтены (С5), смолы, насыщенные соединения, легкие ароматические соединения, тяжелые ароматические соединения.**

В результате, был получен фракционный состав исследованной тяжелой нефти. (Таблица 1).

**Таблица 1. Фракционный состав тяжелой нефти**

Фракция	мас.%, в данной работе		Фракция	мас.%, по [14]	
Насыщенные	<b>25.9</b>		Насыщенные	<b>23.1</b>	
Легкая ароматика	17.6	52.7	Моноароматика	4.1	45.6
Тяжелая ароматика	<b>35.1</b>		Биароматика	5.5	
			Полиароматика	<b>36.0</b>	
Смолы	<b>7.3</b>		Нейтральные	<b>7.6</b>	23.8
			Кислые смолы	16.2	
Асфальтены (С5)	14.1		Асфальтены (С7)	7.5	

Обращает на себя внимание несовпадение общего содержания и распределения по содержанию тяжелых фракций, полученных при использовании разных осадителей асфальтенов, как это показано прямым экспериментом в нашей работе [13]. Поэтому существенно более высокое содержание асфальтенов коррелирует с резким снижением доли смол (по данным хроматографического анализа). Действительно, более полярные кислые смолы могут ассоциироваться с асфальтенами, осаждаясь вместе с

ними под воздействием пентана. При использовании в качестве осадителя гептана этого не происходит.

Для исследования реологических свойств тяжелых фракций были получены их растворы в тетралине в широком диапазоне концентраций (от 5 до 50 мас.%), который ранее был использован для этой же цели в работе [13]. Растворы готовили разбавлением наиболее концентрированного 50 %-ого раствора.

Для того, чтобы разделить влияние асфальтенов и смол на вязкость нефти были приготовлены растворы асфальтенов в обессмоленной нефти. Для этого были приготовлены модельные системы, состоящие из смеси фракций насыщенных и ароматических соединений в том соотношении, в котором они присутствуют в исходной нефти. Эту смесь использовали как среду (растворитель) для приготовления растворов асфальтенов (С5). Концентрация асфальтенов (С5) варьировали от 2 до 28 мас.%.

Реологические характеристики всех нефтяных фракций, растворов смол и растворов асфальтенов в модельной смеси были изучены методом ротационной реометрии на приборе Physica MCR301 (Anton Paar).

Кривые течения были получены в режиме контролируемых скоростей сдвига (от  $10^{-4}$  до  $10^4$  с<sup>-1</sup>). Вязкоупругие характеристики образцов были измерены в линейной области вязкоупругости в диапазоне частот от 0.628 до 628 с<sup>-1</sup>. Температурные зависимости вязкости для растворов асфальтенов в модельной смеси и растворов смол в тетралине были получены в режиме повышения температуры от -30 до 120 °С со скоростью нагрева 10 К/мин при

постоянной скорости деформирования, подбираемой в зависимости от вязкости образца,

Для оценки возможных переходов с различных фракциях были проведены исследование асфальтенов и других нефтяных фракций методом ДСК на приборе TA Instruments MDSC 2920 в диапазоне температур от -30 до 400°С при скорости повышения температуры 10 К/мин.

Для визуальной оценки структуры фракций были получены микрофотографии при 20°С на микроскопе Полам Л-213 (ЛОМО, Санкт-Петербург) в проходящем свете и при использовании параллельных и скрещенных поляроидов.

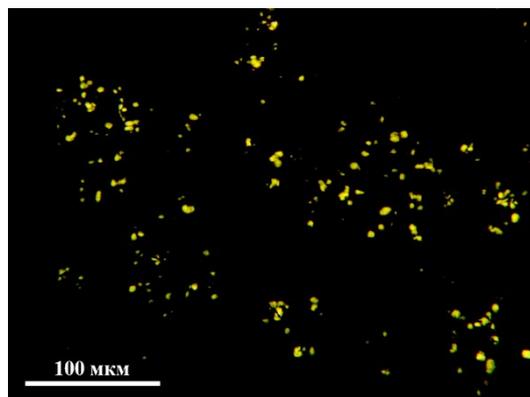
В рамках данного исследования были также детально изучены некоторые структурные особенности асфальтенов методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии) и рентгеновской дифракции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *I. Макроскопическая структура*

При использовании техники фотографирования в скрещенных поляроидах образование кристаллической структуры при температуре 20°С наблюдалось только в фракции насыщенных соединений, причем, судя по

распределению светящихся анизотропных частиц в поле зрения, содержание кристаллов алканов ических структур было невелико (рис. 3)



**Рис. 3. Микрофотография фракции насыщенных соединений (при скрещенных поляроидах)**

Это означает, что существенная доля часть насыщенных соединений с более длинной углеводородной цепью кристаллизуется при более низких температурах, При этом весьма вероятно, что при выделении насыщенных соединений выделяется и фракция легких ароматических соединений. Об этом свидетельствует наличие эндо-пика для фракции легкой ароматики (рис. 4, кривая 2) в том же диапазоне температур, что и для фракции насыщенных соединений.

Детальный анализ данных ДСК, представленные на рис. 4 для отдельных фракций нефти и на рис. 5 для асфальтенов, полученных

осаждением с использованием различных соединений показывает, что

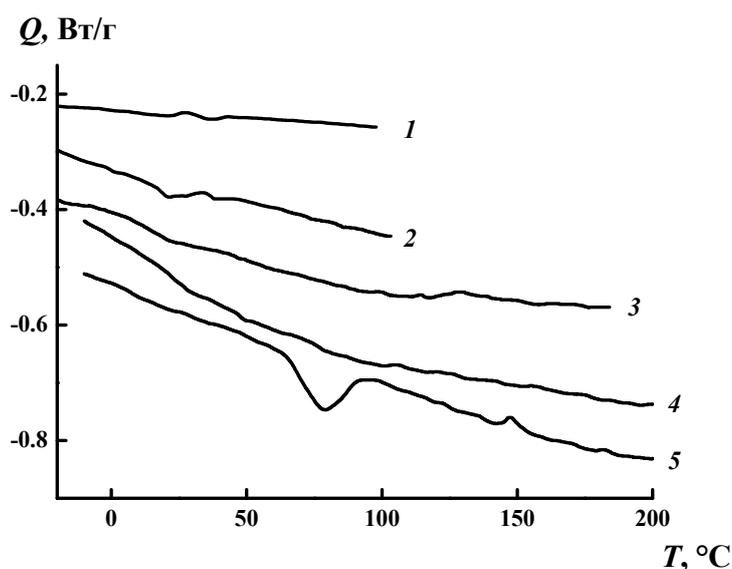


Рис. 4. Термограммы фракций: насыщенные соединения (1), легкие ароматические соединения (2), тяжелые ароматические соединения (3), смолы (4), асфальтены (C5) (5).

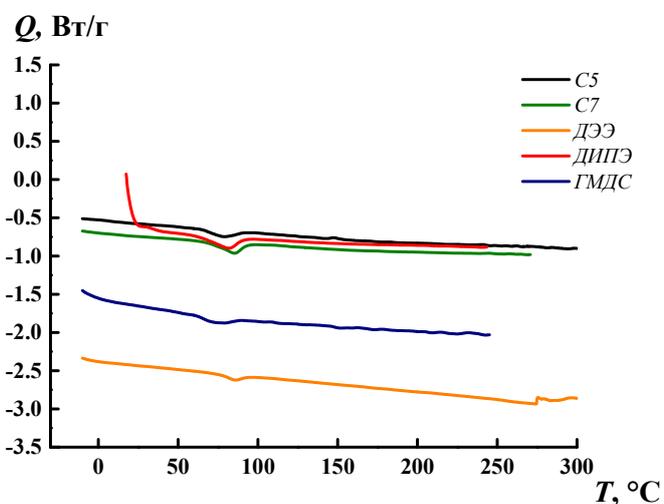


Рис. 5. Термограммы асфальтенов, полученных с использованием различных осадителей (указаны на рисунке: C5 - пентан, C7 – гептан, ДЭЭ – диэтиловый эфир, ДИПЭ – диизопропиловый эфир, ГМДС – гексаметилдисилоксан).

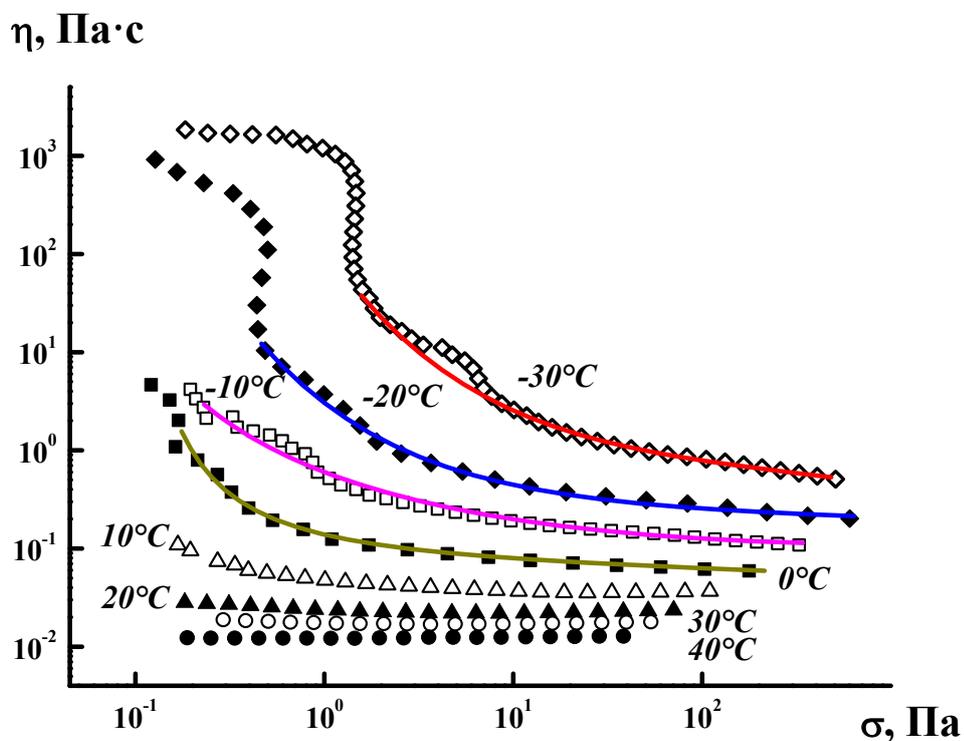
для исходной нефти и для всех образцов асфальтенов наблюдается слабо выраженный эндоэффект вблизи 75°C. Небольшой тепловой эффект в области комнатных температур наблюдается также для насыщенных соединений, а также легких ароматических соединений. Вряд ли этот эффект связан с самими асфальтенами, а, скорее, с тем, что при их осаждении вместе с ними выделяются небольшие количества кристаллизующихся компонентов смеси.

## 2. Реологические свойства

### 2.1. Реологические свойства фракций

#### Насыщенные соединения

Кривые течения насыщенных соединений представлены на рис. 6.



**Рис. 6. Кривые течения фракции насыщенных соединений при разных температурах.**

Представленные данные можно разделить на две группы – при высоких температурах эта фракция ведет себя как обычная ньютоновская маловязкая жидкость. При понижении температуры вблизи  $10^{\circ}\text{C}$  наблюдается вначале незначительный рост вязкости в области низких напряжениях, а при дальнейшем снижении температуры происходит явно выраженный переход к вязко-пластичному поведению, обусловленный углубляющейся кристаллизацией углеводородов. Этот переход типичен и характерен для парафинистой нефти [8, 10, 15-17]. В рассматриваемом случае возникновение предела текучести имеет ту же природу, хотя значения предела текучести не очень велики и не превышают 2 Па.

Таким образом, реологические свойства кристаллизирующихся компонентов отвечают модели вязко-пластичной среды и удовлетворительно описываются уравнением Балкли-Хершеля, что вполне типично для парафинистой нефти (например, [6, 10]).

Область твердообразного состояния (ниже предела текучести) отражается постоянством или характеризуется слабой зависимостью модуля упругости от частоты, как это и наблюдается для области низких температур (рис. 7).

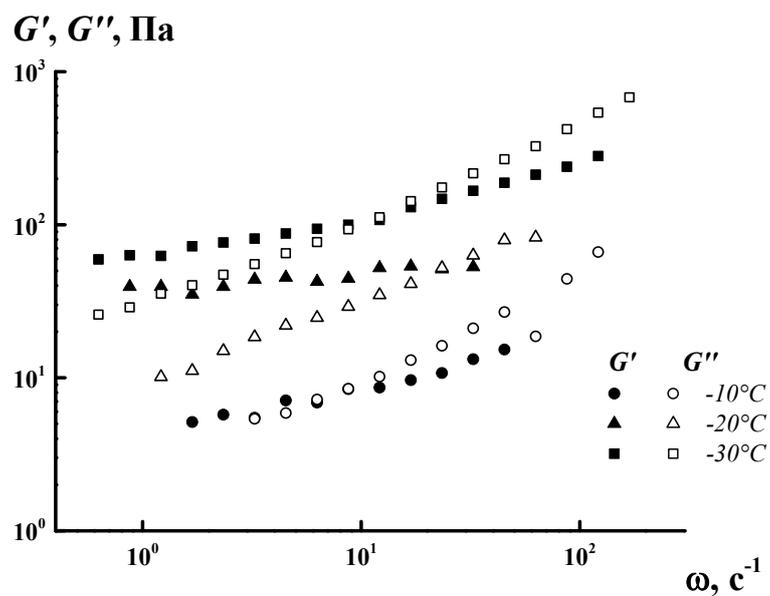


Рис. 7. Частотные зависимости модулей упругости и потерь для фракции насыщенных соединений при низких температурах.

### Легкие ароматические соединения

Вязкостные свойства фракции легких ароматических соединений представлены на рис. 8.

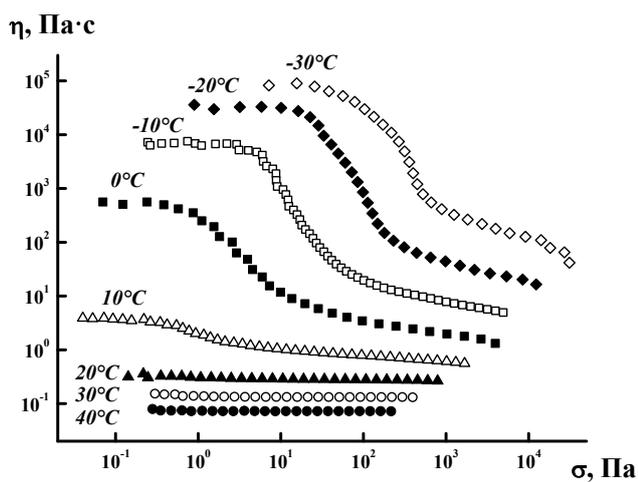


Рис. 8. Зависимости вязкости от напряжения сдвига для фракции легких ароматических соединений при различных температурах.

Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для этой группы веществ в области высоких температурах отсутствует (т.е. эти вещества ведут себя как ньютоновские жидкости), но при понижении температуры наблюдается явно выраженное неньютоновское поведение. Однако здесь отсутствует вязко-пластичность с пределом текучести, т.е. возникает «мягкая» структура с уменьшением вязкости до 100 раз. Такое поведение не типично для гомогенных однокомпонентных сред. Скорее, полученные данные отражают тот факт, что в действительности эта фракция представляет собой раствор (или смесь) легких ароматических соединений с выходящими вместе с ними из хроматографической колонки легкими углеводородами. В таком растворе образуется лабильная (возможно, супрамолекулярная) структура с усиливающимся ассоциированием структурных фрагментов по мере понижения температуры, и эта структура постепенно разрушается по мере повышения напряжения.

Об отсутствии твердообразной структуры при низких напряжениях сдвига говорит и то, что даже в области низких температур на частотных зависимостях модуля упругости отсутствует плато (рис. 9), а наблюдается рост модуля с повышением частоты, что отражает релаксационный характер поведения жидкости.

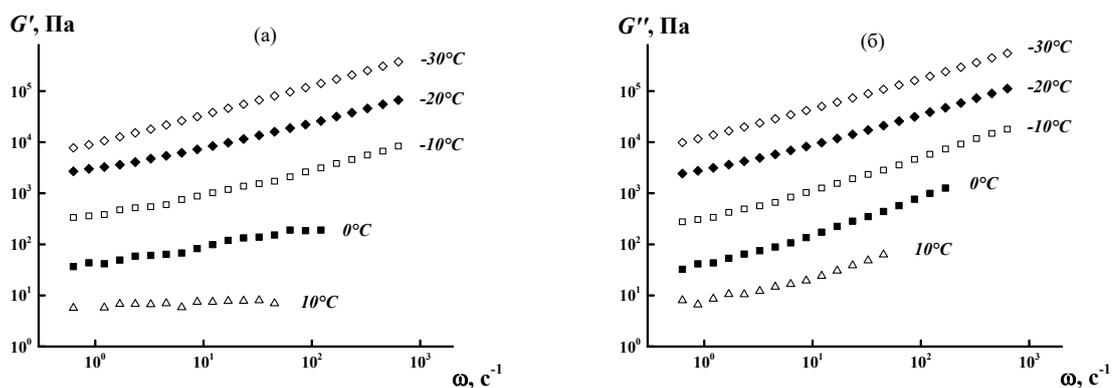


Рис. 9. Частотные зависимости модуля упругости (а) и модуля потерь (б) для фракции легких ароматических соединений при различных температурах.

### Тяжелые ароматические соединения

Для этой группы веществ характерно ньютоновское поведение в широком диапазоне температур (рис.10).

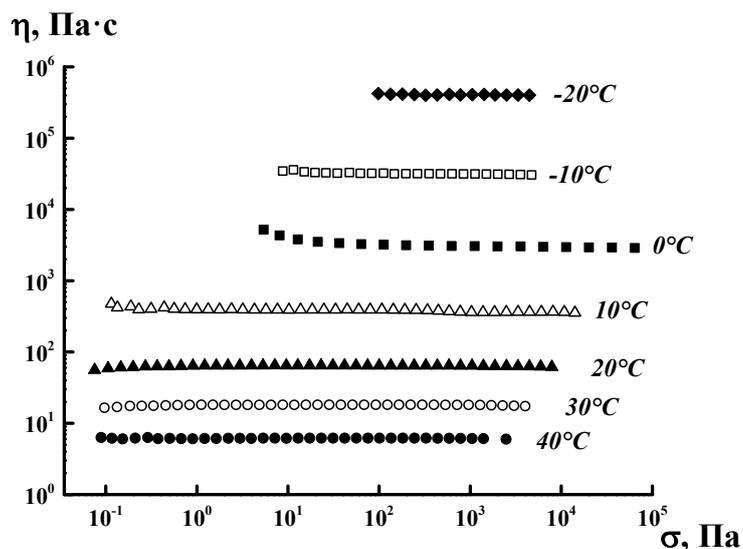


Рис. 10. Кривые течения фракции тяжелых ароматических соединений в широком диапазоне температур.

Температурная зависимость вязкости тяжелых ароматических соединений представлена на рис. 11 в арениусовских координатах. Это

особенно удобно сделать, поскольку эффективная вязкости в широком диапазоне температур (от -20 до 40°C) остается ньютоновской при изменении напряжения сдвига на 5 порядков.

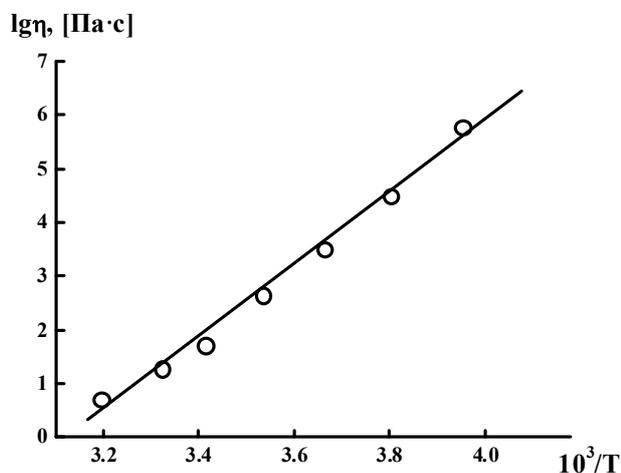


Рис. 11. Температурная зависимость вязкости фракции тяжелой ароматики.

Энергия активации вязкого течения этой фракции составляет 124 кДж/моль. Это – довольно большая величина, возможно, указывающая на то, что тяжелые ароматические фракции ассоциируются в блоки, а степень ассоциации зависит от температуры.

Вязкоупругие характеристики тяжелых ароматических соединений не представляют особого интереса для целей настоящего исследования и здесь не приводятся.

### СМОЛЫ

Смолы относятся к группе тяжелых фракций, и их вязкость весьма высока. На рис. 12 представлены значения вязкости при двух высоких

температурах. Понижение температуры приводит к резкому росту вязкости вплоть до стеклования, так что измерения вязкости становятся ненадежными или даже невозможными.

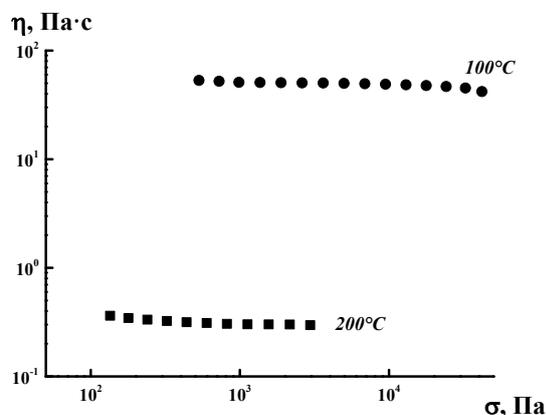
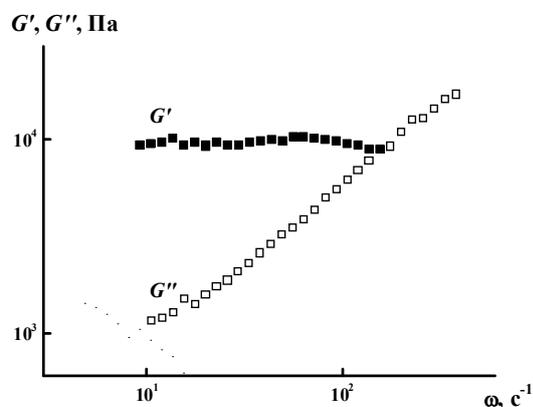


Рис. 12. Кривые течения фракции смол при повышенных температурах.

При более низких температурах вязкость смолы резко возрастает и ее можно рассматривать как почти твердое тело по сравнению с другими компонентами нефти. Это же отражается на частотной зависимости компонент модуля упругости (рис. 13), поскольку модуль упругости не зависит от частоты.



**Рис. 13. Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь для фракции смол при 100°C.**

### Асфальтены

Реология растворов асфальтенов была подробно исследована ранее, и результаты опубликованы в нашей работе [13]. При этом рассматривались различные варианты выделения асфальтенов путем варьирования осадителя.

В настоящей работе были проведены дальнейшие исследования асфальтенов, полученных с помощью различных осадителей, с точки зрения их структурной организации. В предшествующей работе [13] были представлены ИК-спектры образцов асфальтенов, полученных при использовании различных осадителей. В данной работе, в развитие этих исследований были получены спектры комбинационного рассеяния КР исследуемых образцов асфальтенов. На рис. 14 представлено сопоставление спектров КР асфальтенов в сравнении со спектром графита, а в Таблице 2 указаны относительные интенсивности обсуждаемых ниже полос. В обозначения образцов использованы наименования осадителей, с помощью которых они были получены (подробности см. в [13]),

В спектрах образцов графита обычно проявляются три полосы: полоса G (1580 см<sup>-1</sup>), характерная для sp<sup>2</sup> гибридизованных атомов углерода, полоса D при (1350-1380 см<sup>-1</sup>), присущая sp<sup>3</sup> гибридизованным атомам и указывает на присутствие дефектов в структуре графита, и полоса 2D-обертон от полосы D (иногда ее называют G'). Обычно по соотношению интенсивности

полос  $G/D$  судят о дефектности графитовых слоев, а по соотношению интенсивности полос  $G/2D$  - об уменьшении числа слоев графита при приближении его к графену. В спектре графитов это соотношение больше 1, в спектре графенов оно приближается к 1 (или ниже 1) [18, 19].

Во всех представленных спектрах КР асфальтенов наблюдается сильный шум, что указывает на присутствие в составе образцов достаточно большого количества продуктов конденсации двух- и трехядерных ароматических соединений, что вызывает люминесценцию под влиянием лазерного излучения источника КР. Присутствие полос  $G$  и  $D$  однозначно указывает на присутствие дефектных графитоподобных структур с большим содержанием концевых  $sp^3$  гибридизованных углеродных атомов. Полоса  $2D$  проявляется только в образцах асфальтенов (C5) и (C7), причем ее интенсивность сопоставима с интенсивностью полосы  $G$ , из чего можно заключить, что именно в этих образцах графитовые слои разделены и приближаются к структуре графена. Возможно, это связано со способностью именно алифатического растворителя разводить друг от друга слои графитовых гексагонов. Простые эфиры (ДЭЭ и ДИПЭ), имея в своей структуре полярную группу  $C-O-C$ , вероятно способны ассоциироваться с дефектами на границах графитоподобных структур и, напротив, сближать их слои.

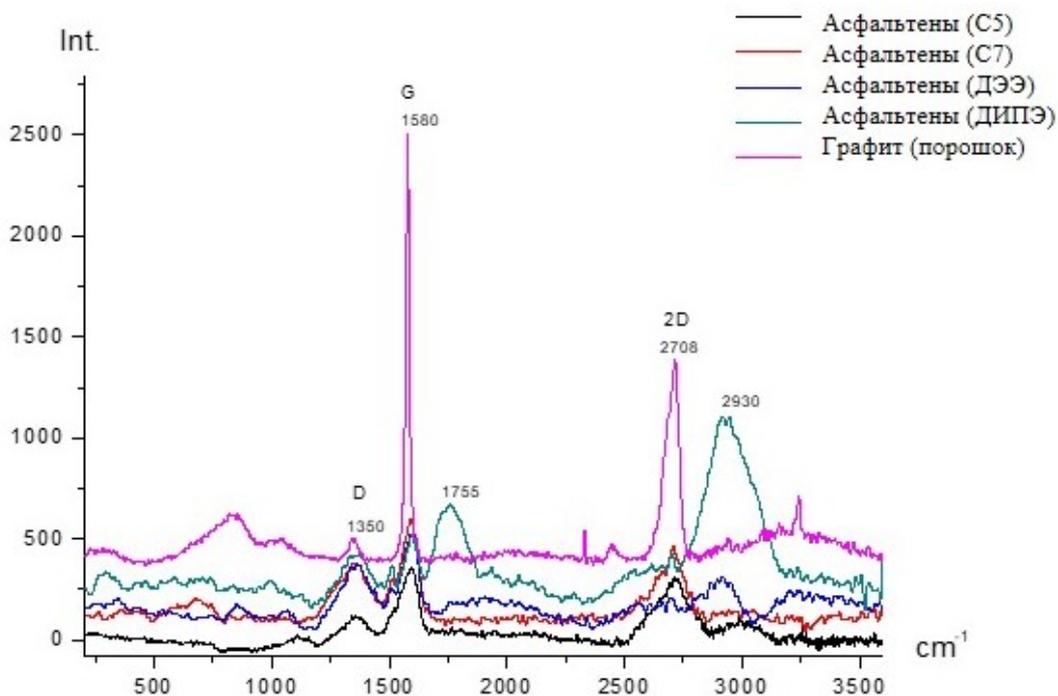


Рис. 14. КР спектры различных фракций асфальтенов в сравнении со спектром графита.

Таблица 2. Относительные интенсивности полос G/D и G/2D

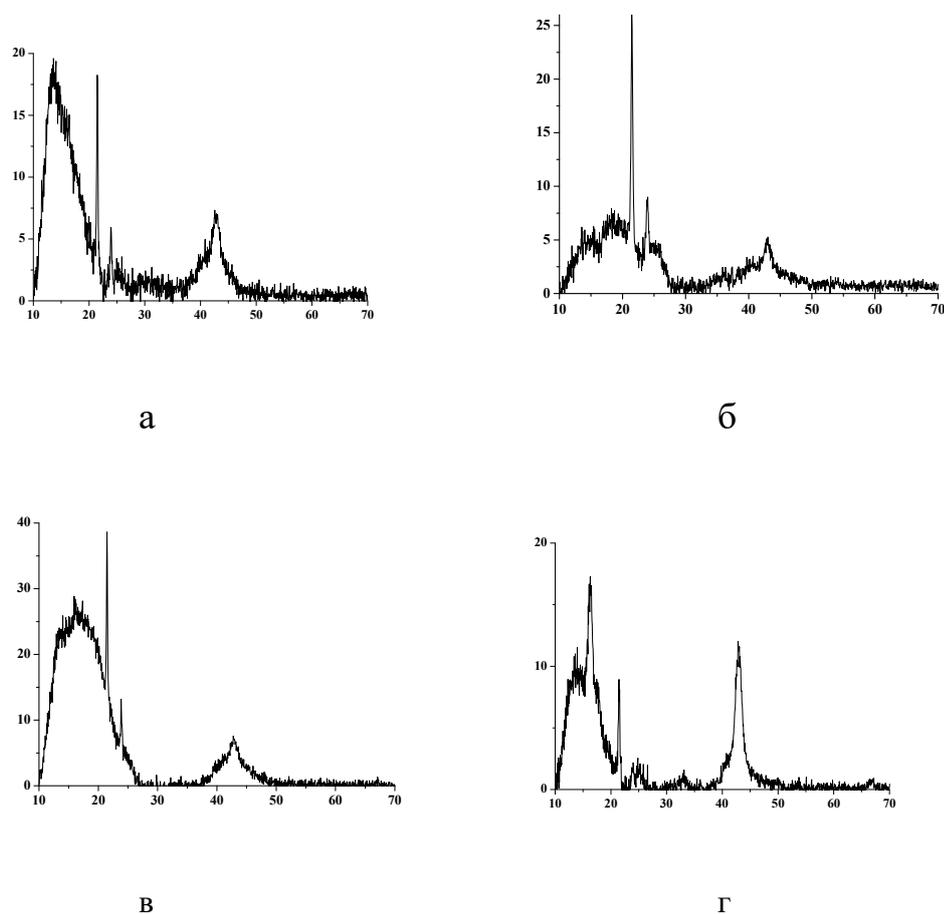
Образец	G/D	G/2D
графит	18.70	2.22
Асфальтены (C5)	2.90	0.98
Асфальтены (C7)	2.00	1.21
Асфальтены (ДЭЭ)	1.55	5.33*
Асфальтены (ДИПЭ)	1.36	3.10*

\*) полоса 2D сопоставима с шумом, поэтому расчет условный.

В спектре образца асфальтенов ДИПЭ присутствуют новые полосы 1755, 2930 $\text{cm}^{-1}$  – возможно, это полосы от оксида графена.

Таким образом, можно полагать, что в асфальтенах тяжелой нефти присутствует графен, который обнаруживается при использовании углеводородных осадителей.

Для подтверждения этого предположения были проведены рентгеноструктурные исследования<sup>1</sup>, результаты которых представлены на рис. 15.



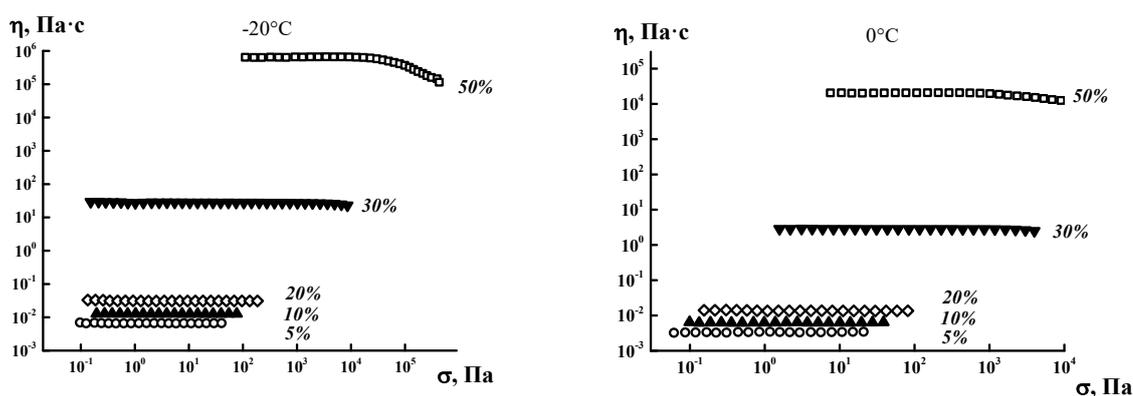
<sup>1</sup> Эти исследования выполнялись в ИСПМ РАН под руководством ... , которому авторы приносят искреннюю благодарность за представление полученных результатов

**Рис. 15 Рентгенограммы образцов асфальтенов выделенных с использованием различных осадителей: С5 (а). С7 (б), ДЭЭ (в) и ГДМС (г)**

На этих рентгенограммах отчетливо виден пик в области 20-25°, который относится к графену [20].

## 2.2. Растворы смол в тетралине

Для оценки роли смол (как и асфальтенов) в нефти важна их роль в реологических свойствах при различном содержании концентрационная зависимость в матрице. На рис. 15 представлены экспериментальные данные по вязкости растворов смол различных концентраций в тетралине в зависимости от напряжения сдвига при разных температурах, а на рис. 16 аналогичные зависимости для растворов асфальтенов С5 при 20°C. температурные зависимости вязкости этих растворов.



**Рис. 16. Зависимости вязкости от напряжения сдвига для растворов смол в тетралине (концентрация указана на графиках в мас.%) при -20 и 0°C.**

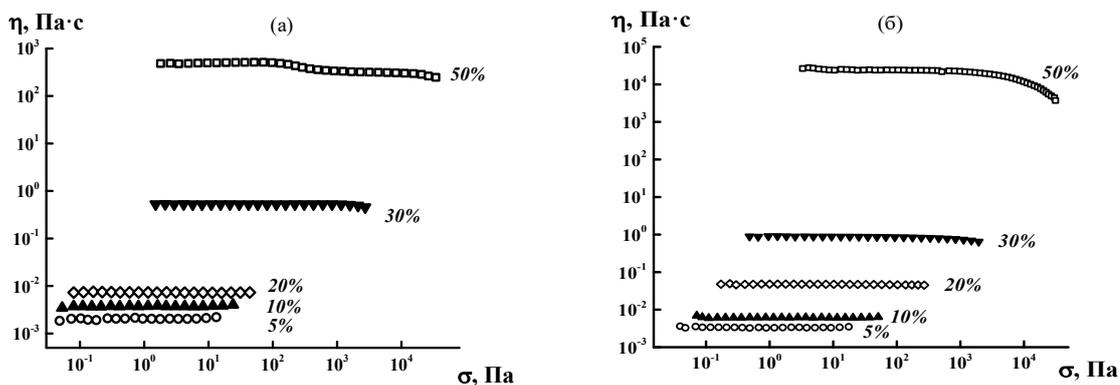
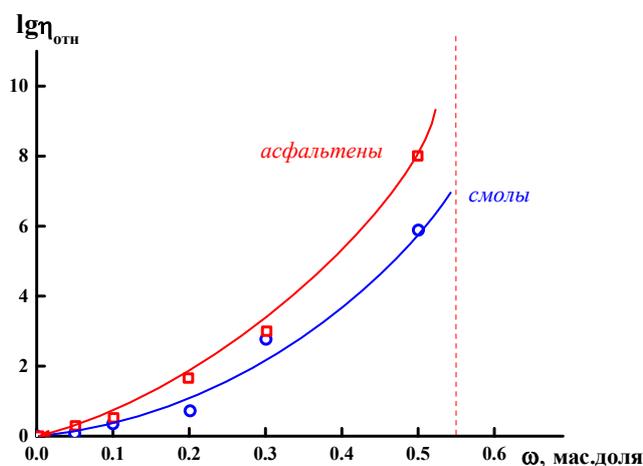


Рис. 17. Кривые течения растворов смол в тетралине (а) и асфальтенов (С5) в тетралине (б) при 20°C.

Все исследованные растворы ведут себя практически как ньютоновские жидкости, что делает удобным сопоставление вязкости растворов смол и асфальтенов одинаковых концентраций (данные для растворов асфальтенов в тетралине взяты из [13]). Различия вязкости при низких концентрациях невелики, но вязкости эквиконцентрированных растворов в области высоких концентраций оказываются существенно разными. Соответствующее сопоставление представлено на рис. 17.

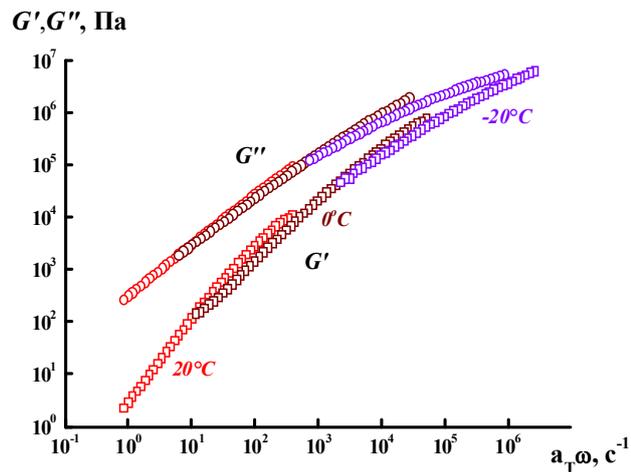


**Рис. 18. Сопоставление концентрационных зависимостей вязкости смол и асфальтенов в одной и той же дисперсионной среде – тетралине.**

Концентрационные зависимости вязкости для обоих тяжелых компонентов подобны, но при одинаковой концентрации вязкость растворов асфальтенов всегда выше, чем растворов смол, причем при больших концентрациях «твердой» фазы различие достигает двух порядков. Аналогичный результат был получен при анализе большого массива экспериментальных данных для различных типов нефти в работе [1].

Хотя зависимости  $\eta_{\text{отн}}(\omega)$  для обеих фракций подобны, довольно очевидно качественное различие между ними, основанное на оценке предельной концентрации  $\omega^*$ , при которой вязкость неограниченно растет, т.е. когда наполнитель образует сплошную трехмерную структуру. Хотя значения  $\omega^*$  можно лишь оценить из-за неоднозначности экстраполяции, всё же видно, что для асфальтенов  $\omega^*$  составляет величину порядка 0.55, в то время как для смол  $\omega^*$  близко к 0.8-0.85. Это отвечает гораздо более резко выраженной тенденции асфальтенов к образованию больших и протяженных структур по сравнению со смолами.

Вязкоупругие свойства растворов в тетралине на рис. 19 представлены в форме температурно-частотной суперпозиции для трех исходных температур, что позволило перекрыть 7 порядков по частоте, т.е. получить полную картину поведения растворов в широком диапазоне угловых частот.



**Рис. 19.** Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь для растворов смол в тетралине, приведенные к температуре  $20^\circ\text{C}$ .

Частотные зависимости компонентов динамического модуля упругости типичны для любых вязкоупругих сред. В области предельно низких частот зависимость  $G'$  ( $\omega$ ) приближается к квадратичной, а зависимость  $G''$  ( $\omega$ ) - линейная, что отвечает ньютоновскому поведению растворов. Точка кроссовера отвечает частоте порядка  $10^7$   $\text{s}^{-1}$  и модулю, приближающегося к  $10^7$   $\text{Pa}\cdot\text{s}$ .

### 3. Растворы асфальтенов в модельной смеси

Задачей этой части работы является оценка взаимного влияния смол и асфальтенов в сырой нефти. Эта проблема связана с существующим представлением о том, что в нефти, рассматриваемой как эмульсия с асфальтенами, смола может играть роль поверхностно-активных веществ, стабилизирующих эмульсию [21]. По этой причине принципиально важно

сравнить вязкость исходной сырой нефти и вязкость «искусственной» нефти того же состава, но без смол.

На рис. 20 представлены результаты измерения вязкости дисперсий асфальтенов в модельной нефти, в которой отсутствует фракция смолы, а на рис. 21 - соответствующие данные относительно вязкоупругих свойств этих образцов.

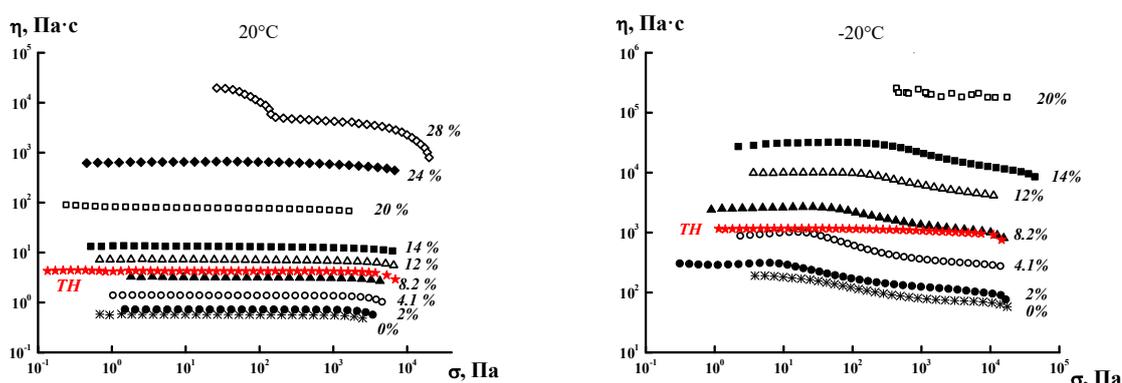


Рис. 20. Кривые течения модельной нефти с различным содержанием асфальтенов С(5) и исходной сырой нефти (показано красным цветом) при 20°C (слева) и -20°C (справа).

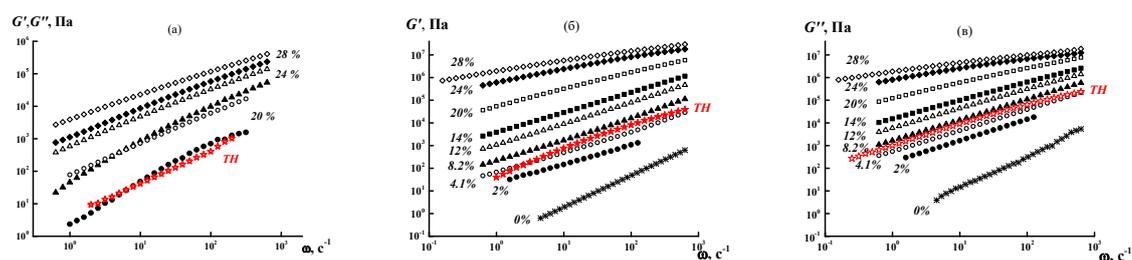


Рис. 21. Частотные зависимости компонент динамического модуля растворов асфальтенов в модельной нефти и в исходной сырой нефти (показано красным цветом) при 20°C (а) и -20 С (б и в).

Вязкостные свойства модельной нефти, в принципе, вполне типичны и для тяжелой нефти: они также близки к ньютоновской жидкости. Слабо выраженная аномалия вязкости наблюдается лишь при низких отрицательных температурах. Вязкоупругость в области комнатной температуры появляется лишь при довольно больших концентрациях асфальтенов.

Температурные зависимости вязкости всех композиций подобны (со сдвигом по значениям вязкости, соответствующим увеличению концентрации (рис. 22).

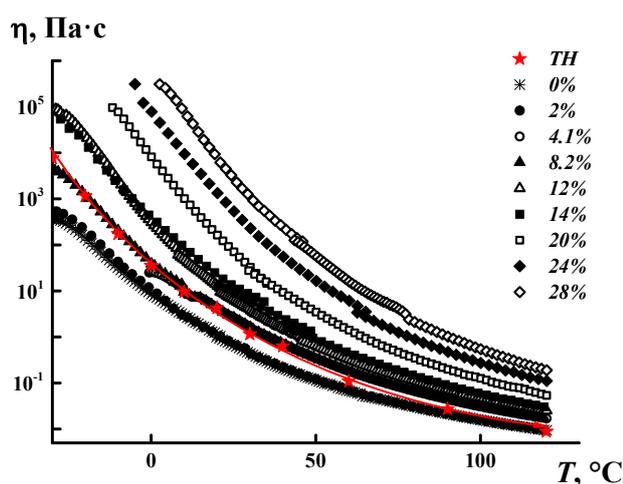
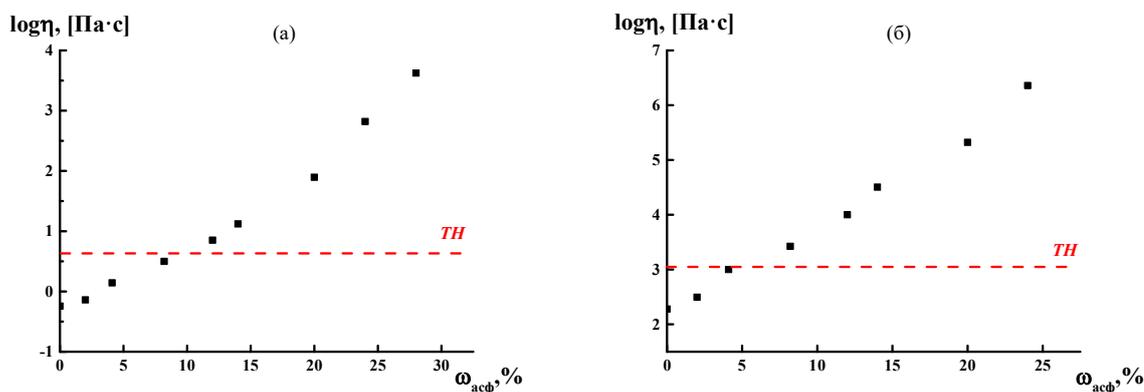


Рис. 22. Температурные зависимости вязкости для дисперсий асфальтенов в модельной нефти и исходной тяжелой нефти.



**Рис. 23. Концентрационные зависимости вязкости для растворов асфальтенов в модельной смеси при 20 (а) и -20°С (б) и вязкости сырой нефти (показано красной пунктирной линией).**

Как видно, вязкость тяжелой нефти, показанная на рис. 23, красным, практически совпадает с вязкостью модельной нефти, содержащей 8.2 мас.% асфальтенов (С5). Согласно Таблице 1 в исходной сырой нефти содержится 14.1 мас.% асфальтенов (С5). При таком содержании асфальтенов вязкость модельной системы оказывается выше, чем сырой нефти, т.е. присутствие смол, по-видимому, способствует снижению вязкости. Можно предположить, что смолы действительно препятствуют агрегации асфальтенов, которая способствует резкому повышению вязкости из-за образования пространственных структур.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематическое исследование реологических свойств основных компонентов композиционного состава тяжелой нефти показало, что вне зависимости от реологических особенностей таких компонентов, как насыщенные и легкие ароматические соединения, нефть остается ньютоновской жидкостью в широком температурном диапазоне. Основное влияние на вязкость нефти оказывают не только присутствие тяжелых фракций – смол и асфальтенов, но и их взаимодействие между собой.

Вязкость растворов асфальтенов в углеводородной среде всегда выше, чем эквипонцентрированных растворов смол, причем этот эффект наиболее выражен при высоком содержании асфальтенов. Установленное различие, вероятно, связано с тенденцией асфальтенов к структурообразованию, включающем в частности, образование графена. При одинаковом содержании асфальтенов (14 мас.%) вязкость модельной (обессмоленной) нефти оказывается выше, чем вязкость исходной тяжелой нефти. Такая особенность, по-видимому, связана с известным механизмом образования эмульсий асфальтенов, при котором смолы играют роль поверхностно-активных веществ, препятствующих дальнейшему росту размеров структур, образованных асфальтенами.

## Литература

1. Malkin A, Rodionova G., Sébastien S., Ilyin S., Arinina M., Kulichikhin V., Sjoblom J., Some Compositional Viscosity Correlations for Crude Oils from Russia and Norway, *Energy and Fuels*, **30** (11), 9322–9328 (2016)
2. P. V. Ramírez-González, Rheological behavior from light to heavy oils: construction of master curves, *Energy and Fuels*, 2016, **30** (9), 7094–7099 (2016)
3. P. Singh, H. S. Foglera, N. Nagarajan, Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress Rheometer, *J. Rheol.*, **43** (6), 1437-1459 (1999).

4. R.M. Webber, Low temperature rheology of lubricating mineral oils: Effects of cooling rate and wax crystallization on flow properties of base oils, *J. Rheol.*, **43** (3), 911- 931 (1999).
5. Dimitriou, C. J., G. H. McKinley, and R. Venkatesan, Rheo-PIV analysis of the yielding and flow of model waxy crude oils, *Energy and Fuels*, **25** (7), 3040–3052 (2011).
6. Dimitriou, C. J., and G. H. McKinley, A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: A thixotropic yield stress fluid, *Soft Matter*, **10** (35), 6619–6644 (2014).
7. R. Kumar, S. Mohapatra, A. Mandal, T. K. Naiya, Studies on the effect of surfactants on rheology of synthetic crude, *J. Petrol. Sci. Res. (JPSR)*, **3** (2) 90-99 (2014)
8. M. Geri, G. R. Venkatesan, K. Sambath. G.H. McKinley, Thermokinematic memory and the thixotropic elasto-viscoplasticity of waxy crude oils, *J. Rheol.*, **61** (3), 427-454 (2017)
9. M.A. Nilsson, R. Kulkarni, L. Gerberich, R.Hammond, R. Singh, E. Baumhoff, J.P. Rothstein, Effect of fluid rheology on enhanced oil recovery in a microfluidic sandstone device, *J. Non-Newton, Fluid Mech.*, **202**, 112-119 (2013).
10. R. Mendes, G. Vinay, G. Ovarlez, Ph. Coussot, Modeling the rheological behavior of waxy crude oils as a function of flow and temperature history, *J. Rheol.*, **59** (3), 703-732 (2015)

11. C. Pierre, L. Barré, A. Pina, M. Moan, Composition and heavy oil rheology, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, **59** (5). 489-501 (2004)
12. I. N. Evdokimov, Importance of Asphaltene Content in Petroleum – Revision of Some Persistent Stereotypes. *Petrol. Sci. Techn.* 28 (7) 756-763 (2010)
13. S.O. Ilyin, M. P. Arinina, M. Yu. Polyakova, I. I. Konstantinov, V. G. Kulichikhin, A. Ya. Malkin, Asphaltenes in heavy crude oil: their designation, precipitation, solutions, and effect on viscosity, *J. Petrol. Sci. Eng.*, **147**. 211–217 (2016)
14. ASTM D2007-11, Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2011.
15. S.O. Ilyin, M.P. Arinina, M.Yu. Polyakova, V.G. Kulichikhin, A.Ya. Malkin, Rheological comparison of light and heavy crude oils, *Fuel*, **186**, 157–167 (2016)
16. A. Japper-Jaafar, P.T. Bhaskoro, L.L. Sean, M.Z. Sariman, H. Nugroho, Yield stress measurement of gelled waxy crude oil: Gap size requirement *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **218**, 71–82 (2015)
17. Jia, B., and J. Zhang, Yield behavior of waxy crude gel: Effect of isothermal structure development before prior applied stress, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 10977–10982 (2012)

18. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006)
19. A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Comm.*, **143**, 47–57 (2007).
20. G.P. Kayukova, A.T. Gubaidullin, S.M. Petrov, G.V. Romanov, N.N. Petrukhina, A. V. Vakhin, The changes of Asphaltenes Structural-Phase Characteristics in the Process of Conversion of Heavy Oil in the Hydrothermal Catalytic System, *Energy and Fuels*, **30** (2), 773-783 (2016)
21. N. M. Zadymova, Z. N. Skvortsova, V. Yu. Traskin, G. P. Yampol'skayaa M. V. Mironova, E. I. Frenkin, V. G. Kulichikhin, A. Ya. Malkin, Heavy Oil As an Emulsion: Composition, Structure, and Rheological Properties, *Colloid J.*, **78** (6) 735–746 (2016)