

# ТЕПЛОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

Людмила Петровна СЕМИХИНА<sup>1</sup>  
Ирина Владимировна КОВАЛЕВА<sup>2</sup>  
Евгений Сергеевич ДЕМИН<sup>3</sup>  
Дмитрий Витальевич СЕМИХИН<sup>4</sup>

УДК 665.613.22: 532.135

## ПОДОБИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НЕФТЯНЫХ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

<sup>1</sup> доктор физико-математических наук,  
директор центра «БИО и ПАВ»,  
Тюменский государственный университет  
semihina@mail.ru

<sup>2</sup> аспирант кафедры механики многофазных систем,  
Тюменский государственный университет  
irishechka\_72@mail.ru

<sup>3</sup> магистр, Физико-технический институт,  
Тюменский государственный университет  
diego96101@mail.ru

<sup>4</sup> кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры информационных систем,  
Тюменский государственный университет  
assist@inbox.ru

---

**Цитирование:** Семихина Л. П. Подобие реологических свойств и фазовых переходов в нефтяных и мицеллярных дисперсных системах / Л. П. Семихина, И. В. Ковалева, Е. С. Демин, Д. В. Семихин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2019. Том 5. № 1. С. 10-26.  
DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-1-10-26

---

### Аннотация

На примере образца нефти и используемого для ее обезвоживания деэмульгатора, а также на 50%-х и 98%-х формах двух неионогенных поверхностно-активных веществ с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-II+Pro исследованы зависимости вязкости  $\mu$  нефтяной и мицеллярных дисперсных систем (НДС и МДС) от температуры  $T$  при различных напряжениях сдвига.

Выявлено подобие всех исследованных дисперсных систем, которое проявляется в том, что зависимости  $\ln\mu$  от  $(1/T)$  для них с достоверностью не ниже 0,99 разбиваются на два линейных участка с резким перегибом при близком значении температуры  $T^* = (40 \pm 5)^\circ\text{C}$ , соответствующем температуре фазового перехода. Таким образом, различие во внутренней структуре частиц НДС и МДС не приводит к кардинальному отличию их реологических свойств, которое не превышает различие мицеллярных систем между собой.

Наиболее важным следствием выявленного подобия НДС и МДС является обнаружение у них очень близкого значения температуры фазового перехода  $T^* = (40 \pm 5)^\circ\text{C}$ , при котором у всех исследованных систем наблюдается скачок энергии активации вязкого течения и резкое изменение размеров частиц их дисперсной фазы. На примере МДС установлено, что данный фазовый переход практически не зависит от температуры плавления содержащихся в них компонентов, причем наблюдается и при отсутствии в них реагентов с температурой плавления порядка  $T^* = 35-45^\circ\text{C}$ . Таким образом, выдвигаемая в литературе гипотеза, что фазовый переход в НДС при  $T^* = (40 \pm 5)^\circ\text{C}$  обусловлен плавлением парафинов, не подтверждается. Выдвинута гипотеза, что при  $T^*$  в МДС и НДС происходит фазовый переход из квазикристаллического в мицеллярное состояние частиц их дисперсной фазы, т. е. температура  $T^*$  есть температура на линии Крафта, разделяющей два возможных состояния частиц ПАВ. Рассмотрены возможные модели данного фазового перехода и их хорошее соответствие полученным в работе экспериментальным данным.

### Ключевые слова

Вязкость нефти, нефтяные дисперсные системы, фазовые переходы, скорость и напряжение сдвига, энергия активации вязкого течения, температура Крафта.

DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-1-10-26

### Введение

В последние годы резко увеличивается число работ по изучению нефтей как нефтяных дисперсных систем (НДС) [2, 4-11, 14-18]. Установлено, что частицами дисперсной фазы являются наноагрегаты из молекул асфальтенов, смол и парафинов [4, 7, 14, 16]. Причем подчеркивается, что эти наноагрегаты представляют собой более сложные образования по сравнению с мицеллами поверхностно-активных веществ (ПАВ) [14, 16]. Поэтому исследование НДС пошло преимущественно по пути изучения состава и структуры этих наноагре-

гатов, влияния на свойства НДС содержания асфальтенов, смол и парафинов в нефтях [4-7, 10, 11, 14, 16-18].

Сложность интерпретации результатов исследования НДС обусловлена не только многокомпонентностью нефтей, но и возможностью фазовых переходов внутри частиц их дисперсной фазы при изменении термобарических условий, а также под воздействием сдвиговых деформаций [14-20]. Особый интерес представляет фазовый переход в НДС в интервале температур  $T \approx (40 \pm 10)^\circ\text{C}$ , зарегистрированный в ряде работ по резкому перегибу температурной зависимости вязкости НДС в переменных  $\ln \eta$  и  $(1/T)$  [2, 4-11, 15]. Поскольку данный фазовый переход близок к температуре плавления содержащихся в нефти парафинов, в большинстве работ полагается, что обусловлен он именно данным процессом. Однако обоснование этой гипотезы в литературе отсутствует.

На этом основании и было предпринято представленное в данной работе исследование, целью которого являлось сопоставление температурной зависимости вязкости и особенностей фазовых переходов внутри частиц дисперсной фазы в НДС и концентрированных (50%-х и 98%-х) мицеллярных дисперсных системах реагентов, используемых для обезвоживания нефтей и повышения их извлекаемости из пластов. Актуальность, научная и практическая значимость работы обусловлены тем, что исследуемый в данной работе фазовый переход лежит в интервале температур подготовки нефтей на большинстве месторождений и их транспортировки по трубопроводам, поэтому его изучение необходимо для оптимизации данных процессов. Кроме того, выявление общности между НДС и более простыми мицеллярными дисперсными системами позволит существенно упростить моделирование происходящих в НДС процессов.

### **Объекты и методы исследования**

Исследование проводилось на примере нефти Усть-Тегусского месторождения ООО «РН-Уватнефтегаз», физико-химические свойства которой представлены в таблице 1.

Свойства данной нефти как дисперсной системы сопоставлялись со свойствами деэмульгатора «Рекод-118М», используемого для ее обезвоживания. Данный деэмульгатор представляет собой  $\approx 45\%$ -й раствор нескольких неионогенных ПАВ (блоксополимеры окисей этилена и пропилена, а также реагенты на основе этоксилированных смол с молярной массой от 1 000 до 10 000 г/моль) на смеси метанола с органическим растворителем.

Помимо деэмульгатора исследовались товарные формы двух неолонов — АФ 9-6 и АФ 9-12 производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск, Татарстан), которые являются неионогенными поверхностно-активными веществами (оксиэтилированные моноалкилфенолы на основе тримеров пропилена) и используются в составах технических моющих средств, а также способствуют повышению извлечения нефти из пластов (таблица 2).

Таблица 1

**Физико-химические свойства  
исследуемой нефти**

Table 1

**Physico-chemical properties  
of crude oil**

№	Параметр	Значение
1	Плотность при $T = 20$ °С, кг/м <sup>3</sup>	886,5
2	Динамическая вязкость при $T = 20$ °С, мПа · с	43,49
3	Молекулярная масса, г/моль	288,0
4	Массовое содержание, %: серы смола силикагелевых асфальтенов парафинов мехпримесей	1,10 11,5 2,87 2,3 0,028
5	Содержание хлористых солей, мг/л	7,4
6	Температура начала кипения, °С	72,2
7	Объемный выход фракций, %: при температуре, 100 °С » » 120 °С » » 150 °С » » 180 °С » » 200 °С » » 220 °С » » 240 °С » » 260 °С » » 280 °С » » 300 °С » » 320 °С » » 340 °С » » 360 °С	2,5 4,0 8,5 13,0 16,0 18,0 21,5 24,0 28,0 32,0 37,5 42,5 57,5

Согласно таблице 2, содержание примесей в данных реагентах не превышает 1,5-2%, т. е. их можно считать практически однокомпонентными (будем называть их далее 98%-ми реагентами). Для сравнения исследовались также 50%-е растворы данных неололов на спиртовом растворителе (изопропанол), которые по концентрации подобны не только деэмульгаторам, но и образцу исследуемой нефти, т. к. в ней содержится 42,5% высокомолекулярных соединений, нелетучих вплоть до 360 °С (таблица 1).

Таблица 2

**Физико-химические свойства  
неонолов АФ 9-6 и АФ 9-12**

Table 2

**Physico-chemical properties  
of neonols (nonaethylene glycol)  
AF 9-6 and AF 9-12**

№	Свойства	Неонол АФ 9-6	Неонол АФ 9-12
1	Внешний вид	Бесцветная прозрачная маслянистая жидкость	
2	Формула	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_6H$	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{12}H$
3	Молярная масса, г/моль	484	748
4	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1 027 ± 3 при 40 °С	1 046 ± 3 при 50 °С
5	Температура кристаллизации °С	-20	13-17
6	Массовая доля воды, не более %	0,5	0,5
7	Массовая доля полиэтиленгликоля, не более %	1	1,5

Сопоставление состояний дисперсных систем во всех исследуемых жидкостях проводилось, прежде всего, по температурной зависимости значений их динамической вязкости  $\mu$  в диапазоне температур 20-70 °С, которые измерялись с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-II+Pro при скоростях сдвига  $\nu = 1-200 \text{ с}^{-1}$ . Необходимая температура жидкостей в терморубашке измерительной ячейки вискозиметра при измерении вязкости поддерживалась с помощью жидкостного термостата «КРИО-ВТ-01» с точностью  $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

О наличии фазовых переходов в дисперсных системах исследуемых объектов судили по возникновению перегибов на температурной зависимости их вязкости  $\mu$  в переменных  $\ln\mu$  и  $(1/T)$ , которые в соответствии с уравнением Эйринга

$$\ln\mu = \Delta H/RT + (\ln B - \Delta S/R) = E/RT + A \quad (1)$$

указывают на изменение  $E = \Delta H$  — энергии активации  $E$  вязкого течения, а также энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  системы [15]. Учитывая отмеченное на примере полимеров в [1] резкое различие значений энергий  $E$ , рассчитанных по экспериментальным зависимостям  $\ln\mu$  от  $(1/T)$  при условии постоянства скорости  $\nu = \text{const}$  и напряжения сдвига  $\tau = \text{const}$ , для исследуемых объектов было проведено сопоставление значений  $E$  при обоих условиях.

Состояние НДС оценивалось также по непосредственному измерению размеров частиц в них с помощью лазерного анализатора Zetatrac (США). Все реагенты, за исключением нефти, заливались в измерительную ячейку Zetatrac в том же состоянии, в котором проводилось измерение их вязкости. Оценку размеров частиц в нефти проводили в ее растворе на авиационном керосине (2,5%-й раствор по объему) по описанной в [15] методике.

### Полученные экспериментальные данные и их анализ

Вид зависимостей вязкости  $\mu$  исследованных жидкостей от напряжения сдвига  $\tau$  при постоянной температуре  $T$  представлен на рис. 1 при  $T = 30^\circ\text{C}$ . Снижение вязкости у всех жидкостей по мере увеличения  $\tau$  (рис. 1) указывает на то, что они являются неньютоновскими жидкостями. А то, что эти жидкости являются также дисперсными системами, обосновывается наличием в них частиц (рис. 2). Причем рис. 1 и 2 указывают, что как по размерам частиц дисперсной фазы, так и по зависимости  $\mu(\tau)$  мицеллярные дисперсные системы в жидких концентрированных формах ПАВ и НДС подобны, различия между ними лишь количественные. Поэтому данные системы могут рассматриваться в качестве аналогов и моделей, что существенно упрощает анализ свойств НДС.

Наиболее обоснованно вывод о подобии реологических свойств НДС и концентрированных растворов ПАВ подтверждается сопоставлением значений энергий активации вязкого течения  $E$  у них. Но для более корректного такого сопоставления предварительно проанализируем, при каком условии более корректно находить по экспериментальным зависимостям  $\ln\mu$  от  $(1/T)$  значения  $E$ : при условии постоянства скорости  $v = \text{const}$  или напряжения сдвига  $\tau = \text{const}$ .

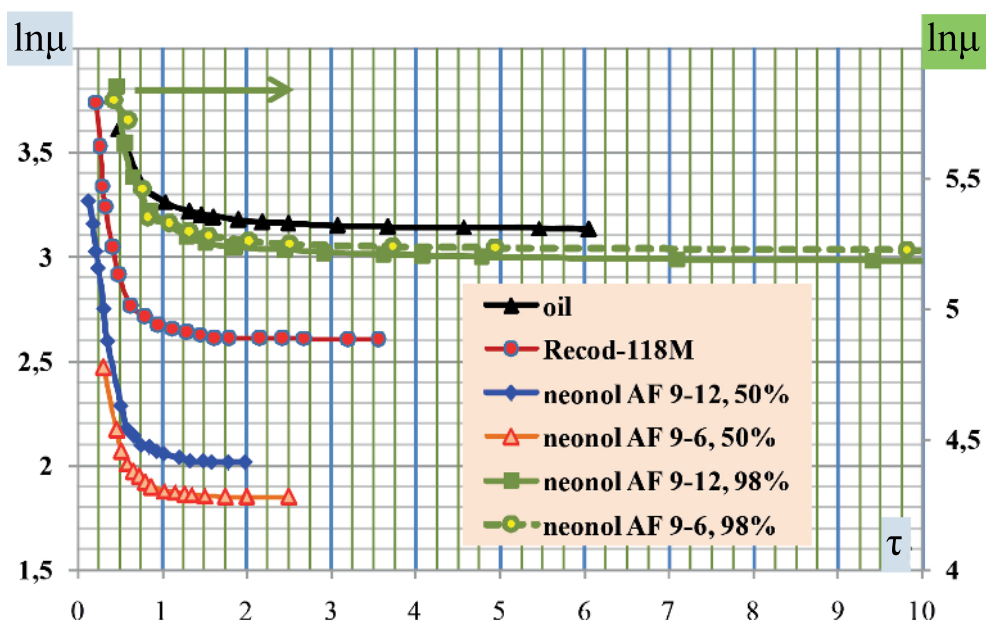


Рис. 1. Зависимости вязкости  $\mu$  ( $\text{мПа} \cdot \text{сек}$ ) исследуемых жидких дисперсных систем от напряжения сдвига  $\tau$  ( $\text{Па}$ ) при температуре  $T = 30^\circ\text{C}$

Fig. 1. Dependences the viscosity  $\mu$  ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) of the investigated liquid disperse systems on shear stress  $\tau$  ( $\text{Pa}$ ) at a temperature  $T = 30^\circ\text{C}$

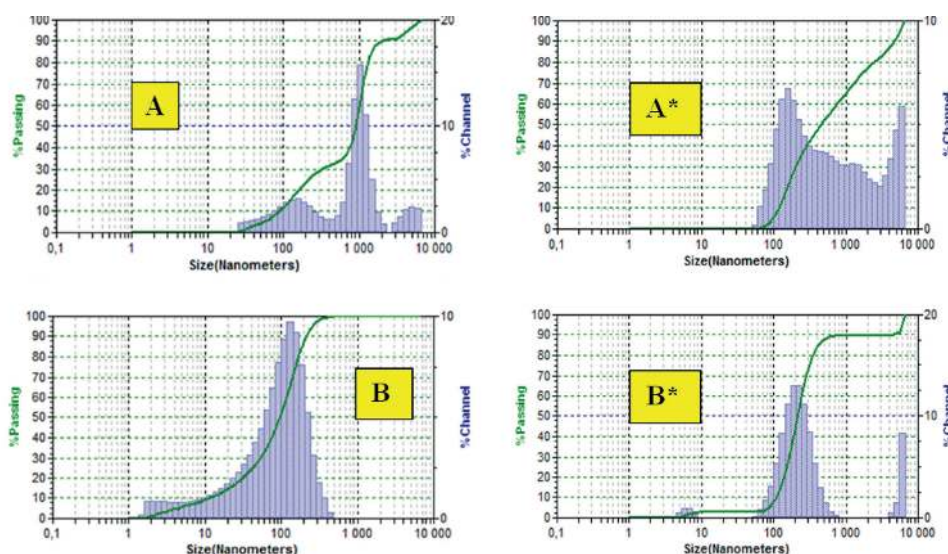


Рис. 2. Распределение частиц по размерам при  $26\text{ }^{\circ}\text{C} < T^*$  (A, A\*) и  $60\text{ }^{\circ}\text{C} > T^*$  (B, B\*) для образцов: A, B — нефти; A\*, B\* — деэмульгатора «Рекод-118М»

Fig. 2. Particle size distribution at  $26\text{ }^{\circ}\text{C} < T^*$  (A, A\*) and  $60\text{ }^{\circ}\text{C} > T^*$  (B, B\*) for sample of: A, B — oil; A\*, B\* — demulsifier Recod-118M

Согласно рис. 3, для нефти подобен не только вид зависимостей  $\ln \eta$  от  $(1/T)$  нефти при  $v = \text{const}$  и  $\tau = \text{const}$ , но сохраняются даже основные закономерности. Во-первых, в обоих случаях зависимость  $\ln \eta$  от  $(1/T)$  с достоверностью не ниже 0,99 разбивается на два линейных участка с резким перегибом практически при одной и той же температуре  $T^* \approx 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . И, во-вторых, в обоих случаях различия между значениями энергии активации  $E_1$  и  $E_2$  в области температур  $T < T^*$  и  $T > T^*$  постепенно уменьшаются вплоть до нуля по мере повышения как скорости сдвига  $v$ , так и напряжения сдвига  $\tau$ .

Однако сами значения  $E_1$  и  $E_2$  для зависимостей  $\ln \eta$  от  $(1/T)$  при  $v = \text{const}$  и  $\tau = \text{const}$  различаются (на это указывают коэффициенты при  $x$  в уравнениях линейных линий тренда зависимостей, приведенных на диаграммах). Причиной этого является то, что действие деформации сдвига на дисперсную систему жидкости определяется величиной напряжения сдвига  $\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$ , которое вдоль зависимости  $\ln \eta$  от  $(1/T)$  при  $v = \text{const}$  уменьшается по мере повышения температуры из-за снижения вязкости жидкости. По этой причине физически более корректным является сопоставление значений  $E$  у исследуемых систем именно при  $\tau = \text{const}$ . Вид зависимостей  $\ln \eta$  от  $(1/T)$  при  $\tau = \text{const}$  для нефти представлен на рис. 3 (1-2), а для деэмульгатора «Рекод-118М» — на рис. 4. Сопоставление значений  $E$ , рассчитанных по таким зависимостям для нефти и деэмульгатора «Рекод-118М», проведено на рис. 5.

Как и следовало ожидать, значения  $E_1$  и  $E_2$  в нефти выше, чем в деэмульгаторе «Рекод-118М», что обусловлено наличием в ней асфальтенов и смол с

высокой молярной массой, а следовательно, и с сильными межмолекулярными взаимодействиями. По этой же причине частицы дисперсной фазы в нефти оказываются более стабильными по сравнению с деэмульгатором. На это указывает то, что в нефти примерно в два раза выше напряжение сдвига, при котором значения  $E_1$  и  $E_2$  оказываются равными. Тем не менее рис. 5 демонстрирует полное подобие сопоставляемых дисперсных систем, различие между которыми на уровне межмолекулярных взаимодействий (наноуровне) оказывается лишь количественным, а не качественным.

Наиболее важным следствием выявленного подобия НДС и мицеллярной системы деэмульгатора «Рекод-118М», на наш взгляд, является обнаружение у них очень близкого значения температуры  $T^*$ , при котором происходит перегиб зависимости  $\ln \mu$  от  $1/T$  ( $\approx 43$  °С у нефти и  $\approx 45$  °С у деэмульгатора). Изменение при температуре  $T^*$  энергии активации  $E$  (рис. 3-5) и размеров частиц (рис. 2) в исследуемых объектах свидетельствует о том, что данная температура является температурой фазового перехода. Подобный фазовый переход в НДС регистрировался в целом ряде работ, например в [1, 2, 8-11, 15, 17]. Причем на основании

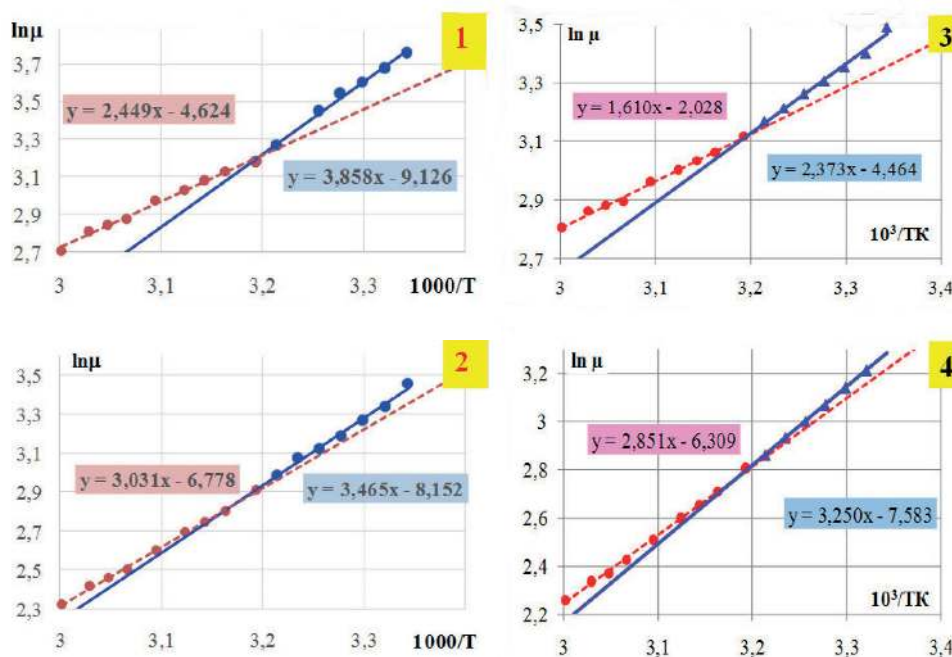


Рис. 3. Зависимости  $\ln \mu$  (мПа · сек) от  $1/T$  для исследуемого образца нефти: 1-2 — при постоянном напряжении сдвига  $\tau = 0,5$  Па (1) и  $\tau = 1$  Па (2); 3-4 — при постоянной скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 26,4$  с<sup>-1</sup> (3) и  $\dot{\gamma} = 198$  с<sup>-1</sup> (4)

Fig. 3. Dependences  $\ln \mu$  (mPa · sec) from  $1/T$  of oil sample: 1-2 — at the constant shear stress  $\tau = 0.5$  Pa (1) and  $\tau = 1$  Pa (2); 3-4 — at the constant shear rate  $\dot{\gamma} = 26.4$  s<sup>-1</sup> (3) and  $\dot{\gamma} = 198$  s<sup>-1</sup> (4)

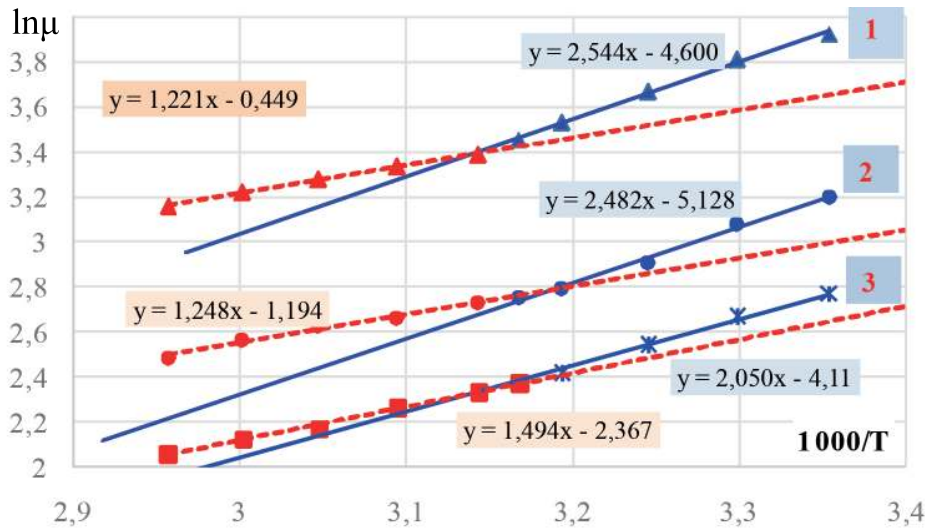


Рис. 4. Зависимости  $\ln \eta$  (мПа · сек) от  $1/T$  для деэмульгатора «Рекод-118М» при постоянных напряжениях сдвига  $\tau$ : 1 — 0,2 Па; 2 — 0,4 Па; 3 — 1 Па

Fig. 4. Dependences  $\ln \eta$  (mPa · sec) from  $1/T$  for demulsifier Recod-118M at the constant shear stress  $\tau$ : 1 — 0.2 Pa; 2 — 0.4 Pa; 3 — 1 Pa

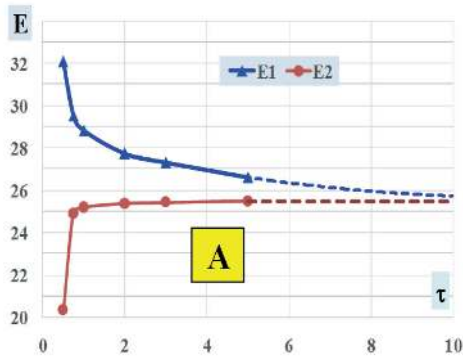


Рис. 5. Зависимости энергии активации вязкого течения  $E$  (кДж/моль) при температурах  $T < T^*$  ( $E_1$ ) и  $T > T^*$  ( $E_2$ ) от напряжения сдвига  $\tau$  для: А — нефти; В — деэмульгатора «Рекод-118М»

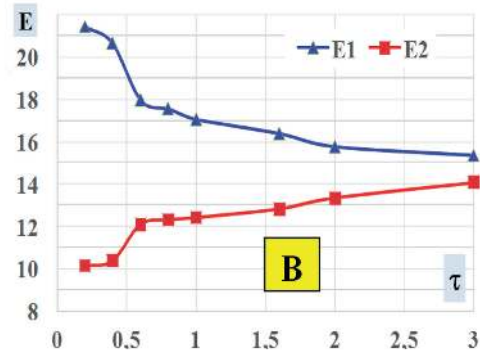


Fig. 5. Dependences of the activation energies  $E$  (kJ/mol) on the shear stress  $\tau$  at temperatures  $T < T^*$  ( $E_1$ ) and  $T > T^*$  ( $E_2$ ) for: А — oil samples; В — demulsifier Recod-118M

близости температуры  $T^*$  к температуре плавления содержащихся в нефти парафинов полагается, что данный фазовый переход обусловлен именно парафинами. Однако наличие подобного фазового перехода в деэмульгаторе «Рекод-118М», в котором парафины отсутствуют, ставят под сомнение его природу в НДС.

Для выяснения природы фазового перехода в нефтяных и жидких мицеллярных дисперсных системах при температуре  $T^* \approx (40 \pm 5)^\circ\text{C}$  рассмотрим, прежде

всего, влияние на него температуры плавления содержащихся в них реагентов. С этой целью было проведено исследование температурной зависимости вязкости жидких высоковязких концентратов ( $\approx 98\%$ ) двух неололов, АФ 9-6 и АФ 9-12, с различной температурой плавления ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$  у АФ 9-6 и  $13-17\text{ }^\circ\text{C}$  у АФ 9-12) (рис. 6).

Согласно представленным на рис. 6 экспериментальным данным, перегиб на зависимости  $\ln\eta$  от  $1/T$  данных образцов неололов независимо от их температуры плавления наблюдается при практически одинаковой температуре  $T^* \approx 35-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Причем данный перегиб в 50%-х спиртовых растворах неололов лишь незначительно (на  $\approx 5\text{ }^\circ\text{C}$ ) смещается в область более высоких температур по сравнению с их 98%-й формой, что продемонстрировано на примере неолола АФ 9-12 на рис. 7.

В результате приходим к выводу, что фазовый переход при  $T^* \approx 35-45\text{ }^\circ\text{C}$  и сравнительно низких напряжениях сдвига  $\tau < 1\text{ Па}$ , выявляемый по перегибу зависимости  $\ln\eta$  от  $1/T$  и наблюдаемый во всех исследованных в данной работе неньютоновских дисперсных системах, не связан с плавлением его компонент, в том числе и парафинов в НДС.

На природу данного фазового перехода указывает то, что он сопровождается значительным уменьшением размеров частиц дисперсной фазы (рис. 2). На этом основании полагается, что при повышении температуры до  $T^*$  в МДС и НДС происходит фазовый переход из квазикристаллического в мицеллярное состояние частиц дисперсной фазы, т. е. температура  $T^*$  есть температура на линии Крафта ( $T_{\text{Кр}}$ ), разделяющей два возможных фазовых состояния частиц ПАВ в их растворах [3,12,13].

Механизм данного фазового перехода, основанный на гипотезе о слоистой структуре кристаллов ПАВ, предложен в [3]. Полагается, что слоистая структура кристаллов ПАВ образуется бимолекулярными слоями, состоящими из ориентированных полярных групп молекул ПАВ с сильными диполь-дипольными взаимодействиями между собой. Эти слои чередуются со слоями из углеводородных цепей с гораздо более слабыми дисперсионными силами притяжения. С повышением температуры увеличивается интенсивность тепловых колебаний и гибкость всех цепей молекул ПАВ. В результате при некоторой температуре происходит одномерное «плавление» кристаллов из молекул ПАВ, т. е. их распад по областям с минимальными межмолекулярными взаимодействиями и переход частиц в жидкоподобное, мицеллярное состояние. Причем этот процесс может сопровождаться полиморфными превращениями внутри частиц ПАВ.

Предложенная в [3] модель фазового перехода при температуре  $T^* = T_{\text{Кр}}$  хорошо согласуется с результатами проведенных в данной работе экспериментов. В частности, на ее основании причиной близкого значения температуры фазового перехода  $T^*$  из квазикристаллического в мицеллярное состояние для различных МДС и НДС является идентичность углеводородных цепей многих ПАВ, состоящих из групп типа  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  с близкими межмолекулярными взаимодействиями. Кроме того, слабые межмолекулярные взаимодействия между такими группами объясняют низкую величину напряжения сдвига  $\tau^* \approx 3-10\text{ Па}$ , при которой наблюдается разрушение квазикристаллического состояния частиц МДС и НДС и переход их в мицеллярное состояние даже при  $T < T^*$  (рис. 5) [15].

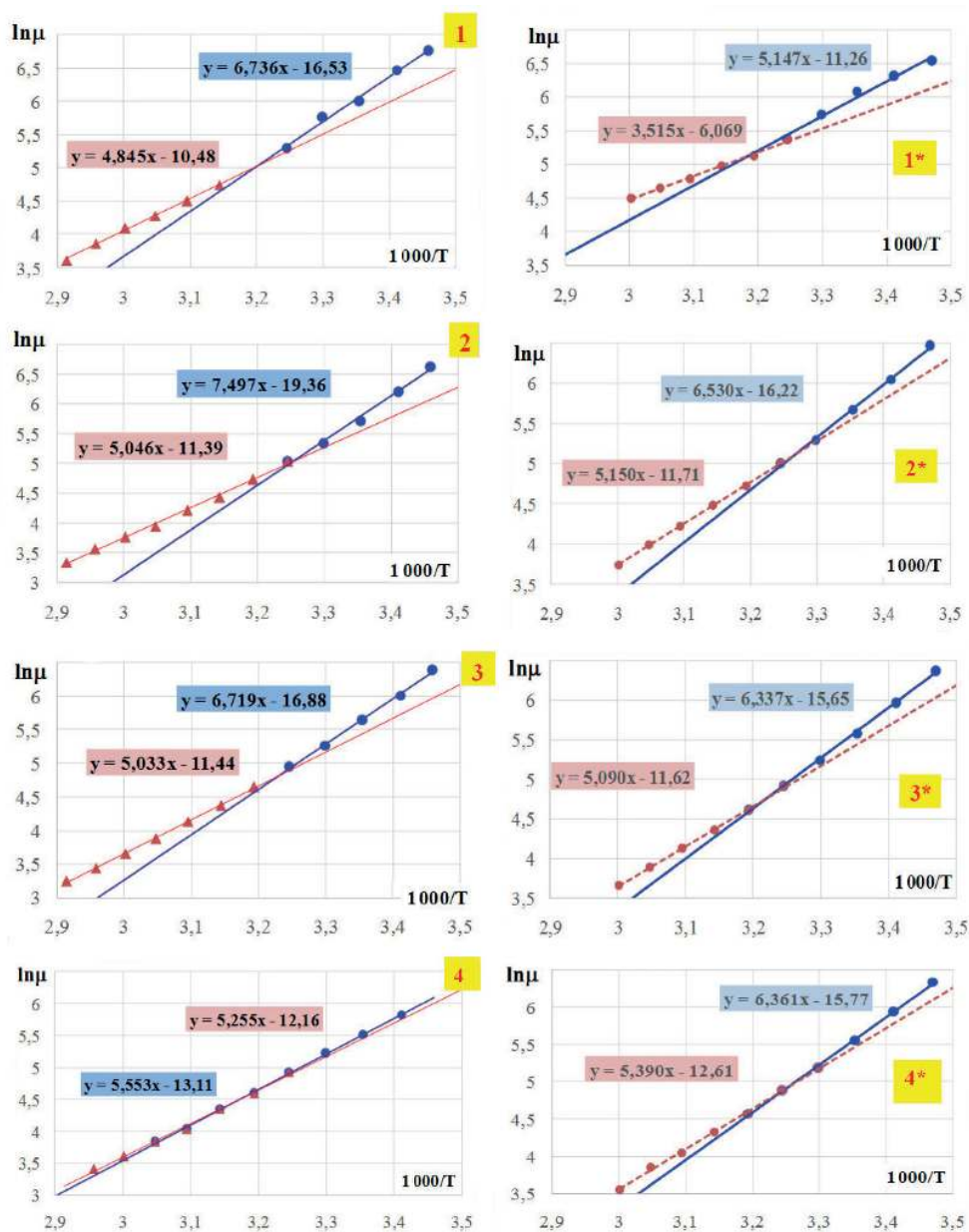


Рис. 6. Сопоставление зависимостей  $\ln\mu$  (мПа · сек) от  $1/T$  неонолов АФ 9-6 (1-4) и АФ 9-12 (1\*-4\*) ( $\approx 100\%$ -я форма) при постоянных напряжениях сдвига: 0,5 Па (1, 1\*); 1 Па (2, 2\*); 2 Па (3, 3\*); 10 Па (4, 4\*)

Fig. 6. Comparison of dependencies  $\ln\mu$  (mPa · sec) from  $1/T$  for neonols AF 9-6 (1-4) and AF 9-12 (1\*-4\*) ( $\approx 100\%$  form) at constant shear stresses: 0.5 Pa (1, 1\*); 1 Pa (2, 2\*); 2 Pa (3, 3\*); 10 Pa (4, 4\*)

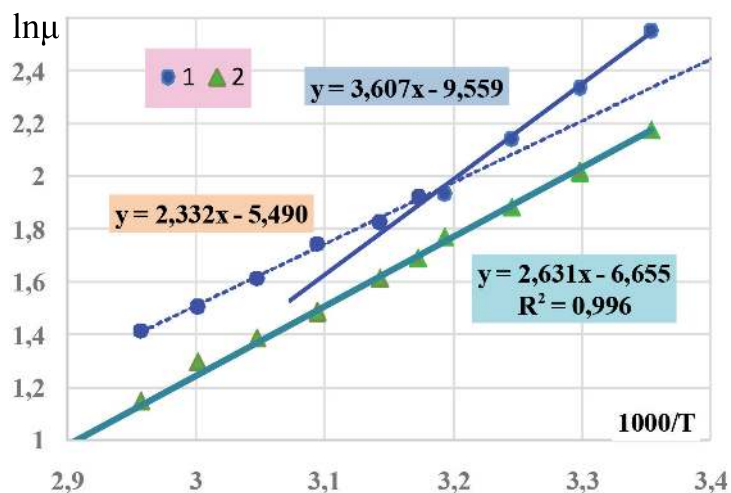


Рис. 7. Зависимости  $\ln \mu$  (мПа · сек) от  $1/T$  для 50%-го раствора неонла АФ 9-12 на изопропиловом спирте при  $\tau$ : 1 — 0,5 Па; 2 — 2 Па

Fig. 7. Dependencies  $\ln \mu$  (mPa · sec) from  $1/T$  for the 50% neonols AF 9-12 solution on isopropyl alcohol at the constant shear stress  $\tau$ : 1 — 0.5 Pa; 2 — 2 Pa

Тем не менее полагаем, что в случае некоторых МДС исследованный фазовый переход при  $T^*$  может быть обусловлен не слоистой структурой их частиц, а тем, что частицы этих МДС при  $T < T^*$  представляют собой конгломерат из большого числа более мелких частиц, взаимодействие между которыми существенно меньше, чем внутри частиц. Поэтому при  $T \geq T^*$  эти конгломераты распадаются на более мелкие составляющие, т. е. на сферические мицеллы и везикулы (рис. 2).

### Заключение

Новизной проведенного исследования является обнаружение аналогов НДС в виде концентрированных (50%-х и 98%-х) жидких товарных форм ПАВ, используемых, в частности, в качестве нефтепромысловых реагентов для подготовки нефти (деэмульгаторы) и увеличения ее извлечения из пластов (неонолы). В результате вывод ряда авторов, что наноагрегаты из молекул смол, нафтеннов и асфальтенов принципиально отличаются от мицелл ПАВ, не подтверждается с точки зрения их реологических свойств и фазовых переходов. Данные процессы в НДС и концентрированных мицеллярных системах оказались подобны, различия между их параметрами фактически не превышают отличие разных мицеллярных систем между собой.

Наиболее значимым следствием выявленного подобия между НДС и концентрированными мицеллярными системами является обоснование подобия и фазового перехода в них при температуре  $T^* \approx 35-45$  °С, который в данных системах обусловлен резким изменением размеров частиц дисперсной фазы и

наблюдается независимо от наличия в дисперсной системе компонентов с температурой плавления порядка  $T^*$ .

Показано, что при  $T^*$  происходит фазовый переход частиц ПАВ и НДС из твердopodobного, квазикристаллического состояния в жидкоподобное, мицеллярное состояние. Причем полученные в данной работе экспериментальные результаты хорошо соответствуют предложенному в [3] двумерному механизму такого фазового перехода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г. М. Определение энергии активации вязкого течения полимеров по экспериментальным данным / Г. М. Бартенев // Высокомолекулярные соединения. 1964. Том 6. № 2. С. 335-340. DOI: 10.1016/0032-3950(64)90322-3
2. Бойцова А. А. Исследование квазитермодинамических параметров активации вязкого течения многокомпонентных углеводородных систем / А. А. Бойцова, Н. К. Кондрашева // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Том 31. № 4. С. 16-18.
3. Вережников В. Н. Организованные среды на основе коллоидных поверхностно-активных веществ / В. Н. Вережников. Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. 74 с.
4. Ганеева Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // Успехи химии. 2011. Том 80. № 10. С. 1034-1050. DOI: 10.1070/rc2011v080n10abeh004174
5. Доломатов М. Ю. Взаимосвязь энергии активации вязкого течения ньютоновских углеводородных сред и интегральных характеристик их электронных спектров поглощения в видимой и УФ области / М. Ю. Доломатов, В. В. Леонов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2010. № 4 (16). С. 141-149.
6. Евдокимов И. Н. Особенности вязкого течения жидких углеводородных сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ / И. Н. Евдокимов, Н. Ю. Елисеев // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 6. С. 32-34.
7. Задымова Н. М. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура реологические свойства / Н. М. Задымова, З. Н. Скворцова, В. Ю. Траскин и др. // Коллоидный журнал. 2016. Том 78. № 6. С. 675-687. DOI: 10.7868/S0023291216060227
8. Кондрашева Н. К. Сравнительная оценка структурно-механических свойств тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции / Н. К. Кондрашева, Ф. Д. Байгалов, А. А. Бойцова // Записки Горного института. 2017. Том 225. С. 320-329.
9. Михеев М. М. Измерение температурных зависимостей вязкости и энергии активации смеси Усинской и Ярегской нефтей с помощью вибрационного вискозиметра SV-10 / М. М. Михеев, Д. М. Михеев // Приоритетные научные направления: от теории к практике. 2016. С. 15-22.

10. Нелюбов Д. В. Исследование реологических и низкотемпературных свойств модельных растворов твердых компонентов нефти / Д. В. Нелюбов, Л. П. Семихина, А. А. Федорец // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2015. Том 1. № 2 (2). С. 38-49.
11. Рогачев М. К. Реология нефти и нефтепродуктов / М. К. Рогачев, Н. К. Кондрашева. Уфа: Изд-во Уфимского государственного нефтяного технического университета, 2000. 89 с.
12. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
13. Русанов А. И. Нанотермодинамика: химический подход / А. И. Русанов // Российский химический журнал. 2006. Том 1. № 2. С. 145-151.
14. Сафиева Р. З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства / Р. З. Сафиева. М.: Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, 2005. 109 с.
15. Семихина Л. П. Влияние температуры и напряжения сдвига на реологические свойства нефтяных дисперсных систем / Л. П. Семихина, А. М. Пашнина, И. В. Ковалева, Д. В. Семихин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2018. Том 4. № 3. С. 36-52. DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52
16. Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. М.: Химия, 1990. 226 с.
17. Тухватуллина А. З. Влияние кристаллизации высокомолекулярных парафинов на реологические и диэлектрические свойства нефти / А. З. Тухватуллина, Т. Н. Юсупова, А. А. Шайхутдинов, Ю. А. Гусев // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 9. С. 560-567.
18. Унгер Ф. Г. Фундаментальные и прикладные результаты исследования нефтяных дисперсных систем / Ф. Г. Унгер. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2011. 264 с.
19. Malkin A. Ya. Rheology: Concepts, Methods and Applications / A. Ya. Malkin, A. I. Isayev. Toronto: ChemTec Publishing, 2012. 528 p. DOI: 10.1016/B978-1-895198-49-2.50011-6
20. Uriev N. B. Technology of Dispersed Systems and Materials: Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology / N. B. Uriev. Germany: Wiley-VCH, 2016. 192 p. DOI: 10.1002/9783527806195

**Lyudmila P. SEMIKHINA<sup>1</sup>**

**Irina V. KOVALEVA<sup>2</sup>**

**Evgeniy S. DEMIN<sup>3</sup>**

**Dmitry V. SEMIKHIN<sup>4</sup>**

UDC 665.613.22: 532.135

## **ANALOGY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES AND PHASE TRANSITIONS IN OIL AND MICELLAR DISPERSE SYSTEMS**

<sup>1</sup> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Institute of Physics and Technology,  
University of Tyumen  
semihina@mail.ru

<sup>2</sup> Postgraduate Student, Institute of Physics and Technology,  
University of Tyumen  
irishechka\_72@mail.ru

<sup>3</sup> Master Student, Institute of Physics and Technology,  
University of Tyumen  
diego96101@mail.ru

<sup>4</sup> Cand. Phys.-Math. Sci., Associate Professor, Department Information Systems,  
University of Tyumen  
assist@inbox.ru

### **Abstract**

This article showcases an oil sample and the demulsifier used for its dehydration, as well as 50 and 98 percentile forms of two non-ionic surfactants using the Brookfield DV-II+Pro rotational viscometer, analyzing the viscosities  $\mu$  of oil's and micelle's disperse systems depending on temperature  $T$  at various shear stresses  $\tau$ .

The authors have revealed the similarity of all investigated disperse systems, expressed in their dependences of  $\ln\mu$  on  $(1/T)$  with reliability not lower than 0.99 breaking into two linear sections with a sharp bend at the temperature  $T^* \approx 35-45$  °C, which corresponds to the

---

**Citation:** Semikhina L. P., Kovaleva I.V, Demin E. S., Semikhin D. V. 2019. "Analogy of rheological properties and phase transitions in oil and micellar disperse systems". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 5, no 1, pp. 10-26. DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-1-10-26

---

temperature of the phase transition. Thus, the difference in the internal structure of particles of the oil and micelle dispersion systems does not lead to a fundamental difference in their rheological properties, which does not exceed the difference between micelle systems.

The most important consequence of the identified similarity of the oil and micelle dispersion systems is the detection of a very close value of the phase transition temperature  $T^* = (40 \pm 5)^\circ\text{C}$ , at which all the studied systems experience a jump in the activation energy of a viscous flow and a sharp change in the particle size of their dispersed phase. On the case of micelle dispersion systems, the authors have established that this phase transition is practically independent of the melting temperature of the components contained in them, and it is also observed in the absence of reagents in them with a melting point of the order of  $T^* = 35\text{-}45^\circ\text{C}$ .

Therefore, the results did not confirm the hypothesis that the phase transition in the oil dispersion systems at  $T^* = (40 \pm 5)^\circ\text{C}$  is due to the melting of paraffin. The authors suppose that in the oil and micelle dispersion systems at  $T^*$ , there is a phase transition from the dispersed phase particles from quasi-crystalline to micelle state, that is, temperature  $T^*$  is the temperature on the Kraft line. Possible models of this phase transition and their good agreement with experimental data obtained in the work are considered.

### **Keywords**

Oil viscosity, oil-disperse systems, phase transitions, speed and shear stress, activation energy of viscous flow, Kraft temperature.

**DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-1-10-26**

### **REFERENCES**

1. Bartenev G. M. 1964. "Determination of the activation energy of polymeric viscous flow from experimental data". *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, vol. 6, no 2, pp. 335-340. DOI: 10.1016/0032-3950(64)90322-3 [In Russian]
2. Boytsova A. A., Kondrasheva N. K. 2017. "Investigation of quasi-thermodynamic parameters of activation of a viscous flow of multicomponent hydrocarbon systems". *Journal Advances in Chemistry and Chemical Technology*, vol. 31, no 4, pp. 16-18. [In Russian]
3. Verezhnikov V. N. 2008. *Organized Environments Based on Colloidal Surfactants. Teaching Manual*. Voronezh: University of Voronezh. [In Russian]
4. Ganeeva Yu. M., Yusupova T. N., Romanov G. V. 2011. "Asphaltene nanoaggregates: structure, phase transformations, effect on the properties of petroleum systems". *Russian Chemical Reviews*, vol. 80, no 10, pp. 1034-1050. DOI: 10.1070/rc2011v080n10abeh004174 [In Russian]
5. Dolomatov M. Yu., Leonov V. V. 2010. "Interrelation of activation energy of viscous flow of Newtonian hydrocarbon media and integral characteristics of their electronic absorption spectra in the visible and UV regions". *University Proceedings Volga Region. Physical and mathematical sciences*, no 4 (16), pp. 141-149. [In Russian]
6. Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu. 1999. "Specificity of viscous flow of fluids with resin-asphaltene substances". *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, no 6, pp. 32-34. [In Russian]

7. Zadymova N. M., Skvortsova Z. N., Traskin V. Yu. et al. 2016. "Heavy oil as an emulsion: composition, structure, rheological properties". *Colloid Journal*, vol. 78, no 6, pp. 675-687. DOI: 10.1134/S1061933X16060211 [In Russian]
8. Kondrasheva N. K., Baitalov F. D., Boytsova A. A. 2017. "Comparative evaluation of structural and mechanical properties of heavy oils in the Timan-Pechora province". *Proceedings of the Mining Institute*, vol. 225, pp. 320-329. [In Russian]
9. Mikheev M. M., Mikheev D. M. 2016. "Measurement of the temperature dependences of the viscosity and energy of activation of a mixture of Usinskaya and Yaregskoye oils by means of a vibration viscometer SV-10". In: *Priority scientific directions: from theory to practice*, pp. 15-22. [In Russian]
10. Nelubov D. V., Semikhina L. P., Fedorets A. A. 2015. "Research of rheological and low-temperature properties of solvent with the solid crude oil components". *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, vol. 1, no 2 (2), pp. 38-49. [In Russian]
11. Rogachev M. K., Kondrasheva N. K. 2000. *Rheology of Oil and Oil Products*. Ufa: Ufa State Petroleum Technical University. [In Russian]
12. Rusanov A. I. 1992. *Micelle Formation in Solutions of Surface-Active Substances*. Saint Petersburg: Khimiya. [In Russian]
13. Rusanov A. I. 2006. "Nanothermodynamics: chemical approach". *Russian Chemical Journal*, vol. 1, no 2, pp. 145-151. [In Russian]
14. Safieva R. Z. 2005. *Oil Dispersed Systems: Composition and Properties*. Moscow: Gubkin Russian State University of Oil and Gas. [In Russian]
15. Semikhina L. P., Pashnina A. M., Kovaleva I. V., Semikhin D. V. 2018. "Temperature and shear stress effect on reological properties of oil-disperse systems". *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, vol. 4, no 3, pp. 36-52. DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52 [In Russian]
16. Sunyaev Z. I., Safieva R. Z., Syunyaev R. Z. 1990. *Oil Dispersed Systems*. Moscow: Chemistry. [In Russian]
17. Tukhvatullina A. Z., Yusupova T. N., Shaikhutdinov A. A., Gusev Yu. A. 2010. "Influence of crystallization of high-molecular paraffins on the rheological and dielectric properties of oil". *Bulletin of the Technological University*, no 9, pp. 560-567. [In Russian]
18. Unger F. G. 2011. *Fundamental and Applied Results of Investigation of Oil Dispersed Systems*. Ufa: Bashkir Scientific Research Institute of Petroleum Refining. [In Russian]
19. Malkin A. Ya., Isayev A. I. 2012. *Rheology: Concepts, Methods and Applications*, Toronto: ChemTec Publishing. DOI: 10.1016/B978-1-895198-49-2.50011-6
20. Uriev N. B. 2016. *Technology of Dispersed Systems and Materials: Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology*. Germany: Wiley-VCH. DOI: 10.1002/9783527806195