

含蜡原油屈服应力的研究进展及分析

侯 磊* 张劲军

(石油大学(北京)油气储运工程系)

侯 磊 张劲军:含蜡原油屈服应力的研究进展及分析,油气储运,2005,24(3) 5~9。

摘 要 屈服应力是含蜡原油的一个重要流变性质,它能够表征含蜡原油的胶凝强度和含蜡原油管道停输再启动的难易程度。回顾了屈服应力的研究进展情况,分析了含蜡原油屈服应力的各个影响因素,包括原油经历的热历史、剪切历史、原油组成以及静置时间等。总结和分析了屈服应力测量的主要方法。测量系统的几何尺寸、壁面性质以及时间等因素均会对屈服应力测量值产生影响。就屈服应力认识和研究中存在的问题提出了若干建议。

主题词 含蜡原油 流变性 屈服应力 研究

一、前 言

低温含蜡原油由于蜡晶结构的的存在而具有屈服应力。屈服应力分为动屈服应力和静屈服应力。动屈服应力一般定义为平衡流变曲线外延与剪切应力轴的交点对应的剪切应力,它是流动状态下反映原油仍有结构的特征值;静屈服应力表征原油在静态时的结构强度,它也能反映管道停输再启动的难易程度,是衡量原油流动性的重要指标之一。为使原油开始流动,外加剪切应力必须大于其静屈服应力。研究含蜡原油屈服应力的变化规律以及测量方法,有利于深入认识含蜡原油胶凝机理,对指导输油管道的安全运营具有实际意义。

二、屈服应力的研究回顾

屈服应力的概念最早由 Bingham 和 Green 在 1919 年针对粘塑性流体提出的^[1]。此后,提出了很多用模型来描述粘塑性材料剪切应力与剪切率的关系,在这些模型中,屈服应力被定义为出现流动迹象时所需要的最小剪切应力,通过将剪切应力-剪切率数据外推到剪切率为零而得到。当剪切应力不大于屈服应力时,物料保持固体状态,屈服应力表征物料由固体行为向液体行为的转变。

1958 年, Houwink^[1] 提出了两屈服应力模型,以表征弹性特征的结束和粘性特征的开始,以此划分物料的弹性特征、塑性特征和粘性特征。

随着试验技术的进步,人们逐渐认识到尽管物料受到低于所谓“屈服应力”的应力作用,但仍会发生缓慢且连续而稳定的形变,因此有的学者认为,屈服应力在理论上作为真实的物料特性并不存在,甚至断言屈服应力本身就是一种荒诞的说法^[2]。

1990 年, Kraynik^[1] 针对电流变体提出了三屈服应力模型,即表征流变性质的屈服应力有三种,分别是弹性极限屈服应力、静屈服应力和动屈服应力。

1991 年, Wardhaugh 和 Boger^[3] 总结了自己和他人的试验结果,指出含蜡原油屈服过程分为三个阶段,首先表现出固体性质,然后缓慢蠕变,进而发展到突然断裂。这里的突然断裂类似于固体材料的脆性断裂或塑性断裂,因此难以准确地判断出屈服点。

1998 年, Chang 等人^[1] 使用控制应力流变仪研究了静态冷却的含蜡原油屈服过程,把屈服过程分为初始的弹性响应、粘弹性蠕变和最后的粘性流动,提出用三应力模型完整描述含蜡原油的屈服过程,认为弹性极限屈服应力与时间无关,静屈服应力和动屈服应力与时间有关;弹性极限屈服应力和静屈服应力是真实的屈服应力,与蜡晶交联网络的强度有关;动屈服应力是一个想像的参数,它与蜡晶网络

结构被破坏后的蜡晶浓度和大小有关。

1999年,Chang等人^[4]对弹性极限屈服应力、静屈服应力和壁面剪切应力进行比较,提出等温含蜡原油管道停输再启动可能出现的三种形式,即无延迟启动、有延迟启动和不能成功启动。

1999年,李传宪等人^[5]通过振荡方式对新疆胶凝原油的屈服特性进行了试验研究,定义了胶凝原油的临界线性应变和临界屈服应变,指出临界屈服应变是反映胶凝原油结构由蠕变向流动转变的参数,可以用来判定胶凝原油是否屈服流动。当应变小于临界线性应变时,胶凝原油表现出线性粘弹性固体特征;当应变大于临界线性应变而小于临界屈服应变时,胶凝原油为非线性粘弹性体;当应变大于临界屈服应变时,胶凝原油发生屈服流动。

2001年,李传宪等人^[6]指出,尽管临界屈服应变更能表现胶凝原油的屈服特性,但屈服应力在一定程度上能直观反映胶凝原油结构的强度,且应用于输油管道停输再启动压力的计算也比较直接,因此屈服应力仍不失为反映原油低温流动性的一个重要指标。

三、屈服应力的影响因素

1、热历史的影响

加热温度是原油中石蜡可能重新结晶的先决条件,含蜡原油在经过热处理后其低温流变性(包括屈服应力)均有很大变化。鲍冲^[7]总结了我国几种原油的热处理试验数据后指出,原油存在最优和最差的热处理温度。

屈服应力与测量温度有直接关系。Chang等人^[8]使用控制应力锥板流变仪,对DH19原油进行屈服应力测试,发现静屈服应力和动屈服应力对温度变化很敏感,当温度从28℃降至16℃时,静屈服应力由零增至66.1 Pa,动屈服应力由零增至43.4 Pa,屈服应力与温度的关系可由二次多项式拟合。Kunal Karan等人^[9]在管流试验装置上进行屈服应力研究中发现,屈服应力明显随温度升高而降低。

降温速率的快慢会改变原油中石蜡的过饱和度和,使蜡晶晶核的生成速度和蜡晶颗粒的生长速度不同,造成蜡晶颗粒的形态各异,使原油的结构发生变化,宏观上表现出不同的流变性。Chang等人^[8]对DH19原油和BO原油以不同的降温速率降至测

量温度,测量屈服应力,发现屈服应力与降温速率间呈幂律关系。Cawkwell^[10]和Ronningson^[11]认为,在相对较高的温降速率下,或在析蜡点以下时,原油内析出的蜡晶颗粒一般相对较小而且较多,这样蜡晶之间就容易形成交联的网状结构,而且这种网状结构的强度较大,从而使凝油的屈服应力也较大。Henaut^[12]通过试验发现,在温降速率相差较大的情况下,屈服应力随温降速率的增加而增加,但在温降速率相近的情况下,也存在温降速率增加而原油的屈服应力减小的情况。

2、剪切历史的影响

原油降温到一定程度会发生蜡晶析出和聚集等物理过程,若同时经受剪切作用,就会对蜡晶颗粒的聚集、分散程度、排列等造成影响,使原油结构以及低温流动性发生变化。

El-Gamal^[13]对含蜡量为20.5 m%的Umbar-ka原油进行动态降温,剪切率分别为 3 s^{-1} 、 16 s^{-1} 、 81 s^{-1} 、 145 s^{-1} ,发现在倾点(32℃)以下温度,剪切作用会降低胶凝原油结构强度,使原油的屈服应力变小。李传宪等人^[14]通过试验研究发现,原油由溶胶静态恢复所形成凝胶,其稳态结构强度与原油静置前的预剪切速率有直接的关系,预剪切速率越大,其原油的结构恢复速率越大,但相应的稳态结构强度越小,可见预剪切速率影响胶凝原油的结构及其屈服特性。张足斌等人^[15]对50℃热处理的胜利原油动态降温至21℃,剪切率分别为 17 s^{-1} 、 27 s^{-1} 和 43 s^{-1} ,停止剪切后继续降温,利用管路静置法测量屈服应力,发现有高速剪切历史油样的屈服应力随温度降低而增加的速度较快,到达某一温度后静屈服应力完全恢复,并与经受的剪切历史无关。

3、静置时间的影响

试验证明,含蜡原油的屈服应力还与静置时间有关。严大凡等人^[16]通过试验发现,28℃的大庆原油随停输时间的增加,屈服应力逐渐增加,这对管道停输后的再启动很不利。Williams和Hsu等人^[2]用管流装置研究了井口原油和脱气原油屈服应力,指出井口原油屈服应力与停输时间有关,随着停输时间的增加,屈服应力也随之增加,但增加幅度越来越小。陈国群^[17]通过粘弹性试验发现,含蜡原油即使在恒温静置时,其结构强度也会随着静置时间的延长而增加,指出在测量温度下,至少静置恒温30 min之后其结构强度随时间变化才趋于平缓。

4、油品组成的影响

含蜡原油屈服应力的成因,本质上是原油中蜡晶结构,因此,含蜡量和析蜡特性对屈服应力有重要影响。胶质、沥青质可以改变蜡晶形态及蜡晶结构,降低原油中蜡晶结构的强度,使屈服应力变小。添加降凝剂也能改变原油中析出蜡晶的大小和形态,对屈服应力产生影响。

四、屈服应力测量方法

将屈服应力作为评价非牛顿原油流动性能指标之一,用它直接提供了外力与反映流体力学特征的屈服应力之间的关系。原油的屈服过程十分复杂,很难准确地判断屈服点及屈服应力^[18]。屈服应力的测量方法主要分为直接测量法和间接测量法两种^[19]。

1、间接测量法

间接法包括曲线外延法和方程回归法,可用于测量动屈服应力^[19]。曲线外延法是将剪切应力-剪切率关系曲线直接外延至与应力轴相交,取交点处的值为屈服应力。方程回归法是通过利用一些本构方程(如 Bingham 方程、Herschel-Bulkley 方程和 Casson 方程等)对试验数据进行拟合,取剪切率为零时的剪切应力为屈服应力。

2、直接测量法

直接测量法可用于测量静屈服应力,主要有以下几种测量方法。

(1) 叶轮法^[16] 控制剪切率或剪切应力,当叶轮低速转动时,将作用在叶轮上的最大扭矩换算为屈服应力。这种方法的优点是,屈服现象是在静态条件下发生在原油内部,可以避免壁面滑移所造成的影响;能最大限度地减小仪器和原油接触时产生的扰动;比较完整地得到剪切应力-剪切率关系曲线。但是由于试样的体积相对较大,很难控制其热历史的影响,因此这种方法不适合于屈服应力的定量测量。

(2) 应力松弛法 将原油试样装入旋转粘度计测量系统中,待其按一定条件形成稳定结构后,选定剪切率进行测试,当剪切应力达到动平衡态时,突然停止剪切作用,存在残余应力值,且在一段时间内不变,取以松弛状态残留在旋转元件上的剪切应力作为屈服应力。试验结果表明,应力松弛法比叶轮法

测值低。

(3) 恒应变率法 将原油试样装入旋转粘度计的测量系统中,并以一定的降温速率降至某一温度,恒温一定时间,使其形成蜡晶网络结构,选用适当的剪切率档剪切试样,将转子刚刚转动时的剪切应力值定义为原油试样在该条件下的屈服应力。

(4) 控制应力法 使用控制应力流变仪可以选择以下三种控制应力模式测量屈服应力^[20]。

旋转应力扫描试验。用控制应力流变仪,预设剪切应力按一定速率线性增加,测相应的应变。当应力小于临界应力时,原油表现固体弹性行为;当应力大于临界应力时,原油开始流动。从“不流动”到“流动”的过渡值就是所谓的实际屈服应力。该方法确定原油超过弹性范围后连续流动的点或区域比较容易,但确定何时发生流动较为困难。

蠕变试验。通过阶梯式增加剪切应力,测出各个剪切应力下剪切应变-时间关系曲线,分析其斜率变化。若原油未流动,应变达到一个稳定状态值,则斜率为零;当原油流动时,应变-时间关系曲线的斜率为正,此时施加的应力值比屈服应力稍高。该方法存在的问题是,需要规定每单个蠕变试验持续的时间及允许在零附近的斜率的误差有多大。

动态应力扫描试验。在动态应力扫描中,对原油施加周期性正弦应力,控制应力幅值逐渐增加,测量相应的储能模量、耗能模量和损耗角等粘弹性参数,分析线性粘弹性区间和非线性粘弹性区间,取两区间之间转变处的剪切应力作为屈服应力。

(5) U 形管法 国内外部分研究单位通过 U 形管装置来测取有结构强度流体的屈服应力。试验表明,用 U 形管法测定含蜡原油的屈服应力,其结果与管子的长径比有很大关系。这是由于该方法至少存在三个方面的缺陷,一是用肉眼观察判断原油是否流动,难以辨别很低流速之间的差别,测试结果的重复性欠佳;二是 U 形管内凝油以渐进方式发生屈服,按力平衡算出的“屈服应力”只是此刻的平均管壁剪切应力;三是任何增压梯度都会导致测量结果偏大。

(6) 模型管法 传统的评价原油屈服特性的方法仍依靠模型管测试方法,通过测量施加在流体上的压力来求得流体的屈服应力。由于存在应力集中、管道和原油的可压缩性、原油冷却收缩等不确定性因素,使得屈服应力的测量存在偏差,但由于实际

管道中也存在以上影响因素,故此方法在模拟启动压力时,可能会使结果向更符合实际的方向发展。

(7)管路静置法 张足斌等人^[15]根据静屈服应力是使物料保持静止状态所能承受的最大剪切应力的原理,提出测量静屈服应力的一种新方法,即管路静置法。利用该方法能连续测出原油静屈服应力与温度的关系,能测量一定历史条件下含蜡原油的始凝点。温度低于始凝点,只有施加的剪切应力大于其静屈服应力,才能使原油发生宏观流动。静屈服应力测量结果与管路长径比及预加压力的大小等无关,具有很好的重复性。

五、屈服应力的测量特性

一般认为,应力加载速率越小,则所测屈服应力值越小。Ronningsen^[11]认为,当加载时间足够长时,屈服应力值也可以无限减小,最终趋近于零。但Chang等人^[1]根据三屈服应力模型,认为即使加载时间足够长,油品的屈服应力也应有下限,而不会趋于无穷小。在控制应力试验中还发现静屈服应力受应力加载速率影响很大,主要原因在于屈服过程中的粘弹性蠕变过程。

李传宪等人^[6]认为原油屈服应力测量系统条件和测量方法会影响原油屈服应力的测量结果,屈服应力的测量具有对时间的依赖性,这是由胶凝原油的屈服本质决定的。如果规定测量系统的几何尺寸、壁面性质等,且保证测量过程中屈服时间一致,则可能使不同测量方法测得的屈服应力得到统一。

Davenport等人^[21]在管流试验装置上进行了大量试验,认为胶凝原油管道的屈服过程很复杂,屈服应力的测量结果受测试手段等因素的影响很大。

总之,含蜡原油屈服应力的测量结果与测量仪器的类型、测量方法、测量系统几何尺寸、壁面性质以及测量时间等密切相关,目前所测屈服应力仍是一个条件性很强的指标。

六、结束语

屈服应力是含蜡原油的一个重要流变性质。原油经历的热历史和剪切历史,如降温速率、降温范围、剪切率以及剪切时间等,均会对屈服应力产生影响。此外,屈服应力还和静置时间以及原油组成有关,但目前只是对单一因素进行定性研究,缺少系统

性的理论研究和定量研究成果,为此应深入进行流变学理论研究和试验探索,搞清各个影响因素对含蜡原油屈服应力的影响规律。屈服应力的测量方法有多种,并具有对测量系统几何尺寸、壁面性质以及时间等的依赖性,这使得试验测量结果难以具备可比性。针对我国含蜡原油的实际,应研究建立相应测量规范,统一规定测量方法和测量条件。如何将室内测量的屈服应力用于管道停输再启动压力计算,涉及到测量方法、测量仪器以及管道的启动时间等实际因素,这方面还没有研究报道,需要深入研究,以充分发挥屈服应力在原油输送中的作用。

参 考 文 献

1. Cheng Chang, Boger D V: The Yielding of Waxy Crude Oils, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37(4).
2. Williams T M: System Developed to Predict Waxy Crude Breakaway Yield Stress, *Oil & Gas Journal*, 1996, 16.
3. Wardhaugh L T, Boger D V: The Measurement and Description of the Yielding Behavior of Waxy Crude Oil, *Journal of Rheology*, 1991, 35(6).
4. Cheng Chang, Nguyen Q D, Ronningsen H P: Isothermal Start-up of Pipeline Transporting Waxy Crude Oil, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1999, 87.
5. 李传宪 李琦瑰:新疆胶凝原油管道屈服特性研究, *油气储运*, 1999, 18(12) 5~7。
6. 李传宪 史秀敏:原油屈服应力的测量特性, *油气储运*, 2001, 20(4) 44~46。
7. 鲍冲:非牛顿性原油的触变性, *世界石油科学*, 1989(1)。
8. Cheng Chang, Boger D V: Influence of Thermal History on the Waxy Structure of Statically Cooled Waxy Crude Oil, *SPE Journal*, 2000, 5(2).
9. Kunal Karan et al: Measurement of Waxy Crude Properties Using Novel Laboratory Techniques, *SPE 62945*, 2000.
10. Cawkwell M G, Charles M E: Start-up of Pipeline Containing Gelled Crude Oils: Compression of Improved Model and Pilot Pipeline Data, *Journal of Pipelines*, 1989, 7.
11. Ronningsen H P: Rheological Behavior of Gelled, Waxy North Sea Crude Oils, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1992, 7.
12. Henaut I et al: Waxy Crude Oil Restart: Mechanical Properties of Gelled Oils, *SPE 56771*, 1999.
13. El-Gamal I M: Combined Effects of Shear and Flow Improvers: the Optimum Solution for Handling Waxy Crudes Below Pour Point, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 135.
14. 李传宪等:原油溶胶—凝胶等温转变过程中的流变性研究, *化学学报*, 2003, 61(3)。
15. 张足斌 张国忠:一种测量管流原油静屈服应力的新方法,石

天然气水合物的储存和运输可行性研究

宋 磊*

(中国石油兰州石化分公司)

吴 敏

(中国人民解放军海军后勤学院)

钱 旭

(中油股份公司西气东输管道分公司)

李 立

(中国石油管道分公司科技研究中心)

宋 磊 钱 旭等:天然气水合物的储存和运输可行性研究,油气储运,2005,24(3) 9~13。

摘 要 描述了水合物浆的生产过程及在输气基础设施缺乏的地区将水合物应用于天然气输送系统的问题。讨论了以水合物形式来输送天然气的市场潜力,介绍了在持续搅拌的反应器中生成稳定水合物的试验室、试验规模和一些研究结果,探讨了生产过程设计的复杂性、整体的经济客观性和这种技术在商业化运作中所面临的挑战。

主题词 天然气 水合物 储运 可行性研究

一、前 言

早在19世纪初,化学家就已发现自然界中存在气体水合物。到20世纪70年代,已经发现气体水合物不仅存在于两极的陆区,还存在于大陆外缘的深海沉积的最上部。有越来越多的证据证实,天然状态的天然气水合物(NGH)是浅地圈的重要组成部分,且是一种潜在的能量资源。甲烷水合物的能量通量(即在标准温度和压力条件下每单位体积岩石中的甲烷体积量)是其它非常规气源(煤层、致密砂岩、黑页岩、深部含水层等)能量通量的10倍,是地表以下(深约2 000 m岩层中)常规天然气能量通量的2~5倍。NGH是将液态水和天然气水合物合并形成的。在500 m以下的海床和冰冻层中发现存在大量气体水合物。如果适当开发,气体水合物将成为未来30年的主要能源。

二、天然气水合物的形成和结构

水合物的形成是由一些小分子,尤其是甲烷、乙烷和丙烷使水中氢原子形成一个三维笼状结构,气体分子被包围在笼中。笼状结构虽然复杂,但目前已经研究清楚,有三种不同的笼状结构,其所能容纳的气体分子的大小也不同。在第一种I型结构中,每8个气体分子中有46个水分子;在第二种II型结构中,每24个气体分子中有136个水分子;在第三种H型结构中,每6个气体分子中有4个水分子。天然气水合物的主要构成要素分别是,I型结构中主要是甲烷和乙烷;II型结构中主要是丙烷和丁烷;H型结构中有一个大笼子可容纳更大的分子,如苯,但是需要混合气,尤其是甲烷,足以使该结构达到热力学稳定。

天然气水合物(固态)的体积远远小于天然气的

石油大学学报(自然科学学报),2001,25(5)。

16. 严大凡 罗哲鸣:温度及剪切历史对大庆原油流动性的影响,油田地面工程,1984,3(3)。
17. 陈国群:含蜡原油凝点附近的流变性及其应用,石油大学(北京)硕士论文,2003。
18. 罗哲鸣 李传宪:原油流变性及测量,石油大学出版社(东营),1994。

19. 张劲军等:含蜡原油的动屈服应力,油气储运,1996,15(3)。

20. 杨挺青:流变学进展,华中理工大学出版社(武汉),1999。

21. Davenport T C: The Yield Value and Breakdown of Crude Oil Gels, Journal of the Institute of Petroleum, 1971, 57.

(收稿日期:2004-04-15)

编辑:刘春阳