

文章编号:1673-064X(2007)01-0064-04

剪切和降凝剂作用对含蜡原油流变性的影响

Influences of shearing action and depressant on the rheological property of waxy crude

冯兵,董凤娟,张华,蒋华义

(西安石油大学 石油工程学院油气储运工程系,陕西 西安 710065)

摘要:为了研究管输过程中降凝剂及管流的剪切作用对含蜡原油的流变性的影响,在不同剪切速率下对加降粘剂与未加降粘剂的原油进行了对比实验.研究表明,降凝剂作用和剪切作用都能使蜡晶的形状、大小以及结构等发生变化从而影响原油的流变性能,剪切作用和降凝剂作用对含蜡原油的流变性存在交互性影响.油样凝点由加剂前的 16 ℃降低到加剂后的 -10 ℃,降低了 26 ℃;未加剂油样反常点温度为 30 ℃,加剂油样的反常温度为 26 ℃,降低了 4 ℃;加剂前后油样析蜡点的温度基本没有变化;相同温度相同剪切速率下所测两油样粘度值差别比较大,总体上未加剂油样的粘度比加剂油样的粘度低.剪切作用对未加剂油样流变性能的影响明显大于对加剂原油流变性的影响;剪切作用对加剂原油流变性能的影响程度跟剪切速率和剪切温度有很大关系;加剂原油粘度下降幅度随剪切作用的增强而逐渐减小,当剪切作用超过一定范围时,对加剂原油粘度将不再产生影响.

关键词:含蜡原油;流变性;管流;剪切作用;降凝剂

中图分类号:TE622.9 **文献标识码:**A

我国生产的原油绝大部分为含蜡原油,其凝点高,流变性复杂.近年来,添加降凝剂输送作为一种主要的含蜡原油改性输送技术,有逐步替代加热输送的趋势,得到了广泛的关注.

目前国内外学者普遍认为^[1],在实验过程中,向原油中加入适当配比的降凝剂后,原油流变性得以改善的根本原因在于降凝剂的加入改变了蜡晶的大小、形态和聚集程度,改变了蜡晶的表面性质,防止蜡晶形成网状结构.对于加入降凝剂后蜡晶大小的变化程度,各国学者的看法存在较大的差异^[2-3].

实验研究以及生产实践表明,含蜡原油的流动性因加剂处理而得到较大幅度的改善,但是不同速率的剪切作用下加剂原油流变性能也有比较大的差异,尤其是对长距离加剂常温输送管道^[4].

本文对不同剪切速率下的加剂与未加剂原油进行了对比实验,并以室内模拟管流实验的结果为基

础,分析了降凝剂影响含蜡原油流变性能的作用机理,探讨了管输过程中的管流剪切作用以及加剂和剪切的交互作用对含蜡原油流变性能的影响规律.

1 降凝剂和剪切作用的室内模拟实验

1.1 油样基本物性参数及预处理

实验所用油样为长庆原油,其基本物性参数见表1.添加质量分数为 50×10^{-6} 降凝剂,加剂处理温度为 80 ℃.

表1 未加剂长庆原油的基本物性参数

20 ℃密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	析蜡点 /℃	析蜡高峰点 /℃	含蜡量 /%	凝点 /℃
840.9	42	10.6	18.5	16

为了能够使按比例添加降凝剂的原油油样组分均匀,保证后续实验的可比性及重复性,需进行预处理.具体做法是:将一批已经盛有油样的密封磨口瓶

收稿日期:2006-08-07

作者简介:冯兵(1981-),男,主要从事多相流及油气集输技术研究.

放入水浴锅内,加热到 80 ℃ 并恒温 2 h,使瓶内原油依靠分子热运动达到均匀状态,随后静置自然冷却至室温,并存放在环境温度变化较小处,存放 48 h 以上,则可以认为已经具有构成状态结构相同的基础油样。

1.2 实验方法

1.2.1 凝点测试方法 实验仪器为 SYD-510F 多功能低温实验器,具体操作方法和步骤按照 GB/T 510-83(91)——石油产品凝点测定法。

1.2.2 黏度的测量方法 将一定体积的加剂原油(本实验选取量为 100 mL)装入美国 BROOKFIELD 公司生产的流变性能(黏度)测定仪内,加热至预定的处理温度并恒温 20 min 后,通过程控水浴使油样按照一定的降温程序降至剪切温度(本实验降温速率大约为 0.5 ℃/min)。具体实验步骤参照 GB/T 265-88——石油产品黏度测定法。

2 实验结果以及数据处理

2.1 油样加剂前后的凝点

油样加剂前后的凝点、析蜡点以及黏温曲线的测量数据见表 2 和图 1—图 4 所示。

表 2 凝点测量数据

油样	第一组 /℃	第二组 /℃	第三组 /℃	第四组 /℃
未加降凝剂原油	16	16	18	16
加降凝剂原油	-10	-8	-10	-10

由于不同组测得的结果不完全相同,可以取表中凝点实验数据的几何平均值作为最终测量结果。未加剂原油凝点为 16 ℃,加剂原油凝点为 -10 ℃。

2.2 油样加剂前后的析蜡点

油样加剂前后析蜡点的测量数据如图 1、图 2 所示。

观察图 1、图 2 可知未加剂原油的析蜡点约 42 ℃,加剂原油的析蜡点约 41 ℃。

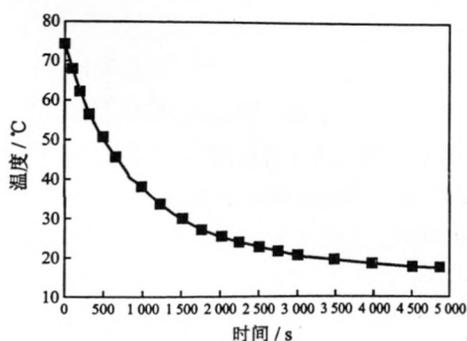


图 1 未加剂含蜡原油的析蜡点

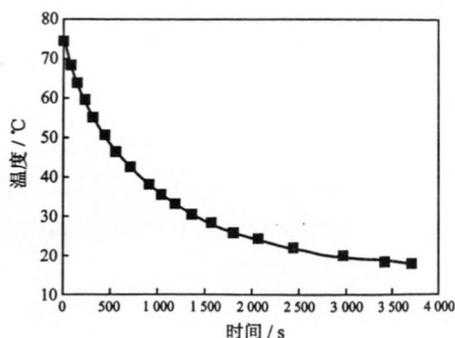


图 2 加剂含蜡原油的析蜡点

2.3 油样加剂前后的黏温曲线

油样加剂前、后黏温曲线的测量数据如图 3、图 4 所示。实验中所测油样黏度均是在不同的剪切速率下的动平衡态的表观黏度值。

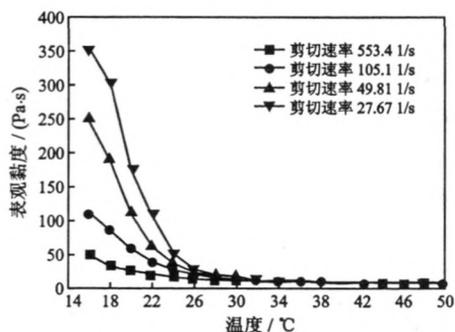


图 3 未加剂原油黏度随温度变化的曲线

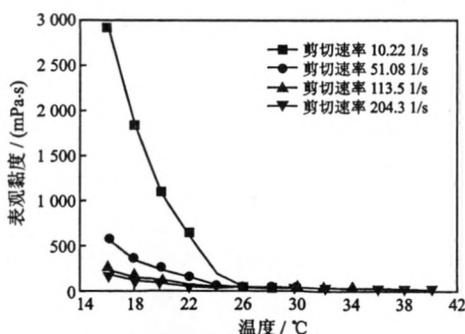


图 4 加剂原油黏度随温度变化的曲线

3 实验结果分析与讨论

3.1 降凝剂作用

(1) 降凝剂作用效果

由表 2 可知油样凝点由加剂前的 16 ℃ 降低到加剂后的 -10 ℃,凝点降低了 26 ℃。

观察图 3 可知未加剂油样的失流点和反常点温度分别为 16 ℃ 和 30 ℃,而图 4 显示加剂油样的反常温度为 26 ℃。加剂后反常点温度降低了 4 ℃。

另外,比较图 3 和图 4 还可以看出,相同温度相

同剪切速率下所测两油样黏度值差别比较大,20℃未加剂油样剪切速率为 105.1 s^{-1} 时的黏度为 $60\text{ Pa}\cdot\text{s}$;而此温度下加剂油样剪切速率为 113.5 s^{-1} 时的黏度为 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 左右。

由此说明降凝剂不但降凝效果明显,而且质量分数为 50×10^{-6} 的加剂作用对油样的黏度等其他流变性能有较大幅度的改善。

但是由图1和图2可知加剂前后油样析蜡点的温度基本没有变化,加剂前后析蜡点分别约为 $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $41\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。另外通过比较两图还可发现加剂前与加剂后的温度-时间曲线几乎完全重合($75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温至 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间最为明显),说明降凝剂作用对油样的析蜡温度基本没有影响。

(2)降凝剂作用效果分析

显微观察发现,加降凝剂前后蜡的结晶形态有很大的不同^[6]。在加剂处理前,蜡晶量多并且以微小的颗粒分散在原油中,由于颗粒小,表面积与体积之比较大,具有比较高的表面能,表面吸附的轻馏分油多,连续相中游离的轻馏分油的浓度相对无蜡晶析出时低,当蜡含量高时易形成网状结构,在较高温度时降低了原油的流动性,原油的凝点高、黏度大。

但在油样加剂处理以后,不仅阻碍了石蜡形成网状结构,而且在相同温度下由于形成的蜡晶体积大,有序性增强,当蜡晶生长时,大幅度降低了蜡晶颗粒浓度,单位原油体积内的蜡晶数目减少,蜡晶颗粒彼此接触、连接的机率减小,生成的晶体间结合力(主要是范德华力)减弱,蜡晶趋向于规则形状发展,蜡晶不易相互联结,不易形成网状结构,以致降低了原油体系的能量,进而降低了蜡晶形成二维网络结构的温度,达到了降低凝点的效果。伴随着蜡晶的生长,固体蜡晶与液态原油之间的接触面也会减小,原油体系的能量降低,更加趋于稳定。另外,少量的石蜡从连续相进入分散相形成蜡晶后,其在轻馏分连续相中的浓度减少,因而连续相中轻馏分浓度增大,宏观上表现出原油的黏度降低。

目前,对于降凝剂作用机理的研究存在降凝剂起晶核作用、与蜡发生共晶作用和对蜡晶起吸附作用等几种不同的观点^[2-3]。其实,降凝剂无论起晶核作用还是与蜡发生共晶作用,均易在降凝剂的分子链上形成多个晶核,成为多个蜡晶的发育中心,导致蜡晶变大。降凝剂如起吸附作用,则一个降凝剂分子可吸附在多个蜡晶的表面,将多个较小的蜡晶联结在一起,导致大蜡晶的形成。但是无论降凝剂起何种

作用,加剂与未加剂原油形成的蜡晶仅仅是形状的不同,类型则是一样的,所以析蜡温度在加剂前后没有变化。

3.2 剪切作用

(1)剪切作用效果

对比模拟油样加剂前后凝点的变化,由图3、4可知,剪切速率越大,剪切作用越强,所测得的油样黏度数值越小。在温度较低时,测量的黏度数值越大,在越接近凝点的温度下,这种效果越明显,而且在剪切作用变化比较大的情况下,油样黏度变化幅度也是比较大的。由此可知,油样黏度测量值的大小跟剪切速率的大小有很大关系,而且越接近于凝点的温度,曲线间距越大,说明剪切作用在该温度下对油样流变性能的影响程度越明显。

图3和图4皆显示当未加剂和加剂油样的剪切温度不同时,剪切作用对油样黏度的影响程度也不一样。在温度比较低时,剪切作用对油样流变性能的影响非常明显,剪切温度越接近于反常温度,剪切作用的影响越小。而在到达反常温度以后,剪切作用以及温度变化对油样的黏度基本不产生影响。

观察图4还可以发现,剪切速率为 204.3 s^{-1} 和 113.5 s^{-1} 时的黏温曲线基本重合,说明原油在加剂以后,某范围的剪切速率对其黏度基本不产生影响。

(2)剪切作用效果分析

实验过程中发现,剪切率对剪切应力的响应是非线性的,随着剪切率的增加,剪切应力的增加率下降,所以推断含蜡原油属假塑性流体。在假塑性流体体系中,存在大分子的蜡晶结构以及部分细小颗粒,在静止时大多数蜡晶松散地集合或者自由地排列,呈现出层状的晶体,也有少部分起晶核作用的片状蜡晶,层状蜡晶的厚度与石蜡分子的长度相当。温度越低,析蜡量越多,层状蜡晶之间的距离越小,直至形成空间网络结构,逐渐将液相原油包裹起来,最终使油品胶凝失去流动性,从而达到凝点。

在受到突然的剪切作用下假塑性流体当中的层状蜡晶会很快地定向、伸展、变形或者分散,使体系内只能形成片状的蜡晶,使流动阻力相对减小,表现出剪切变稀的现象。在温度比较高析蜡量也很低的情况下,片状的蜡晶基本上是孤立的;而当温度升高析蜡量较多时,这些片状的蜡晶会相互联结形成聚集体。与层状蜡晶形成的结构相比,片状蜡晶形成的结构较弱。显微观察发现^[6],低速剪切情况下的蜡晶聚集成团的趋势比较明显,液相中的蜡晶或大或

小聚集成团,游离的晶粒较少,未被蜡晶占据的可流动的液态油较多.当然,剪切速率的大小对假塑性流体中蜡晶形状的改变程度是不一样的,剪切速率越大,体系中层状蜡晶和大分子形状变化越大,以便更大幅度地减小流动阻力,但是形状变化速率将随剪切作用的增强而趋缓,当剪切速率增大到一定范围后,体系中层状蜡晶形状改变量将非常小甚至将不再继续改变,所以加剂原油宏观上表现出黏度下降幅度随剪切作用的增强而逐渐减小,直至黏度不继续随剪切作用的增强而下降.

以上分析说明,剪切破坏了组成蜡晶聚集体的蜡晶之间的连结,使得蜡晶聚集体破碎,而非使组成蜡晶聚集体的晶粒破碎,从而导致剪切温度下蜡晶的分散度增大并易形成网络结构,所以在相同温度下,宏观上表现出剪切速率越大所测油样黏度越小的现象.

另外,在较低温度下,由于蜡晶颗粒之间链接成空间网络结构,油样只有在这些网络结构遭到破坏之后才能流动,而且温度越低,空间网络结构越复杂和致密,流动时的流动阻力也就越大,所以在越接近凝点温度所测得的黏度数值越大.随着温度的升高,空间网络结构的致密程度逐渐降低,反常温度以上空间网络结构非常松散,直至在析蜡点处消失,从而剪切作用的大小对油样黏度不再产生影响.如图3和图4,在反常点温度以上各条曲线重合为一条.由此可知,剪切温度对含蜡原油流变性能的影响比较大,在温度越低的时候影响越大,在温度越高时影响程度越小,在反常温度以上基本没有影响.

3.3 加剂以及剪切的交互作用对含蜡原油流变性能的影响

比较图3、图4还可以发现,在相同温度的情况下,相同剪切速率改变量对加剂和未加剂的油样黏度影响程度是不一样的.比如,在20℃,观察图3可见剪切速率由 27.67 s^{-1} 增加至 105.1 s^{-1} 时,未加剂黏度减小了大约 $110\text{ Pa}\cdot\text{s}$;而在相同的温度下,由图4可见剪切速率由 10.22 s^{-1} 增加至 113.5 s^{-1} 时,加剂黏度减小了 $1\ 000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 左右.加剂与未加剂油样在相同的剪切速率变化范围内黏度变化大小不同,即剪切作用对两油样流变性能的影响程度是不一样的.

这是因为降凝剂改变了含蜡原油蜡晶的集结形态^[6],加剂后剪切作用虽然没有改变蜡晶的集结形态,但是改变了加降凝剂前后含蜡原油的空间网络

结构.所不同的是,加剂前后同样的剪切作用所产生的蜡晶空间网络结构是不一样的,加剂前空间网络结构比较松散,而加剂以后相同的剪切作用所形成的空间网络结构相对集中,更加有序,所以在相同的剪切作用下,加剂原油的黏度小些.

另外,在低剪切速率下,加剂原油的蜡晶空间网络结构就已经比较规则有序,所以要使之更为规则会比较难;而加剂前油样在受到突然的剪切作用下层状蜡晶会很快地定向、伸展、变形或者分散,使体系内只能形成片状的蜡晶,使流动阻力相对减小,表现出很强剪切变稀的现象,即使较小的剪切作用也会使这种结构变化比较强烈.所以在剪切速率变化范围,未加剂原油黏度改变量比加剂原油大很多.

4 结 论

(1)降凝剂作用对含蜡原油的黏度、凝点等有明显影响,但析蜡温度在加剂前后没有变化,这是因为降凝剂改变了原油蜡晶集结形态,但没有改变蜡晶类型.

(2)剪切作用对空白原油流变性能的影响明显大于对加剂原油流变性的影响;剪切作用对加剂原油流变性能的影响程度大小跟剪切速率和剪切温度有很大关系.

(3)加剂原油黏度下降幅度随剪切作用的增强而逐渐减小,当剪切作用超过一定范围时,对加剂原油黏度将不再产生影响.

(4)含蜡原油的流变性能受加剂与剪切作用的交互影响,同样的剪切速率变化范围,未加剂原油黏度改变量比加剂原油大很多.

参 考 文 献:

- [1] 李鸿英,张劲军,高鹏,等.蜡晶形态、结构与含蜡原油流变性的关系[J].油气储运,2004,23(9):19-23.
- [2] 张付生.降凝剂BEM降低原油凝点的机理探讨[J].油田化学,2001,18(1):79-82.
- [3] 包成林.原油加剂改性过程中蜡晶形态变化的研究[J].油气储运,2000,19(12):32-36.
- [4] 杜国敏,张劲军.管流剪切对加剂原油低温流动性能的影响[J].油气储运,1998,17(12):5-7.
- [5] 敬加强.含蜡原油流动性改进机理实验研究[J].油田化学,2004,21(1):75-78.
- [6] 李传宪,罗哲鸣.原油流变性及其测量[M].东营:石油大学出版社,1994.