

文章编号: 1673- 9620 (2008) 02- 0069- 03

# 剪切应力对加剂长庆原油凝点影响的定量分析<sup>\*</sup>

吕爱华<sup>1</sup>, 李传宪<sup>2</sup>, 郭文敏<sup>1</sup>, 黄维秋<sup>1</sup>

(1 江苏工业学院 机械与能源工程学院, 江苏 常州 213016; 2 中国石油大学(华东) 油气储运工程系, 山东 东营 257061)

**摘要:** 以搅拌器为剪切模拟器, 通过改变剪切转速的大小, 测试了加剂长庆原油在析蜡高峰温度点下剪切后, 其凝点随剪切应力的变化规律。结果表明: 剪切后加剂长庆原油凝点升高的原因在于剪切作用对添加降凝剂和天然降凝剂改性作用的共同破坏, 故空白原油凝点取最差热处理温度下的原油凝点为佳。结合曲线拟合与理论推导得到剪切应力与加剂长庆原油凝点的关系符合分子生长模型规律, 该研究结果为管道输送中加剂原油剪切历史的定量模拟提供了新的方法和理论依据。

**关键词:** 剪切应力; 凝点; 分子生长模型

中图分类号: TE 73      文献标识码: A

## Research on Effect of Shear Stress on Pour Point of Changqing Waxy Oil Beneficiated with Pour Point Depressant

LV Ai- hua<sup>1</sup>, LI Chuan- xian<sup>2</sup>, GUO Wen- min<sup>1</sup>, HUANG Wei- qiu<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical and Energy Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. Department of Oil and Gas Storage and Transportation, China University of Petroleum (South - east); Dongying 257061)

**Abstract:** Rotation speed is changed by the stirrer to get the rule for pour point change of Changqing crude oil beneficiated with Pour Point Depressant (PPD) with shear stress. The result indicates that the increase of pour point of beneficiated Changqing crude is rooted in the shearing deterioration of rheological improvement caused by added and crude PPD. So the best selection of pour point of crude oil is that measured under the worst heat- treating temperature. The relationship between shear stress with pour point of beneficiated Changqing crude is concluded to be the Monomolecular Growth model by curve fit and theory deduction. The above conclusions provide a new method and theory foundation for quantitative simulation of beneficiated crude oil's shear history in pipeline transportation.

**Key words:** shear stress; pour point; monomolecular growth model

实践证明<sup>[1]</sup>, 经降凝剂改性后的原油(简称加剂原油)的流动性易受管输过程中剪切作用的影响而变化。因此, 保障此类管线设计合理、安全运行的关键之一是定量探讨剪切作用与加剂原油凝点变

化之间的相互关系。以往, 通常以剪切率表征管输过程中加剂原油所受的剪切作用大小<sup>[2,3]</sup>, 但输送过程中剪切率的计算较为困难。因此, 选择与剪切率紧密相关且较易计算的剪切应力作为剪切作用的

\* 收稿日期: 2007- 07- 13

作者简介: 吕爱华(1981- ), 女, 江苏海安人, 助教, 硕士。

表征量。本文以搅拌器为剪切历史模拟器，探讨了析蜡高峰温度剪切后，剪切应力对加剂长庆原油凝点的影响过程，给出凝点与剪切应力的定量描述模型，为管道输送中加剂原油剪切历史的定量模拟提供新的方法和依据。

# 1 实验油样和方法

## 1.1 实验油样

实验用长庆原油的有关组成和基本物性参数见表 1。

表 1 实验油样的基本参数

Table 1 Basic parameters of tested crude oil

含蜡量 / %	胶质含量 / %	沥青质含 量/ %	析蜡点 / ℃	析蜡高峰 点/ ℃	20 ℃密度 / ( kg · m <sup>-3</sup> )
13.55	4.17	0.020	32	22	835.9

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 剪切前流变性测定

将实验油样加热至各热处理温度，恒温 10 min 后，以 0.5 ℃/min 的降温速率将油样降温至 40 ℃，装样测凝点，结果见表 2，得出最佳热处理温度。以最佳热处理温度处理加剂油样，测得其凝点  $t_{G0}$  = 8 ℃，剪切温度 22 ℃下的流变曲线为  $\tau$  = 0.012  $\gamma$ 。其中所用降凝剂为 GY<sub>3</sub> 型，属于聚丙烯酸高碳醇酯类。添加浓度为 20 mg/kg。

表 2 长庆原油不同热处理温度下的凝点

Table 2 Pour points of Changqing crude oil under different heat treatment temperment

热处理温度/ ℃	45	50	55	60	65	70
凝点/ ℃	21	21	19	15	12	11

### 1.2.2 剪切模拟实验

实验剪切历史模拟器为 EUROSTAR POWER control- visc 型搅拌器，如图 1。叶轮直径 50 mm，四叶片推进式；搅拌槽内径为 65 mm；油样高度取 50 mm；水浴工作温度为 0~ 100 ℃，控温精度为  $\pm 0.1$  ℃。将加剂油样装入搅拌槽中加热至 65 ℃，恒温 10 min 后，以 0.5 ℃/min 将油样降温至剪切温度，分别依次以转速 500、800、1 000、1 300、1 600 和 1 900 r/min 剪切原油 5 min 后，取样测凝点。

粘性流体剪切过程中的能量耗散率即搅拌的轴功率可以通过作用在搅拌轴上的扭矩  $M$  计算：

$$\phi = P = 2\pi N \cdot M \tag{1}$$

式中  $N$  为搅拌转速，r/min。

对于不可压缩粘性流体，其流动的能量耗散率与当量剪切应力  $\tau$  的关系表达式为：

$$\phi = \tau \cdot (\nabla K)^{1/n} \tag{2}$$

式中  $K$  为粘稠系数， $n$  为幂律指数。结合式 (1) 和式 (2)，得到平均剪切应力的计算式：

$$\tau = 2\pi N M \cdot \left( \frac{2\pi N M}{K} \right)^{-\frac{1}{n+1}} \tag{3}$$

依据式 (3)，得到加剂长庆原油 22 ℃剪切后凝点随剪切应力的变化关系，见图 2。

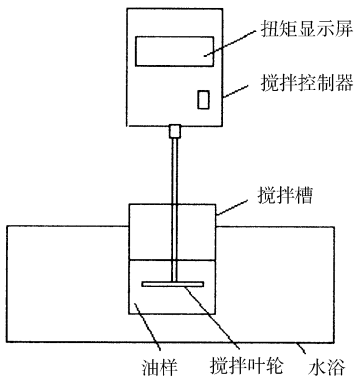


图 1 搅拌装置简易图

Fig 1 Layout of stirrer system

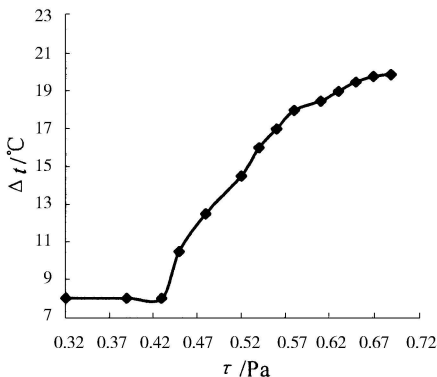


图 2 剪切应力与加剂长庆原油凝点的关系

Fig 2 Relationship between shear stress with effect on pour point of beneficiated Changqing crude

# 2 实验结果与讨论

## 2.1 空白原油凝点的确定

空白原油凝点  $t_{G0}$  为原油未经改性时的凝点<sup>[4]</sup>，从表 2 得到最佳和最差热处理温度分别为 65 ℃和 50 ℃，对应凝点分别为 12 ℃和 21 ℃。可见，胶质、沥青质作为天然降凝剂使得原油低温流变性得到改善。从图 2 可见，当  $\tau > 0.5$  Pa 时，剪切后的加剂油样凝点大于 12 ℃，即剪切作用同时破坏了添加降凝剂和天然降凝剂的改性效果。因此， $t_{G0}$

应选择最差热处理温度下的原油凝点 21 °C 为宜。

## 2 2 剪切应力对加剂长庆原油凝点的影响

由图 2 可知, 在析蜡高峰温度点下, 当剪切应力达到 0.43 Pa 时, 加剂原油凝点开始升高, 即存在加剂原油凝点的初始影响剪切应力  $\tau^0 = 0.43$  Pa。随着剪切应力的增加, 凝点恶化程度加剧, 当剪切应力  $\tau = 0.63$  Pa 时, 凝点恶化至 19 °C, 趋向于最差热处理温度下的原油凝点 21 °C, 进一步验证了  $t_{G0} = 21$  °C。构造无量纲:

$$\xi = \frac{t_G^{m+1} - t_G^m}{t_{G0} - t_G^{m+1}} \quad (4)$$

令  $\Delta\tau = \tau_{m+1} - \tau_m$ , 其中,  $t_G^m$  和  $t_G^{m+1}$  分别为加剂油样第  $m$  和  $m+1$  次剪切测试测得的凝点, 对应剪切应力分别为  $\tau_m$  和  $\tau_{m+1}$ 。作出加剂长庆原油  $\Delta\tau$  与  $\xi$  的关系曲线, 如图 3, 可见  $\Delta\tau$  与  $\xi$  近似呈线性关系, 拟合得到两者关系为:

$$\xi = 6.98\Delta\tau \text{ 且 } R^2 = 0.993 \quad (5)$$

$R^2$  为相关系数。

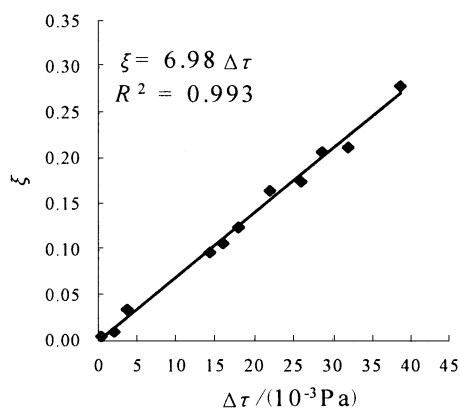


图 3  $\Delta\tau$  与  $\xi$  的关系曲线

Fig 3 Relationship between  $\Delta\tau$  and  $\xi$

将  $\Delta\tau$  和  $\xi$  的表达式代入拟合曲线, 得到

$$\frac{\Delta t_G}{t_{G0} - t_G} = 6.98\Delta\tau$$

$\Delta\tau$  和  $\Delta t_G$  近似用微分变量  $d\tau$  和  $dt_G$  表示, 考虑加剂原油凝点的初始影响剪切应力, 则:

$$\frac{dt_G}{t_{G0} - t_G} = 6.98d(\tau - \tau^0) \quad (6)$$

将上式进行积分, 得到

$$\ln(t_{G0} - t_G) = -6.98(\tau - \tau^0) + C \quad (7)$$

其中,  $C$  为待定参数, 代入边界条件, 即  $\tau = \tau^0 = 0.43$  Pa 时,  $t_G = t_G^0$ , 经变换后得到凝点恶化程度与剪切应力的关系式为:

$$t_G - t_G^0 = (t_{G0} - t_G^0) [1 - \exp(-6.98(\tau - 0.43))] \quad (8)$$

式 (8) 形式与 Monomolecular growth model (分子生长模型)  $y = A [1 - \exp(-B(x - C))]$  一致。模型中  $A$  代表生物生长的极限大小;  $B$  为生物生长的效能即生长速度,  $C$  代表开始对生物生长产生影响的位置参数<sup>[5]</sup>, 均为常数。对于式 (8),  $A = t_{G0} - t_G^0$ , 为同一剪切温度下加剂原油凝点恶化程度的极限值;  $B = 6.98$ , 表示了剪切应力增加对凝点的影响程度;  $C = 0.43$ , 其代表了加剂原油凝点的初始影响剪切应力。可见, 凝点恶化程度关系式与分子生长模型形式相同, 且 3 个参数的意义相吻合, 因此, 在析蜡高峰温度点受剪切后, 加剂长庆原油的凝点随剪切应力的变化规律符合分子生长模型。则加剂长庆原油凝点的最终表达式为:

$$t_G = t_G^0 + (t_{G0} - t_G^0) [1 - \exp(-6.98(\tau - 0.43))] \quad (9)$$

## 3 结 论

(1) 在析蜡高峰点剪切加剂长庆原油, 剪切作用破坏了添加降凝剂和天然降凝剂的改性作用, 空白原油凝点选取最差热处理温度下的原油凝点为宜。

(2) 随着剪切应力的增加, 加剂长庆原油凝点恶化程度加剧, 但加剧幅度逐渐较小, 最终凝点趋向于空白原油凝点。

(3) 加剂长庆原油凝点随剪切应力增加的变化规律符合分子生长模型, 从理论上进一步研究加剂原油剪切历史微观机理的新思路。

## 参考文献:

- [1] 张劲军. 易凝高粘原油管输技术及其发展 [J]. 中国工程科学, 2002, 4 (6): 71-76.
- [2] 罗哲鸣, 李传宪. 原油流变性及测量 [M]. 东营: 石油大学出版社, 1994.
- [3] 张劲军, 黄启玉, 等. 管输剪切模拟搅拌槽中流体平均剪切率的计算 [J]. 石油学报, 2003, 24 (2): 94-100.
- [4] 张劲军, 潘道兰, 等. 剪切作用对加剂原油凝点影响的数学模型 [J]. 石油学报, 2004, 25 (2): 96-99.
- [5] 张彩琴, 杨持. 植物生长模拟与数学模型研究 [J]. 内蒙古大学学报 (自然科学版), 2006, 37 (4): 435-440.