

RADMILA M.
ŠEĆEROV SOKOLOVIĆ
ZORAN V. BJELOVIĆ
SRĐAN S. SOKOLOVIĆ

Tehnološki fakultet, Novi Sad

NAUČNI RAD

665.61:532.135:665.7.033.2

UTICAJ SADRŽAJA ČVRSTIH PARAFINA NA REOLOGIJU MODEL– NAFTE

U ovom radu proučavan je uticaj čvrstih parafina na reološke osobine nafte. Za eksperimente korišćena je model–nafta koja je pripremana rastvaranjem medicinskog parafina u kerozinskoj frakciji. Radna temperatura bila je konstantna i iznosila je 30°C. Opseg koncentracije čvrstih parafina bio je 1–32% mas. Porastom koncentracije čvrstih parafina model–nafta od njutnovskog u određenoj opsegu koncentracije prelazi u nenjutnovski fluid. Porast sadržaja čvrstih parafina značajno utiče na porast temperature stinjanja model–nafte dok se gustina i molska masa bitno ne menjaju.

Nafta kao fluid može da ima različit kompozitni sastav, a time i izrazito različite osobine. Od svih grupa ugljovodonika prisutnih u nafti, čvrsti parafini mogu najznačajnije da utiču na njeno ponašanje i neke njene osobine. Jedan od mogućih razloga može biti i taj što koncentracija parafina može da bude velika. Nafta vojvođanskog naftnog bazena, vrlo često, imaju visok sadržaj čvrstih parafina, čak i preko 25% mas., što umanjuje njenu ekonomsku vrednost. Proizvodnja takve nafte zahteva uvođenje stimulativnih metoda, te su troškovi proizvodnje visoki. I transport nafte visokog sadržaja čvrstih parafina je skup. Da bi se sprečilo taloženje parafina nafta se transportuje na višim temperaturama i dodaju se aditivi za smanjenje njene viskoznosti. Većina aditiva koja se dodaju nafti, sadrže površinski aktivne materije. Dodavanjem takvih aditiva mnoge osobine nafte se menjaju kako željene tako i neželjene, a naročito osobine tečenja.

Prisustvo kristala čvrstih parafina u nafti može da transformiše njutnovski u vrlo kompleksan nenjutnovski fluid čije su karakteristike tečenja vremenski zavisne. Reologija ovakve suspenzije predstavlja nedovoljno ispitano područje. Reološke osobine suspenzije uslovljene su kako veličinom i koncentracijom, tako i strukturom i hemijskom prirodom čestica i molekula koji ih grade. Kada su čestice prisutne u kontinualnoj fazi, kao što je nafta, sistem postaje složeniji.

Nafta je multikomponentna smeša ugljovodonika različite strukture. Pri normalnim uslovima nafta je gusta, uljasta tečnost smeđe–crne boje. Nafta je koloidno–dispergovani sistem često sa tiksotropnim osobinama.

Povišen sadržaj čvrstih parafina uslovljava porast temperature stinjanja, a viskoznost značajno zavisi od brzine i vremena trajanja smicanja. Viskoznost nafte biva nezavisna od brzine smicanja iznad temperature na ko-

joj počinje kristalizacija čvrstih parafina, a zatim postaje izrazito zavisna na nižim temperaturama [1–5].

Kada nafta pokazuje karakteristike nenjutnovskog fluida već pri početnom otporu koji je blizak nultom naponu smicanja, tada je potrebno savladati taj otpor da bi do tečenja došlo. Ovaj problem je posebno značajan kod startovanja rada pumpe za transport (posle remonta ili kvara). Ovi problemi startovanja pumpe naročito su izraženi u zimskom periodu. Utvrđeno je da početni otpor odnosno nulti napon smicanja kod nafte sa nenjutnovskim karakteristikama može da ima trostruku prirodu: elastični limit, statički i dinamički nulti napon. Istraživači su razvili matematički model (three–yield–stress) koji omogućava kompjutersku simulaciju startovanja pumpe smanjujući na taj način obim potrebnih eksperimenata [6].

Kako je već istaknuto, reološko ponašanje nafte visokog sadržaja čvrstih parafina jeste zavisno, kako od vremena tako i od temperature, i to od načina i brzine promene temperature kao i od načina promene i dužine trajanja brzine smicanja. Na taj način poznavanje reologije konkretne nafte pri određenim uslovima iziskuje obiman eksperimentalni rad. Iz tih razloga ulažu se napori da se razviju adekvatni matematički modeli koji bi mogli na odgovarajući način da opišu reološke osobine nafte u kratkom vremenskom periodu pri svim uslovima. Čvrsti parafini pored svoje prirode, utiču na osobine tečenja nafte i specifičnostima koje karakteriše početak kristalizacije. Iako su pri temperaturi iznad temperature početka kristalizacije takve nafte ponašaju kao njutnovski fluidi one ipak pokazuju eksponencijalnu zavisnost viskoznosti od temperature koja se može opisati jednačinom Areniusa. Na temperaturama kada počne kristalizacija parafina, nafta postaje heterogen sistem i drastično menja osobine tečenja [7–9].

Na reološke osobine nafte značajno utiču pored parafina i asfalteni i smole. Istraživači su utvrdili da postoji međusobna interakcija asfaltena, smola i parafina, odnosno da se javljaju određeni sinergijski efekti, koji još nisu dovoljno istraženi i objašnjeni [10–12]. Neki as-

Adresa autora: R. Šećerov Sokolović, Bul. Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad

Rad primljen: Maj 30, 2005

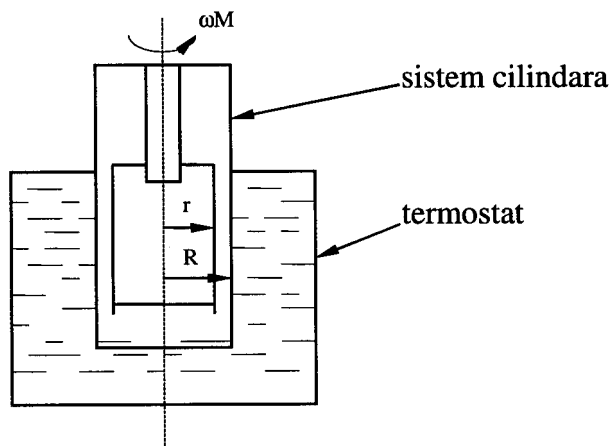
Rad prihvaćen: Septembar 22, 2005

falteni prisutni u nafti mogu pokazivati svojstva površinski aktivnih materija–emulgatora, što pored ostalog, može da dovede do vezivanja dela ležišne vode u nafti u stabilne forme.

Cilj ovog rada je da prouči uticaj sadržaja čvrstih parafina na osobine tečenja nafte i da utvrdi oblast koncentracije parafina pri kojoj dolazi do promene reološkog ponašanja nafte. Za takvo istraživanje odabrana je model–nafta kao eksperimentalni fluid. Proučavanje reologije na model–nafti obezbedilo je odsustvo svih aditiva, kao i isključenje uticaja asfaltena i smola. Na taj način efekat koncentracije parafina je direktan i dovoljno kontrolisan. Model–nafta je pripravljena od kerozinske frakcije u koju je rastvarana određena koncentracija medicinskog parafina. Opseg koncentracije čvrstih parafina približno je pokrivaop opseg koncentracije u naftama koje se crpe sa vojvođanskih polja (1–32% mas).

EKSPEIMENTALNI DEO

Reološka ispitivanja realizovana su na reometru WEB MLW Prufgerate sa unutrašnjim rotacionim cilindrom, pri opsegu brzine smicanja od 3 do 1131 s⁻¹ na temperaturi od 30°C. Radna temperatura održavana je termostatom uz mešanje uzorka pri najmanjoj brzini smicanja u toku 30 minuta pre početka merenja napona smicanja. Šematski prikaz uređaja prikazan je na slici 1.



Slika 1. Šematski prikaz reometra sa cilindričnim rotirajućim elementom

Figure 1. Schematic of rheometer with rotated cylinder

Napon smicanja, τ , i brzina smicanja, Dr , mogu se izračunati za koaksijalni cilindrični sistem pomoću sledećih izraza:

$$\tau = \frac{M}{2\pi \cdot r^2} \quad (1)$$

$$Dr = \frac{2\omega \cdot R^2}{R^2 - r^2} \quad (2)$$

U prikazanim jednačinama M je obrtni momenat, poluprečnik unutrašnjeg cilindra r i poluprečnik spolja-

šnjeg cilindra R . Dinamička viskoznost η je izračunata korišćenjem jednačine:

$$\eta = \frac{\tau}{Dr} \quad (3)$$

U zavisnosti od vrednosti napona smicanja za merenje se može koristiti unutrašnji cilindar različitog prečnika koji zapravo određuje količinu uzetog uzorka za analizu tj. veličinu anularnog prostora između cilindra. Svaki cilindar ima svoju konstantu z . Da bi se odredio napon smicanja potrebno je još očitati otklon igle (α) na mernoj skali uređaja i vrednosti ubaciti u jednačinu:

$$\tau = 0.1 \cdot z \cdot \alpha \quad (4)$$

Da bi se sprečilo taloženje parafina i omogućilo uzorkovanje homogenih uzoraka, svi uzorci su pre merenja napona smicanja čuvani na 50°C i pri toj temperaturi dodati u merni cilindar koji je bio na temperaturi 30°C [1].

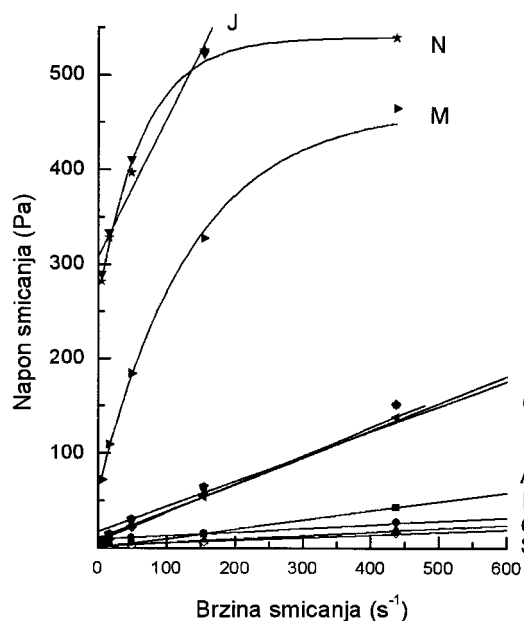
REZULTATI I DISKUSIJA

Kako je motiv i ideja da se sprovedu reološka ispitivanja korišćenjem model–nafte sa različitim sadržajem čvrstih parafina potekla od poznavanja svojstva vojvođanskih nafte, sa ciljem da se razumeju neke zavisnosti i da se na taj način minimiziraju i definišu problemi do kojih dolazi pri transportu ovakvih nafte, prvo je urađena serija reoloških ispitivanja nekih uzoraka tih nafte.

Određivane su reološke osobine 11 uzoraka nafte u kojima je sadržaj čvrstih parafina od 2 do 26% mas. Neke osobine ovih nafte date su u tabeli 1. Odmah se može primetiti da se temperatura stinjanja nafte kreće od –30°C do 38°C. Temperatura stinjanja nafte nije jednoznačno određena sadržajem čvrstih parafina. Nije još dovoljno jasno šta sve određuje osobine ovih nafte, a time i temperaturu stinjanja (sadržaj asfaltena, smola, međusobna interakcija polarnih molekula itd.).

Tabela 1. Neke osobine vojvođanskih nafte
Table 1. Some properties of crude oil from Vojvodina

Oznaka uzorka	Sadržaj čvrstih parafina %mas.	Sadržaj asfaltena % mas.	Temperatura stinjanja °C	Molska masa kg/kmol	Gustina (kg/m ³) 40°C
A	2.25	1.4	–30	374	908
B	7.82	0.49	15	217	868
K	8.85	7.18	33	299	912
S	9.42	0.30	24	228	819
E	9.92	1.28	12	201	902
M	11.00	6.2	30	301	938
G	14.32	1.68	24	250	906
O	15.10	1.33	33	284	914
L	16.61	2.12	38	252	892
N	17.63	4.64	36	235	929
J	25.22	0.54	38	279	882



Slika 2. Zavisnost napona smicanja od brzine smicanja za neke vojvođanske nafte na 30°C

Figure 2. Dependence of shear stress on shear rate for some crude oil from Vojvodina on 30°C

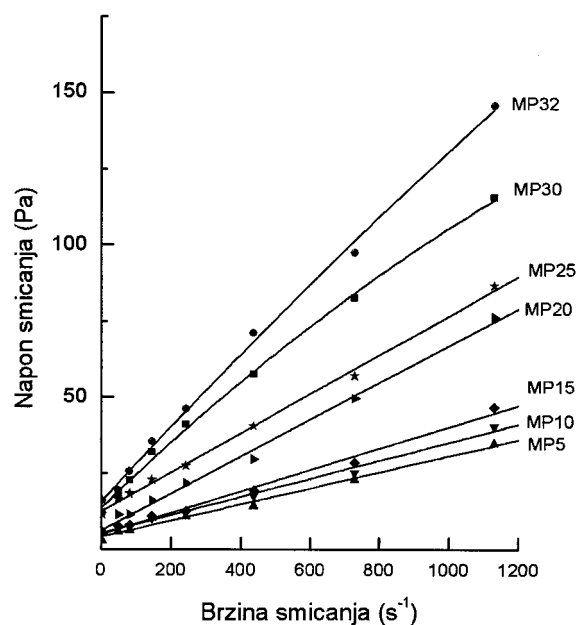
Reološke osobine uzoraka nafte na 30°C prikazane su na slici 2. Vojvođanske nafte iako pripadaju malom bazenu, pokazuju sve teorijski moguće osobine tečenja na radnoj temperaturi od 30°C. Nafte A, B, G, L, O i S su nju-tnovski fluidi. Nafte K i M su pseudoplastični (bez i sa nultim naponom), dok se nafte N i J ponašaju kao Bingam-ovi fluidi.

Ne postoji jasna korelacija između sadržaja čvrstih parafina i vrednosti napona smicanja za ispitivane nafte sa vojvođanskih polja. Očigledno i neke druge grupe jedinjenja i njihove međusobne interakcije značajno utiču na osobine tečenja nafte. Šećerov Sokolović i saradnici su utvrdili na datim uzorcima nafte da napon smicanja drastično raste sa porastom zbira sadržaja čvrstih parafina i asfaltena [4]. Da bi se sagledao doprinos čvrstih parafina na reološke osobine osmišljen je model sistem nafte. On je pripremljen na taj način što je u kontinualnoj fazi (kerozinu) rastvarana određena količina parafina. Na taj način model-nafta ne sadrži asfaltene kao ni aditive koji se koriste pri eksploataciji. Osnovne osobine model-nafte date su u tabeli 2. Može se uočiti da udeo čvrstih parafina model-nafte značajno utiče na promenu temperature stinjanja, ali ne i na ostale posmatrane veličine.

Reološke osobine model-nafte u kojoj je udeo čvrstih parafina od 1 do 32% mas., u obliku zavisnosti napona smicanja od brzine smicanja pri konstantnoj temperaturi, prikazane su na slici 3. Uzorci model-nafte obeleženi su slovima MP i brojem. Slovo M znači model, slovo P-parafin, broj ukazuje na količinu dodatih čvrstih parafina.

Tabela 2. Neke osobine uzoraka model-nafte
Table 2. Some properties of model crude-oil

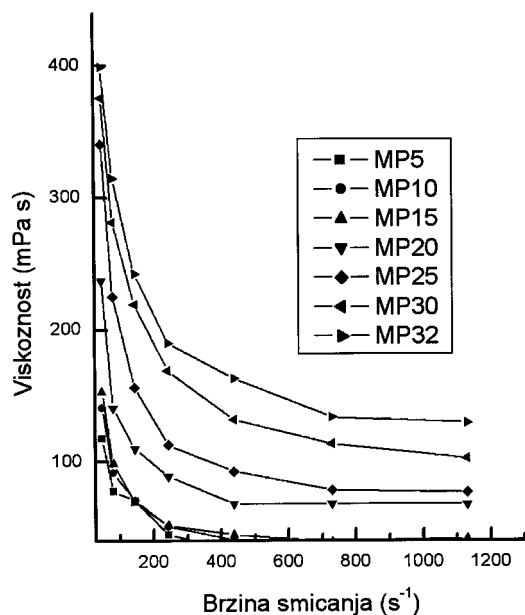
Sadržaj čvrstih parafina % mas.	Temperatura stinjanja (°C)	Molska masa (kg/kmol)	Gustina (kg/m ³) 40°C
kerozin	<-30	199	843
1%P	-7	195	840
5%P	11	193	838
10%P	23	192	837
15%P	29	189	835
17%P	29	188	834
19%P	29	187	833
20%P	29	184	831
25%P	29	182	829
30%P	35	177	824
32%P	35	176	823



Slika 3. Zavisnost napona smicanja od brzine smicanja za amodel-naftu različitog sadržaja čvrstih parafina na 30°C

Figure 3. Dependence of shear stress on shear rate for model crude oil with different concentration of solid parafin at 30°C

Može se uočiti da se model-nafta ponaša kao nju-tnovski fluid u širokom rasponu koncentracije primenjenih čvrstih parafina. Za jednaki raspon čvrstih parafina model-nafta ne pokazuje osobine pseudoplastičnog fluida visokog početnog napona smicanja, kao ni osobine Bingam-ovih fluida. Lako je uočljivo da su molske mase uzoraka nafte veće od molske mase model-nafte. Ta činjenica ukazuje da su u nafti u većoj meri zastupljeni veliki molekuli što može biti od bitnog uticaja na osobine njenog tečenja. U model-nafti formiranoj na opisani način praktično nema asfaltena i smola. Prava struktura asfaltena još uvek nije jasna. Smatra se da su to polciklični aromatski klasteri povezani različitim alkilnim



Slika 4. Zavisnost viskoznosti od brzine smicanja za model-naftu različitog sadržaja čvrstih parafina na 30°C

Figure 4. Dependence of viscosity on shear rate for model-crude oil with different concentration of solid paraffin at 30°C

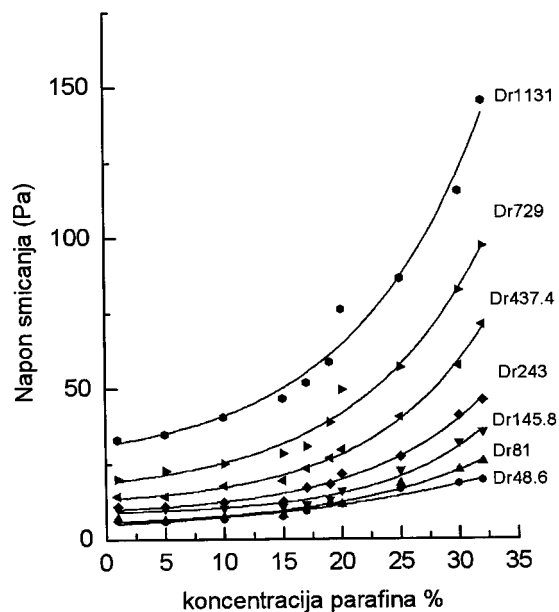
nizovima. Njihovu molsku masu nije jednostavno odrediti, ali se veruje da je razumno da bude u opsegu od 500 do 2000 g/mol. Na osnovu toga može se prihvatiti da i male količine asfalena pristune u nafti značajno utiču na njenu molsku masu.

U slučaju model-nafte lakše je uočiti oblast promene ponašanja od koncentracije parafina na osnovu zavisnosti viskoznosti od brzine smicanja. Kod njutnovskih fluida viskoznost je nezavisna od brzine smicanja, dok je kod nenjutnovskih zavisna. Zavisnost viskoznosti od brzine smicanja za model-naftu sa različitim koncentracijama čvrstih parafina prikazana je na slici 4.

Pri većoj koncentraciji čvrstih parafina od 25% mas. viskoznost model-nafte pokazuje promene za ceo interval promene brzine smicanja, kada praktično oblast u kojoj viskoznost ne zavisi od brzine smicanja prestaje da postoji.

Uticaj koncentracije čvrstih parafina na osobine tečenja model-nafte uslovljen je brzinom smicanja, a ogleda se u porastu napona smicanja sa porastom sadržaja parafina za veće brzine smicanja, slika 5.

Što je veća brzina smicanja to je veći uticaj koncentracije čvrstih parafina na vrednost napona smicanja. Pri malim brzinama smicanja napon smicanja je skoro nezavisan od koncentracije parafina, dok pri najvećim brzinama smicanja napon smicanja eksponencijalno raste sa porastom koncentracije čvrstih parafina. Dati trend je lako razumljiv. Čvrsti parafini koji se nisu rastvorili na radnoj temperaturi formiraju kristale, sistem postaje heterogen i taj efekat je uočljiviji pri većim brzinama smicanja.



Slika 5. Zavisnost napona smicanja model-nafte od koncentracije čvrstih parafina na 30°C

Figure 5. Dependence of model crude oil shear stress solid paraffins on concentration at 30°C

ZAKLJUČAK

Model-nafta se ponaša kao njutnovski fluid u širokom rasponu koncentracije primenjenih čvrstih parafina, na šta ukazuje i zavisnost viskoznosti od brzine smicanja. Tek pri većim koncentracijama primenjenih čvrstih parafina (25% mas.) viskoznost model-nafte se menja u celom intervalu promene brzine smicanja. To znači da praktično, oblast u kojoj viskoznost ne zavisi od brzine smicanja prestaje da postoji.

Uticaj čvrstih parafina na osobine tečenja uslovljen je brzinom smicanja. Što je veća brzina smicanja to je veći uticaj koncentracije čvrstih parafina na vrednost napona smicanja. Pri malim brzinama smicanja napon smicanja je skoro nezavisan od koncentracije parafina, dok pri najvećim brzinama smicanja napon smicanja eksponencijalno raste sa porastom koncentracije čvrstih parafina.

LITERATURA

- [1] L.T. Wardhaugh, D.V. Boger, *AIChE J.* **37** (6) (1991) 871.
- [2] L.B. Chen, B.J. Ackerson, C.F. Zukoski, *J. Rheol.* **38** (2) (1994) 193.
- [3] R.M. Šećerov Sokolović, S.M. Sokolović, S. Šević, Đ.S. Mihajlović, *Sep. Sci. Technol.* **31** (15) (1996) 2089.
- [4] R.M. Šećerov Sokolović, S.M. Sokolović, Đ.S. Mihajlović, T. Geleji, N. Pekarić, S. Šević, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (12) (1998) 4828.
- [5] I.M. El-Gamal, *Colloids Surf.* **135** (1998) 283.
- [6] Ch. Chang, Q.D. Nguyen, H.P. Ronningsen, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **87** (1999) 127.
- [7] J.F. Steffe, *Rheological Methods in Food Process Engineering*, Freeman Press, Esat Lansing, 1996.

- [8] V.A. Hackley, Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems, NIST S.P. 946, 2001.
- [9] H. Li, J. Zhang, Fuel. **82** (2003) 1387.
- [10] N. Aske, Ph. D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2002.
- [11] K.H. Altgelt, O.L. Harle, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **14** (4) (1975) 240.
- [12] C. Pierre, L. Barré, A Pina, M. Moan, Oil & Gas Science and Technology **59** (5) (2004) 489.

SUMMARY

EFFECT OF SOLID PARAFFINS ON CRUDE OIL RHEOLOGY

(Scientific paper)

Radmila M. Šećerov Sokolović, Zoran V. Bjelović, Srđan S. Sokolović
Faculty of Technology, Novi Sad

Effect of solid paraffin on crude oil rheology was investigated. The experiments were carried out on model-crude oil at constant temperature 30°C. Medical paraffin melting point of 61°C different concentration was dissolved in kerosene fraction. Concentration range of paraffin was from 1 to 32% weight. Shear stress strongly depends on parafins content only over high shear rate. Shear stress increases exponentially with increasing paraffin concentration for high shear rate. This dependence does not existed for real crude oil investigated in this paper.

Key words: Crude oil rheology • Solid paraffin • Suspension rheology •

Кljučne reči: Reologija nafte • Čvrsti parafini • Reologija suspenzije •