

实验研究

蜡晶形态、结构与含蜡原油流变性的关系

李鸿英* 张劲军 高鹏

(石油大学(北京)油气储运工程系)

李鸿英 张劲军等:蜡晶形态、结构与含蜡原油流变性的关系,油气储运,2004,23(9) 19~23。

摘 要 叙述了蜡晶的显微观察特征,讨论了添加降凝剂前后以及施加剪切作用前后蜡晶大小和形态与原油流变性的关系。利用基于数学形态学的蜡晶图像特征提取软件,分析对比了不同试验条件下获得的蜡晶显微图像,实现了蜡晶大小及其分布特征的量化描述,描述结果与已知的定性认识相一致。

主题词 含蜡原油 蜡晶形态 蜡晶结构 原油 流变性 关系

一、前 言

我国所产原油 80% 以上为含蜡原油,世界各国所产的原油中也有相当数量的含蜡原油。含蜡原油的凝点高,流变性复杂(在常温常压下表现出触变性、屈服应力、粘弹性以及剪切历史与热历史依赖性等非牛顿流体的流动特性),给原油的生产、储存以及运输带来诸多问题和困难,如输油能耗高,管道运行存在安全隐患等。

原油中已结晶蜡的量、蜡晶形态和结构是决定原油流变性的主要因素,热力和剪切条件正是通过影响原油中蜡晶的形态和结构对宏观流变性产生影响的。含蜡原油的改性(包括热处理和添加降凝剂)主要是通过改变蜡晶的大小和形态,达到改善宏观流变性的目的。

尽管人们早已认识到蜡晶的大小、形态和结构是决定原油流变性的主要内在因素,并在蜡晶微观结构对于原油宏观流变性作用的问题上取得了一些共识,即蜡晶的大小、形态与蜡的组成、剪切条件、降温速率等密切相关,添加剂作用效果与蜡晶形态的变化有关,但由于蜡晶的复杂多变和不规则性,目前对蜡晶的研究主要是通过显微观察定性讨论其特征,并在此基础上定性讨论蜡晶的微观结构与原油

宏观流变性的关系。

为此,对蜡晶的特征进行了显微观察,并分析了蜡晶大小和形态与原油流变性的关系。利用蜡晶图像特征提取软件,分析对比了不同试验条件下获得的蜡晶显微图像,对蜡晶大小及分布特征进行了量化描述。

二、蜡晶的显微观察特征

迄今为止,用于观察油品(原油、柴油、汽油、模型油等)中蜡晶特征的技术有显微观察、X 射线衍射、小角 X 射线散射、小角中子散射、红外光谱等方法。其中显微观察是最主要的分析方法。但由于观察方法的区别(是相衬显微镜,还是偏光显微镜或是电子显微镜,是透射光还是反射光)、所用油品性质的差别(是人工配制的模型油,还是原油或成品油)以及试样准备的方法(显微镜薄片上试样的厚度,试样是否在一个局限的几何空间内降温)等,使得各国学者对显微观察的蜡晶特征的分析结果不尽一致。

Holder 和 Winkler 等人^[1]利用透射光相衬显微镜观察了柴油中析出的蜡晶特征,获取了放大 70 倍的蜡晶图像,图像中只能分辨蜡晶的轮廓特征,可以看到浸于油中的蜡晶呈重叠的片状。Srivastava 等人^[2]用相衬显微镜和 X 射线衍射技术研究了从

250~375℃原油馏分中提取的蜡的结晶特性。结果表明,纯蜡和溶于溶剂的蜡具有不同的结晶特性。纯蜡是具有斜方点阵排列结构的长针状蜡晶,而溶于溶剂时则变成具有六方结构排列的薄片状蜡晶。

偏光显微镜广泛地用于晶体特征分析以及添加剂对晶体结晶影响的研究。从 20 世纪 90 年代开始,一些学者开始利用偏光显微镜研究蜡的结晶特性及添加剂对蜡结晶的影响^[3~16]。Letoffe 等人^[3]利用偏光显微镜观察了模型油中的蜡晶特征及原油中的蜡晶随温度变化情况。试验表明,模型油(由单一碳数的烷烃和不含可结晶烷烃的基液配制而成)中的蜡晶大小取决于石蜡碳链的长度,蜡晶的大小一般在 1~3 μm 之间。原油中的蜡晶较为细小,猜测是由于原油中含有能促使蜡晶不均匀生长的晶核,使得生成的晶体较为细小,且扩散作用阻止了分子的聚并,进一步限制了蜡晶的生长。Cazaux 等人^[4]采用偏光显微镜观察到原油中的蜡晶是具有各向异性的针状颗粒,降温速率越慢,形成的针状颗粒越长,蜡晶颗粒的空间生长方向也取决于降温速率的大小。研究表明,与其它影响蜡晶大小的因素(诸如剪切条件、降温速率等)相比,蜡的组成对蜡晶的大小影响最大,蜡的组成越复杂,形成的蜡晶尺寸越小^[5]。原油中加入一定的添加剂后,蜡晶形态和结构发生显著变化^[6~16]。

随着科技的发展,近年来电子显微镜也开始应用到蜡晶特征的观察中。Moussa 等人^[17]应用透射电子显微镜,观察对比了蜡晶在静态和流动条件下的形态差异。在静态条件下,大部分蜡晶呈层状结晶,也有少部分起晶核作用的片状蜡晶;在流动条件下,只能形成片状的蜡晶,在析蜡量很低的情况下,片状的蜡晶基本上是孤立的,当析蜡量较多时,这些片状的蜡晶会相互联结,并形成聚集体。

三、蜡晶形态、结构与含蜡原油流变性的关系

通过显微观察,定性对比添加降凝剂前后以及施加剪切作用前后蜡晶大小和形态的变化,并结合原油流变特性参数的测量结果,定性讨论蜡晶的特征与原油宏观流变性的关系,是目前研究蜡晶结构和原油流变性关系的主要手段。

1、 加降凝剂前后蜡晶的变化与流变性的关系

目前普遍认为,降凝剂不是石蜡晶体的溶剂,也不会减少原油中石蜡含量,在原油中加入与其配伍的降凝剂后,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、形态和其聚集程度,改变了蜡晶的表面性质,防止蜡晶形成三维网状结构。

对于添加剂后蜡晶大小的变化,各国学者持有不同看法。一些学者认为原油在添加剂后蜡晶变小了,而另一些研究者则认为添加剂后蜡晶变大了。

认为添加剂后蜡晶变小的主要是一些国外学者^[1,6~9]。Holder 等人^[1]认为,当温度降低时,未加剂油中的蜡将以针状和片状的形式析出,这种蜡晶的表面积与体积之比较大,具有较大的比表面能,容易因联生、联锁或其它作用而形成空间的三维网状结构,从而限制油中轻组分的流动,加速油品的凝胶化过程,因此当油中仅有少量的蜡晶析出时(2%),就会引起油品的胶凝。加入降凝剂后,降凝剂的非极性部分与石蜡共结晶,通过空间位阻作用防止石蜡结构的缔合,其结果是形成尺寸较小且数目较多的蜡晶。但相对于片状或针状的蜡晶,这些尺寸较小且数目较多的蜡晶分散度较大,而且其位形会阻碍蜡晶形成空间三维网状结构,延迟油品的凝胶化过程。另外,降凝剂的极性基团可以使细小的石蜡晶粒彼此保持一定距离,防止其凝聚,使油品保持较好的流动性。

而另一些研究者^[10~16,18]则认为,添加剂后蜡晶变大。大量的显微观察结果表明,添加剂前原油中的蜡晶多而细小,散布在整个原油体系中,具有较高的表面能,易形成网状结构,而原油添加剂后,形成尺寸较大的蜡晶,降低了原油体系的能量,进而降低了蜡晶形成三维网络结构的温度,达到降凝目的。原油添加剂改性过程中蜡晶形态变化的 X 射线衍射研究^[18]表明,未加剂原油和添加剂原油形成的蜡晶均为斜方晶体,但添加剂原油的晶体体积要比未加剂原油的晶体体积大。

在原油添加剂前、后蜡晶大小问题上,产生矛盾看法的原因可能是由于试验方法或降凝剂的差别引起的。

大量的显微观察对比试验^[14,15]表明,在一定的降温速率下,观察的结果与试验所采用的降温方式有关。对于空白原油,降温方式不同,蜡晶几乎没有

差别。但对于加剂原油,降温方式不同,会得到截然不同的观察结果,如果将加剂原油在大容器中(如磨口瓶、烧杯等)以一定的降温速率降至观察温度后,再取样在显微镜下观察蜡晶的结构和形态,就会看到聚集成团的蜡晶;如果将加剂原油油样涂于载玻片上并加上盖玻片,在显微镜载物台上以一定的降温速率降至观察温度后再进行观察,就会看到尺寸较小且分散度较高的蜡晶。国外一些学者^[6~8]在进行蜡晶图像的偏光显微镜观察时,是在显微镜的载物台上降温后观察蜡晶的。

另外据报道,某些降凝剂具有分散蜡晶的作用^[19]。Tung^[9]所用的降凝剂改变了蜡晶的表面性质,在蜡晶生长的过程中抑制蜡晶生长的界面反应,使蜡晶分散形成小的微粒,延缓蜡晶的聚集,从而延缓原油的胶凝过程,维持原油的流动性并降低其凝点。同时,降凝剂的分散性在蜡晶生长过程中干扰蜡晶的正常生长,使蜡分子间的结合力减弱,导致蜡晶拆散而分散于液相中。

研究表明,原油在加剂前后,其蜡晶形态有明显不同。加入有效降凝剂后的普遍规律是,蜡晶由针状、片状变成较为规则的类型球状晶体^[8,10,15,20,21],使流动性得到改善。加剂原油的改性程度与蜡晶形态的变化幅度有关^[8,15],原油加剂后,其蜡晶形态及聚集程度的改变越大,流动性改善的程度也越大,如果加剂后蜡晶形态没有变化,则该降凝剂不能改善原油的流动性。

一些学者认为,蜡晶的形态与蜡晶之间的作用有关^[8,10,15]。Rønningsen 等人^[10]认为,类球状的蜡晶相互作用力较弱。Magri 等人^[8]也认为,蜡晶的形态很可能与蜡晶之间的联结强度有关。未改性原油中的针状、片状蜡晶会形成强度较大的网络结构,使原油在较高温度下失去流动性,而改性原油的球形蜡晶之间的联结强度较弱,从而改善了原油的低温流动性。

2、剪切作用前后蜡晶的变化与流变性的关系

原油在析蜡过程中如果经受不同的剪切作用,就会影响原油中蜡晶颗粒的聚集、分散程度、排列方向,使之形成具有不同结构的体系,宏观上则呈现出不同的流变特性。

蜡晶在静态和流动条件下的形态有明显的差异。研究表明^[17],在静态条件下,大多数蜡晶呈层状的晶体,也有少部分起晶核作用的片状蜡晶。其

中,层状蜡晶的厚度与石蜡分子的长度相当,随着析蜡量的增多,层状蜡晶之间的距离减小,逐渐将液相原油包裹起来,最终使油品胶凝失去流动性。在流动条件下,只能形成片状的蜡晶。在析蜡量很低的情况下,片状的蜡晶基本上是孤立的,当析蜡量较多时,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,因而在流动条件下,油品的屈服应力会小得多。

剪切作用对加剂原油的低温流变性有着重要的影响。在析蜡高峰温度区间的高速剪切作用会使加剂原油的低温流动性恶化。试验研究表明^[15,16],高速剪切作用后,由于加剂处理而形成的较为粗大的蜡晶聚集体破碎,导致剪切温度下蜡晶的分散度增大并易形成网络结构,从而使加剂原油的低温流动性恶化。对同一种原油而言,蜡晶聚集体的破坏程度与低温流动性的恶化程度密切相关,蜡晶聚集体破碎程度越高,分散度越大,凝点、粘度的上升幅度就越大,低温流动性就越差。

在析蜡高峰温度区间的某些低速剪切作用也会使加剂原油的低温流动性恶化。试验研究表明^[15],其原因也是剪切作用使得蜡晶聚集体破碎,而使蜡晶分散度增大。

一些室内试验和现场测试数据表明,在一定条件下,已被高速剪切作用恶化的加剂原油的低温流动性可以部分或全部恢复^[22]。高速剪切后原油流动性的恢复与蜡晶结构特性的恢复有关^[15],管流过程中的恢复使低速剪切条件下因高速剪切后破碎的蜡晶重新聚集。

四、蜡晶图像量化描述结果与原油流变性的关系

由于目前对蜡晶形态、结构的描述本质上还是定性的,因此阻碍了蜡晶微观结构与原油宏观流变性间定量关系的建立,妨碍了对含蜡原油流变性及其改性机理的深入认识。为了建立含蜡原油流变性与蜡晶形态和结构关系的机理模型,深入探讨含蜡原油的流变性及其改性机理,应首先对蜡晶的大小、形态等特征进行量化描述。

对于给定的原油,在不同的处理条件下,蜡晶的大小及其分布有明显的不同,其流变性表现出显著

的差别,因而蜡晶的大小及其分布、形状等将是衡量含蜡原油改性效果的重要技术指标。利用基于数学形态学的蜡晶图像特征提取软件^[23],分析对比 6 种原油在不同条件下获得的 50 幅蜡晶显微图像。结果表明,蜡晶的粒度及其分布的特征参数^[23](蜡晶的平均粒度、粒度的方差)和原油的流变性参数有较

好的对应关系。对于给定的原油,在温度一定的情况下,蜡晶的平均粒度越大,蜡晶粒度的分布越宽,对应条件下原油的流变性越好(粘度越小,屈服应力越小,或在同样条件下凝点越低)(见表 1)。在不同的处理条件下,如果蜡晶图像特征变化不明显,则原油的流变性也无显著变化。

表 1 某原油流变参数和对应的蜡晶粒度及分布

温度 (°C)	处理条件	原油流变参数			蜡晶显微图像	
		200 s ⁻¹ 的表观粘度 (mPa·s)	凝点 (°C)	5 s ⁻¹ 的屈服应力 (Pa)	蜡晶平均 粒度	粒度的 方差
10	空白油	14.72	9		11.85	23.45
	加剂油	6.41	-6		54.44	186.23
	加剂油 10°C, 20 s ⁻¹ 剪切 30 min	6.41	2		22.85	74.24
	加剂油 10°C, 20 s ⁻¹ 剪切 270 min	6.41	3		18.52	37.94
	加剂油 10°C, 24 000 r/min 剪切 1 min	6.41	5.5		11.29	24.79
2	空白油		9		8.68	12.84
	加剂油	12.05	-6		132.22	432.72
	加剂油 10°C, 20 s ⁻¹ 剪切 30 min	15.70	2	3.76	53.48	143.97
	加剂油 10°C, 20 s ⁻¹ 剪切 270 min	17.66	3	3.99	46.56	127.75
	加剂油 10°C, 24 000 r/min 剪切 1 min		5.5	7.68	45.48	103.87

原油中已结晶蜡的量、蜡晶形态和结构是决定原油流变性的主要内因,要从根本上掌握含蜡原油低温流变性的变化规律和流变性改性的机理,就必须在蜡晶的微观结构与原油的宏观流变性之间架起桥梁。对于给定的原油,在温度一定的情况下,蜡晶越大,蜡晶大小的分布越宽,对应条件下原油的流变性越好。在不同的处理条件下,如果蜡晶图像特征变化不明显,则原油的流变性也无显著变化。蜡晶图像特征定量描述的成功,为今后进一步从定量的角度建立原油流变性机理模型、研究原油宏观流变性与微观蜡晶形态及结构的关系奠定了基础。

参 考 文 献

- Holder G A, Winkler J; Wax Crystallization From Distillate Fuels, *J. Ins. Pet.*, 1965(5) 228~252.
- Srivastava S P, Tandon R S et al; Crystallization Behaviour of N-paraffins in Bombay-High Middle-distillate wax/gel, *Fuel*, 1992, 71(5)533~537.
- Letoffe J M, Claudy P et al; Characterization of Waxes Precipitated on Cooling by D. S. C. (Differential Scanning Calorimetry) and Thermomicroscopy, *Fuel*, 1995, 74(6) 810~817.
- Cazaux G, Barre L and Brucey F, Waxy Crude Cold Start; Assessment Through Gel Structural Properties, 1998, SPE 49213.
- Anderson Tor, Peters H S et al; Wax Crystal Size Distribution Versus composition, *Fuel*, 2001, (80) 1635~1638.

- Kevin A, Ahmed Hammami, Herb Ellis; Control of Deposition an Experimental Investigation of Crystal Morphology and an Evaluation of Various Chemical Solvents, 1997, SPE 37240.
- Magri N F, Kalpakci B and Nuebling L; Evaluation of Paraffin Crystal Modifiers by Dynamic Videomicroscopy, 1997, SPE 37241.
- Magri N F, Kalpakci B; Correlation of Wax Crystal Morphology to Oil Type and Inhibitor Effectiveness by Dynamic Videomicroscopy and Rheological Data, *AIChE Spring Nat Mtg (Houston, 3/14-18/1999)*, 1999.
- Tung N P, Phong N T P et al; Studying the Mechanisms of Crude oil Pour Point and Viscosity Reductions When Developing Chemical Additives With the Use of Advanced Analytical Tools, 2001, SPE 65024.
- Rønningsen H P, Brit Bjørndal; Wax Precipitation From North Sea Crude Oils: 1. Crystallization and Dissolution Temperatures and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties, *Energy & Fuels*, 1991, 5(6) 895~908.
- 李 炯; 流动改进剂在原油长输管道的应用研究, *油田化学*, 1987, 4(2)。
- 刘同春; 含蜡原油添加流动性改进剂的研究, *石油学报*, 1992, 13(4)。
- 权忠舆; 有关原油流变性与石油化学的讨论, *油气储运*, 1996, 15(10)。
- 刘忠晖; 剪切作用对加剂原油低温流动性影响规律的研究, 石油大学(北京)硕士学位论文, 1995。

水力光滑圆管临界雷诺数的确定

蔡 一 全* 官 敬

(石油大学(北京))

蔡一全 官敬:水力光滑圆管临界雷诺数的确定,油气储运,2004,23(9) 23~25。

摘 要 根据由 Prandtle 紊流混合长理论推导出的光滑圆管中紊流的速度分布和 Nikuratsse 测得的圆管中紊流的速度剖面图确定的层流边层的区域范围,推导出层流边层厚度的计算公式,提出一个新的水力光滑圆管临界雷诺数计算模型。经试验数据验证,新计算模型确定的临界雷诺数与试验点符合很好。

主题词 水力光滑管 临界雷诺数 计算模型 评价 确定

一、前 言

油气管道上常见的流态为紊流。紊流中又存在水力光滑和水力粗糙两种状态,两种状态之间还存在称为混合摩擦的过渡状态。在不同的流态区,水力摩擦系数与雷诺数(Re)及管壁粗糙度的关系不同。当层流边层(又称粘性底层)的厚度能够盖住管内壁全部粗糙凸起时,水力摩擦系数仅与雷诺数有关,称为水力光滑管或水力光滑区;当管内壁粗糙凸起全部露出在层流边层之外时,水力摩擦系数只与管壁粗糙度有关,称为水力粗糙区;水力光滑区与水力粗糙区之间为混和摩擦区。因此,在进行水力摩擦计算时,要先根据临界雷诺数判断流态,再选择相

应的水力摩擦系数公式。

我国输油部门常用的水力光滑区与混合摩擦区的临界雷诺数(Re_1)近似式为^[1,2]:

$$Re_1 = 59.6/\epsilon^{8/7} \quad (1)$$

在标定多相流试验环道的水力摩擦系数时^[3],发现按式(1)分界,在 $Re \geq 0.3Re_1$ 的水力光滑区内,水力光滑管中最常用的摩擦系数公式——Prandtle 公式的摩擦系数预测结果与实测值偏差较大,一般在 5%~16.7%之间,且随雷诺数的增大而单调增加,而考虑管壁粗糙度影响的、适用于计算混和摩擦区摩擦系数的 Colebrook 公式却能很好地拟合试验数据,说明在该雷诺数范围内管壁粗糙度的影响已不容忽略,临界雷诺数近似式(1)存在较大的误差,有必要对此问题进行深入探讨。

15. 夏惠芳:剪切影响加剂原油低温流动性机理的研究,石油大学(北京)硕士学位论文,2000。

16. 张付生:降凝剂 BEM 降低原油凝点的机理探讨,油田化学,2001,18(1)。

17. Moussa Kane, Madeleine Djabourov et al: Morphology of Paraffin Crystals in Waxy Crude oils Cooled in Quiescent Conditions and Under flow, Fuel, 2003(82) 127~135。

18. 包成林 洪建勇 路小峰等:原油加剂改性过程中蜡晶形态变化的研究,油气储运,2000,19(12)。

19. 杨嘉玲 常景龙:对新型降凝剂研究的评述,油气储运,1997,16(5)。

20. 权忠舆:有关原油流变性与石油化学的讨论,油气储运,1996,

15(10)。

21. 胡合贵 戚国荣:星形流动改进剂结构对原油流变性的影响,流变学进展,第六届全国流变学学术研讨会论文集,华中理工大学出版社(武汉),1999。

22. 黄启玉 张劲军 严大凡:高速剪切后加剂原油低温流动性的恢复,油气储运,1999,18(10)。

23. 双凯 梁华庆 张劲军:含蜡原油蜡晶形态和结构特征的提取与分类,石油大学学报,2002,26(5)。

(收稿日期:2003-05-26)

编辑:张淑英