

触变性含蜡原油流变曲线的 的测量方法

张 衍 礼 * 遇 宁

(中国石油天然气管道科学研究院)

张衍礼 遇 宁:触变性含蜡原油流变曲线的测量方法,油气储运,1997(11)16,50~53。

摘 要 原油流变性测量是储存和管输原油工艺设计及经营管理中极为重要的基础工作。在 SY/T0520-93 标准的执行过程中,存在测量器工人工操作繁琐,测量时间长和测量仪器软件操作无标准的缺点。通过对该标准的理论分析与试验研究,建立了测量无弹性触变性含蜡原油流变曲线的基本方法,探讨了这种方法在流变仪、粘度计的人工操作和软件操作两种方式下使用的可行性。

主题词 原油 触变性 流变性 测量方法

低温(显触点以下)含蜡原油多具有显著的触变性和微弱的粘弹性,其流变曲线除了与原油温度有关外,还强烈地依赖于原油经受的剪切历史和热历史或温变历史。

低温含蜡原油可看作无弹性的触变性物料。已有的无弹性触变性材料的本构方程不能描述前述的剪切历史和热历史依赖性。为了描述这种新发现的现象,学术界建立了一个新概念,即无弹性温度触变性流体(材料)。本研究以此为基础进行了更明确的阐述。

无弹性温度触变性流体(材料)是指这样一种分散体系,由于温度降低其内部产生固体悬浮微粒,热历史或温变历史将决定这些微粒的产生或消失、微粒的大小、形状、量的多少等,剪切历史将决定这些固体悬浮颗粒与液相形成的网络结构的破坏和恢复的速率。由于温变历史的影响,其剪切应力在同一平衡温度和同一个恒定剪切速率并且保持的情况下,不仅依赖于所施加剪切率的持续时间,同时也依赖于达到平衡温度前的冷却速率。当时间趋于无穷时,达到的平衡剪切应力也依赖于冷却速率。由于剪切历史的影响,在同一个冷却速率和同一个平衡温度下,对于不同的剪切历史有不同的平衡流动曲线;在同一个剪切历史和同一个平衡温度下,对于不同的

冷却速率也有不同的平衡流动曲线。

一、原油流变曲线的合理测量方法

原油流变性是储存和管输原油工艺设计及经营管理中极为重要的基础参数,其实验室中的测量方法或标准及使用的仪器有很多种,常用的原油流变曲线测量标准有中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 0520-93《原油粘度测定的旋转粘度计平衡法》和中国石油天然气管道局企业标准 Q/GD 0064《原油表观粘度测定的旋转粘度计法》。通过理论分析和试验结果证明,SY/T 0520-93 标准是合理的,这一标准不仅可以合理测定原油流变曲线,而且是定量判断剪切历史和热历史影响的合理方法。

原油粘度测定的旋转粘度计平衡法适用于测定含水不超过 0.5% 原油的粘度和表观粘度。其方法为:将经过预处理的油样装样后降温,恒温至测试温度,对非牛顿体用多个剪切速率从低向高测试。在每一个选定的剪切率下,启动粘度计,待仪器示值基本稳定后可记下第一个 α 值,以后每隔 5 min 记录一次,若连续记录 4 个 α 值,其后的 3 个 α 值的算术平均值与前一个值的偏差不超过 5%,即认为达到了平衡,完成了该剪切速率下的 α 值测试,并取最后一

* 065000,河北省廊坊市金光道 51 号;电话:(0316)2074471。

个 α 值作为测量结果。

$$\text{或} \quad d \ln \tau = \beta dt \quad (3)$$

二、对应用 SY/T 0520-93 标准的讨论

SY/T 0520-93 标准在执行过程中,按其方法测量所得结果是可信的,但测量过程中存在以下不足。

1、测量仪器的人工操作

使用测量仪器进行人工操作测量粘度,操作繁琐,测量时间长。其原因为:根据标准要求,如果事先不知道样品是否是牛顿流体,那么通常要求至少选用 5 个以上剪切档,从低剪速档向高剪速逐档测量,至少需测定 15 min,判断一定剪切率下,体系内部结构是否达到动平衡状态。若计算结果不满足平衡条件,则需继续记录数据,直至达到要求为止。因此测量非常耗时,至少需要 75 min 才能完成一个温度的测定。

2、测量仪器的软件操作

利用仪器软件进行粘度测量,精度高,自动化程度高,可减少人力的耗费。但现行的可用软件操作的仪器,用其测量软件(以 HAAKE2.10 版软件为例)直接满足这一标准的要求有困难,耗时的问题依然存在。该标准耗时是因为只注意到了理论上的合理性而忽视了实践上的可操作性。实际上,在一恒定剪切速率连续剪切下,样品在 15 min 内已达到了理论上要求的平衡状态,而按该标准还必须测定 15 min 以上,从而造成了时间的浪费。

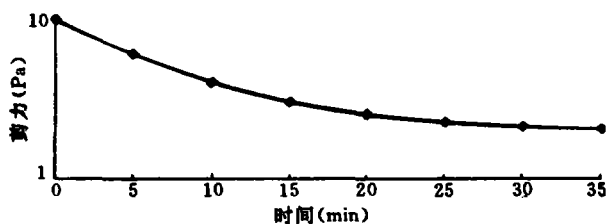


图 1 SY/T 0520-93 标准测定过程示意图

在 $[t_0, t_1]$, $[t_0, t_2]$ 和 $[t_0, t_3]$ 区间内,对式(3)两端积分得:

$$\int_{\tau_0}^{\tau_1} d \ln \tau = \int_{t_0}^{t_1} \beta_1 dt = \int_{t_3-900}^{t_3-600} \beta_1 dt \quad (4)$$

$$\int_{\tau_0}^{\tau_2} d \ln \tau = \int_{t_0}^{t_2} \beta_2 dt = \int_{t_3-900}^{t_3-300} \beta_2 dt \quad (5)$$

$$\int_{\tau_0}^{\tau_3} d \ln \tau = \int_{t_0}^{t_3} \beta_3 dt = \int_{t_3-900}^{t_3} \beta_3 dt \quad (6)$$

由式(4)~(6)分别解得:

$$\begin{cases} \tau_1 = \tau_0 e^{300 \beta_1} \\ \tau_2 = \tau_0 e^{600 \beta_2} \\ \tau_3 = \tau_0 e^{900 \beta_3} \end{cases} \quad (7)$$

将式(7)代入式(1)得:

$$\frac{(1 - e^{300 \beta_1}) + (1 - e^{600 \beta_2}) + (1 - e^{900 \beta_3})}{3} \leq 0.05 \quad (8)$$

由式(8)可得:

$$e^{300 \beta_1} + e^{600 \beta_2} + e^{900 \beta_3} \geq 2.85 \quad (9)$$

由于通常 $\beta_1 \geq \beta_2 \geq \beta_3$ 成立,因此由式(9)得:

$$e^{300 \beta_1} + e^{600 \beta_2} + e^{900 \beta_3} \geq e^{300 \beta_3} + e^{600 \beta_3} + e^{900 \beta_3}$$

若要式(9)成立可使

$$e^{300 \beta_3} + e^{600 \beta_3} + e^{900 \beta_3} \geq 2.85 \quad (10)$$

设 $x = e^{300 \beta_3}$,则由式(10)可得:

$$x + x^2 + x^3 \geq 2.85$$

解方程得:

$$x \geq 0.975 \quad (11)$$

由 $x = e^{300 \beta_3}$ 得 $\beta = \beta_3 = \frac{\ln x}{300}$,代入式(11)得:

$$\beta \geq -8.33 \times 10^{-5}$$

即

$$|\beta| \leq 8.33 \times 10^{-5}$$

或

$$\left| \frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dt} \right| = \left| \frac{d \ln \tau}{dt} \right| \leq 8.33 \times 10^{-5} \quad (12)$$

式(12)可进一步演化为:

$$\left| \frac{d\tau}{\tau} \right| \leq 8.33 \times 10^{-5} dt \quad (13)$$

三、SY/T 0520-93 标准的理论分析

SY/T 0520-93 标准测定过程见图 1,该标准要求对具有触变性的非牛顿流体表观粘度的测量,需通过式(1)来判断某一恒定剪切速率下,其结构是否已达到动平衡状态。

$$\left| \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_0}{3 \alpha_0} \right| < 0.05 \quad (1)$$

参照文献[1]描述触变性的公式: $\tau_t = \tau_\infty + (\tau_0 - \tau_\infty) \exp(-Bt)$, 给出一类似公式:

$$\ln \tau = \beta t + A \quad (2)$$

在某一短时间内,假定 β 为常数,则由式(2)可得:

$$\beta = \frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dt} = \frac{d \ln \tau}{dt}$$

当 $t=10 \text{ min}$ 时, $\left| \frac{d\tau}{\tau} \right| \leq 0.05 = 5\%$

从式(12)、式(13)可知,SY/T 0520-93 标准实质上是要求 $\ln\tau$ 的时间导数的绝对值不超过 8.33×10^{-5} ,或 τ 在 10 min 内变化的绝对值不超过 5%。

四、SY/T 0520-93 标准的使用方法

1、人工操作的手提式粘度计的使用方法

人工操作的手提式粘度计,其测量系统通常由若干个从低向高排列的剪速档组成。以国产 NXS-11 粘度计为例。它的每个测量系统都是由从低向高排列的 15 个剪速档组成。

用这类粘度计去实现非牛顿流体的流变测量时,可用式(12)确定一个判别周期 dt 的长短,而后确定该周期内达到平衡要求的 τ 变化百分率绝对值的界限,并以此为判断准则进行平衡值的测量。

以国产 NXS-11 粘度计为例,该粘度计的有效读数范围为 20~95,在中洛线加剂输送停输 44 h 后,对其管输原油进行现场测试试验,取压力为 2.75 MPa,取样温度为 27.5℃,测试温度为 25℃,取判别周期 $dt=1 \text{ min}=60 \text{ s}$ 。要求读数(τ 的常数倍数)变化百分率绝对值的界限为 0.5%。在实测时,以表 1 作为平衡的判据,在每一剪切速率档仅测量 2~3 min 就得到了平衡粘度,方便快捷地完成了非牛顿流体流变参数的测量(见表 2)。

表 1 SY/T 0520-93 标准在 NXS-11 粘度计上的平衡准则

读数范围	平衡准则 (小格/min)
20~30	1.0
30~40	1.5
40~50	2.0
50~60	2.5
60~70	3.0
70~80	3.5
80~95	4.0

2、用软件操作的流变仪或手提式粘度计的使用方法

在用软件操作的流变仪或手提式粘度计上,使用 SY/T 0520-93 标准进行非牛顿流体的流变曲线测量时,定义 $\text{Slope} = \left| \frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dt} \right| = \left| \frac{d \ln \tau}{dt} \right|$,由前文可知,仅当 $\text{Slope} \leq 8.33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 时,可确定标准

要求的平衡剪力 τ_{∞} ,或可进一步理解为,要求 dt (为 1 min) 时间内 τ 的变化率 $\left| \frac{d\tau}{\tau} \right| \leq 8.33 \times 10^{-5} dt$ (0.5%)。这样就可使用流变仪软件的 Slope 判别功能或百分变化率判别功能去实现这一标准或方法。

表 2 原油流变曲线测试结果

剪 速 (1/s)	表观粘度 (mPa·s)
77.48	90.3
105.1	82.1
138.4	74.0
179.9	66.4
249.0	59.1
309.9	53.4
420.6	48.4

为实现这一标准或方法,要求流变仪软件应具备以下功能。

(1)在剪速的逐档平衡测量中,可由用户选择一定长短的延迟时间 t ,以使作为自变量的剪速达到测量程序的设定值(稳定值)或避开屈服过程。

前者是测量学上的一个基本问题,即要求确实达到设定值,避开不稳定信号可能导致的误判断(见图 2),通常取延迟时间 $t=1 \text{ min}$ 足以避免这种情况。后者则是带屈服值物料的特殊问题,因为屈服过程中不可避免的要经过一个剪力的极大值点,而在这一点上, $\text{Slope}=0$,如图 3 所示。通常对于带屈服值的低温原油,按照中国石油天然气管道局企业标准 Q/GD 0066-90《原油屈服值测定的旋转粘度计法》,可取延迟时间 $t=2 \text{ min}$ 。

(2)判断是否达到平衡。

① $\text{Slope} = \left| \frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dt} \right| = \left| \frac{d \ln \tau}{dt} \right| \leq \alpha, \alpha > 0$ 为用户选定的平衡准则参数。 α 最小可选为 10^{-8} 。此外在这种模式下,最好有计算 Slope 值所需数据点的取数时间间隔 t 的选项供用户选择,即由用户选定时间 t ,软件每隔 t 秒钟取数据计算 Slope 值,以避免数据的微观波动易造成的软件误判断。

②由用户借助软件选定的 dt (例如 1 min) 时间内 τ 的变化率 $\left| \frac{d\tau}{\tau} \right| \leq \alpha, \alpha > 0$ 为用户选定的平衡准则参数。 α 最小可选为 10^{-3} , dt 最小可选为 10 s。此外在这种模式下,每个 τ 值下的测量时间长短或最长等待时间应与此种判断方式有良好的配合,以使这种判断方式切实有效。

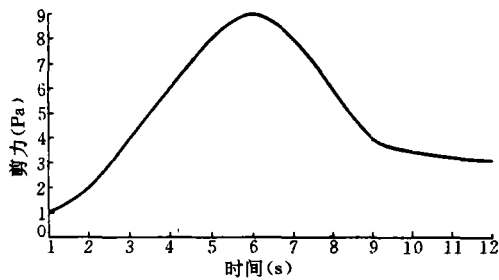


图 2 在恒剪速下测量时的不稳定过程

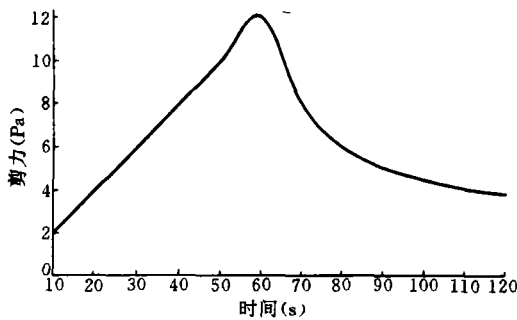


图 3 物料的屈服过程示意图

在现有的 HAAKERS100 流变仪上,使用其目前软件的稳态测量程序,取 Cut off = 8.33 × 10⁻³,在凑巧避开了图 2 所说的不稳定过程时,若在 t 时间内达到了要求的 Slope 值,则后续 15 min 的测量结果证明,确实可满足 SY/T 0520-93 标准的要求(见表 3)。

表 3 原油平衡粘度测定结果

时间 t(min)	剪力 τ(Pa)
0	2.555
5	2.527
10	2.531
15	2.510

根据表 3 数据可计算:

$$\frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3}{3} = 2.524 \text{ Pa}$$

$$\frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 - \tau_0}{3} = 0.012$$

在 CSL²500 流变仪上,使用其软件的 Flow Step 测量程序,取 Constant time = 1 min, Inv. proportional time = 0.1, tolerance = 0.5%, 测量 10 号标准油在 0℃ 的粘度,测定时间和结果证明了软件的可用性(见表 4)。

表 4 10 号标准油在 0℃ 时的粘度测定结果

剪速 (1/s)	表观粘度 (mPa · s)	平衡时间 (min)
100	19.88	3
200	19.57	3
300	19.47	2
400	19.34	3
500	19.28	3

在理论分析和试验研究的基础上,建立了测量无弹性触变性含蜡原油流变曲线的基本方法,并探讨了这种方法在流变仪和粘度计的人工操作和软件操作两种方式下使用的可行性。在今后的工作中将利用此方法进行更进一步的含蜡原油流变性研究。

参 考 文 献

1. 罗塘湖:含蜡原油流变特性及其管道输送,石油工业出版社(北京),1991.5。

(收稿日期:1997-03-28)

编辑:吕彦

管道科技信息对流网会议在北京举行

管道科技信息对流网会议于 1997 年 10 月 10 日至 12 日在中国石油天然气管道局北京培训中心举行,会议由中国石油天然气管道局科技处主办,中国石油天然气管道科学研究院科技经济信息室承办,参加单位包括东北输油管理局、华东输油管理局、管道科学研究院、管道勘察设计院、管道职工教育培训中心,管道局相关处室以及管道局直属输油公司、管道技术公司代表 30 余人。

会议的主要目的是总结以前对流网的工作,安排以后的工作,制定对流网章程,加强各单位间的信息交流。与会代表就管道局科技处杨祖佩处长作的“发展管道科技信息事业,为管道的二次创业作出更大贡献”的报告、对流网章程、管道科技事业如何发展、如何更好地发挥科技信息对流网的作用等进行了认真的讨论。与会代表一致认为,信息工作一定要坚持为领导决策服务、为生产建设服务、为科技服务的指导方针,同时要加强信息队伍自身的建设。管道科技信息对流网是信息交流的一个重要渠道。

· 刘广文 ·