

УДК 534.26; 542.34

МЕДЛЕННАЯ КИНЕТИКА ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ НЕФТИ ПРИ НИЗКОЧАСТОТНЫХ СДВИГОВЫХ КОЛЕБАНИЯХ

© 2012 г. М. А. Миронов, И. А. Шеломихина*, О. М. Зозуля**, И. Б. Есипов*

Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева

* Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

** Технологическая компания Шлюмберже

Тел.: (499) 723-62-11; Факс: (499) 126-84-11

E-mail: igor.esipov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.11 г.

Приведены результаты экспериментов по наблюдению медленной эволюции модулей вязкоупругости тяжелой нефти. Измерения выполнялись непрерывно в течение 72 часов на частотах 0.5; 5 и 50 Гц при разных температурах. Основываясь на больцмановском статистическом подходе к нахождению скорости перехода в равновесное состояние, получено модельное дифференциальное уравнение, описывающее медленную кинетику изменения внутренних параметров среды. Показано, что в отличие от принятой экспоненциальной временной зависимости, медленная кинетика приводит к логарифмической временной зависимости затухания возмущения.

Ключевые слова: сложные среды, вязкоупругость, медленная кинетика.

Известно, что сложные структуры, например гранулированные среды или вязкоупругие жидкости, проявляют свойство аномально медленного перехода к состоянию равновесия. Если характеризовать внутреннее состояние среды некоторым параметром ξ (параметр порядка, дефектность и т.п.), то обычно предполагается, что при начальном отклонении от состояния равновесия ξ_∞ на величину $\Delta\xi$ параметр порядка возвращается к своему равновесному значению по экспоненциальному закону $\xi(t) = \xi_\infty + \Delta\xi \exp(-t/\tau)$. Здесь τ — время релаксации — еще один внутренний параметр, описывающий среду. На основе этого подхода строится известная теория релаксационного поглощения звука (см., напр., [1], с. 435). В сложных средах при больших временах наблюдения вместо экспоненциального закона может реализовываться совершенно другая зависимость: $\xi(t) \sim \lg(t)$. В частности, в [2] наблюдалось такое изменение модуля Юнга в образцах горных пород при естественной релаксации дефектов. Аналогичная зависимость вязкости от времени наблюдалась в акустических экспериментах с буровым раствором в работах [3, 4]. В [5] исследована мед-

ленная эволюция прохождения звука через гранулированную среду.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования зависимости вязкоупругих модулей сдвига от времени для образцов тяжелой нефти при известном компонентном составе тестируемых образцов. Вязкоупругие модули определялись методом ротационной реометрии в режиме сдвиговых гармонических деформаций малой амплитуды. Предложено модельное теоретическое описание аномально медленного изменения параметров исследуемой среды во времени.

В качестве объектов исследования были взяты образцы нефти, обозначенные как № 1 и № 2. Компонентный состав этих нефтей (табл. 1) был определен по технологии SARA.

Эта технология основана на разделении дегазированной нефти на насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены (saturates, aromatics, resins, asphaltenes — SARA) по их растворимости и полярности.

В упругих средах напряжение сдвига σ пропорционально сдвиговой деформации ε . В вязких

Таблица 1. Компонентный состав тестируемых образцов

Образец	Алканы, циклоалканы, %	Ароматические компоненты, %	Смолы, % С	Асфальтены, % А	С/А
№ 1	22.50	23.60	44.8	9.98	4.49
№ 2	41.6	26.0	19.50	13.13	1.49

жидкостях величина σ будет пропорциональной скорости сдвиговой деформации $\dot{\varepsilon}$.

Пусть деформация изменяется по гармоническому закону $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(i\omega t)$, где ε_0 — амплитуда гармонических колебаний деформации и ω — частота осцилляций. Объединяя вклады упругой и вязкой составляющих, запишем уравнение состояния для вязкоупругой среды при осциллирующих деформациях в виде:

$$\sigma(t) = G'\varepsilon + \mu\dot{\varepsilon} = (G' + i\omega\mu)\varepsilon = (G' + iG'')\varepsilon, \quad (1)$$

где G' — модуль упругости, характеризует упругую часть модуля сдвига, а $G'' = \omega\mu$ — модуль потерь. Он определяет вязкую часть модуля сдвига. Вместе они составляют комплексный модуль упругости при сдвиге.

Измерения вязкоупругих модулей G' и G'' проводились на ротационном реометре Anton Paar Physica MCR 501 с использованием системы типа "конус—плоскость". Угол между образующей конуса и плоскостью измерений составлял 2° , диаметр конуса — 25 мм. Сущность ротационной вискозиметрии состоит в установлении связи между крутящим моментом и углом вращения одной из измерительных поверхностей. Затем система обработки данных прибора пересчитывает полученные значения крутящего момента и угла вращения в измеряемые значения вязкоупругих модулей сдвига G' , G'' .

Система, состоящая из осциллирующего конуса и плоскости, обеспечивает постоянство деформации исследуемого образца по всему объему. В самом деле, величина смещения среды растет пропорционально расстоянию от оси вращения конуса и толщина слоя деформируемой жидкости возрастает таким же образом.

Установка была обеспечена системой термостабилизации, которая позволяла поддерживать температуру с точностью до 0.01°C . Измерения проводились на образцах тяжелой нефти:

№ 1 при температуре $+18^\circ\text{C}$;

№ 2 при температурах -10 , -7 , -3 , $+4^\circ\text{C}$. Температура застывания этой нефти равна приблизительно -30°C .

Для образца нефти № 1 была выбрана температура измерения $+18^\circ\text{C}$, так как именно при такой температуре начальное значение модуля потерь данного образца совпадало с начальным значением модуля потерь образца нефти № 2, полученным при температуре -7°C и частоте, равной 0.5 Гц. Таким образом, можно сравнить изменения во времени модуля потерь в зависимости от компонентного состава образцов.

Перед заполнением измерительного объема реометра нефть разогревалась до 60°C в течение 15 мин. После помещения образца в измерительную систему осуществлялось его охлаждение до температуры измерения со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Затем выполнялось интенсивное перемешивание исследуемого образца вращающимися поверхностями реометра со скоростью деформации 100 с^{-1} в течение 1.5 мин для разрушения всех межмолекулярных связей.

При исследовании временной зависимости вязкоупругих свойств тяжелой нефти для каждой температуры измерения проводились в течение 72 часов (1728 минут) с примерно экспоненциально увеличивающимися интервалами времени между измерениями. Каждая точка на графике получалась при измерении вязкоупругих модулей G' , G'' в течение 10 с в режиме угловых осцилляций с амплитудой 3 мрад, и частотами 0.5; 5 и 50 Гц. Эти параметры осцилляций были выбраны таким образом, чтобы минимизировать возмущения, вносимые измерительным прибором. Каждый цикл измерений при фиксированной температуре содержит измерения модулей G' , G'' в 18-ти моментах времени на трех частотах. Количество отсчетов связано с возможностями системы программирования прибора.

Благодаря использованию системы конус—плоскость все элементы среды в процессе измерений испытывали одинаковые деформации, равные 0.086. Предполагается, что деформации с такой амплитудой не вызывают изменений в структуре среды во время измерений, в частности, не влияют на текущие значения измеряемых параметров G' , G'' . При этом отношение длины вязкоупругой волны к ширине зазора на всех частотах существенно превышает 1, что обеспечивает условие однородности деформации жидкости поперек зазора при всех режимах измерений.

На рис. 1—4 представлены все результаты измерений. По оси абсцисс отложено, в логарифмическом масштабе, время в минутах. По оси ординат — упругие модули в линейном масштабе. На графиках R^2 — оценка статистической достоверности логарифмической аппроксимации результатов экспериментального наблюдения.

Все зависимости показывают существенный рост модуля сдвига за время наблюдения для образца нефти № 2, как вещественной, так и мнимой частей. Представленные в логарифмическом масштабе, все графики имеют выраженный линейный рост модулей сдвига. Это означает, что модуль сдвига исследуемой среды зависит от времени по закону $G(t) \sim \lg(t)$. Эта зависимость прослеживается вплоть до максимального времени наблюдения, не проявляя тенденции к насыщению. Возможно, что если бы эксперимент был продолжен, логарифмическая зависимость прослеживалась бы и далее. Отметим, что при понижении температуры вещественная и мнимая части модуля заметно — в несколько раз — растут. При этом мнимая (диссипативная) часть модуля больше действительной при всех температурах и частотах.

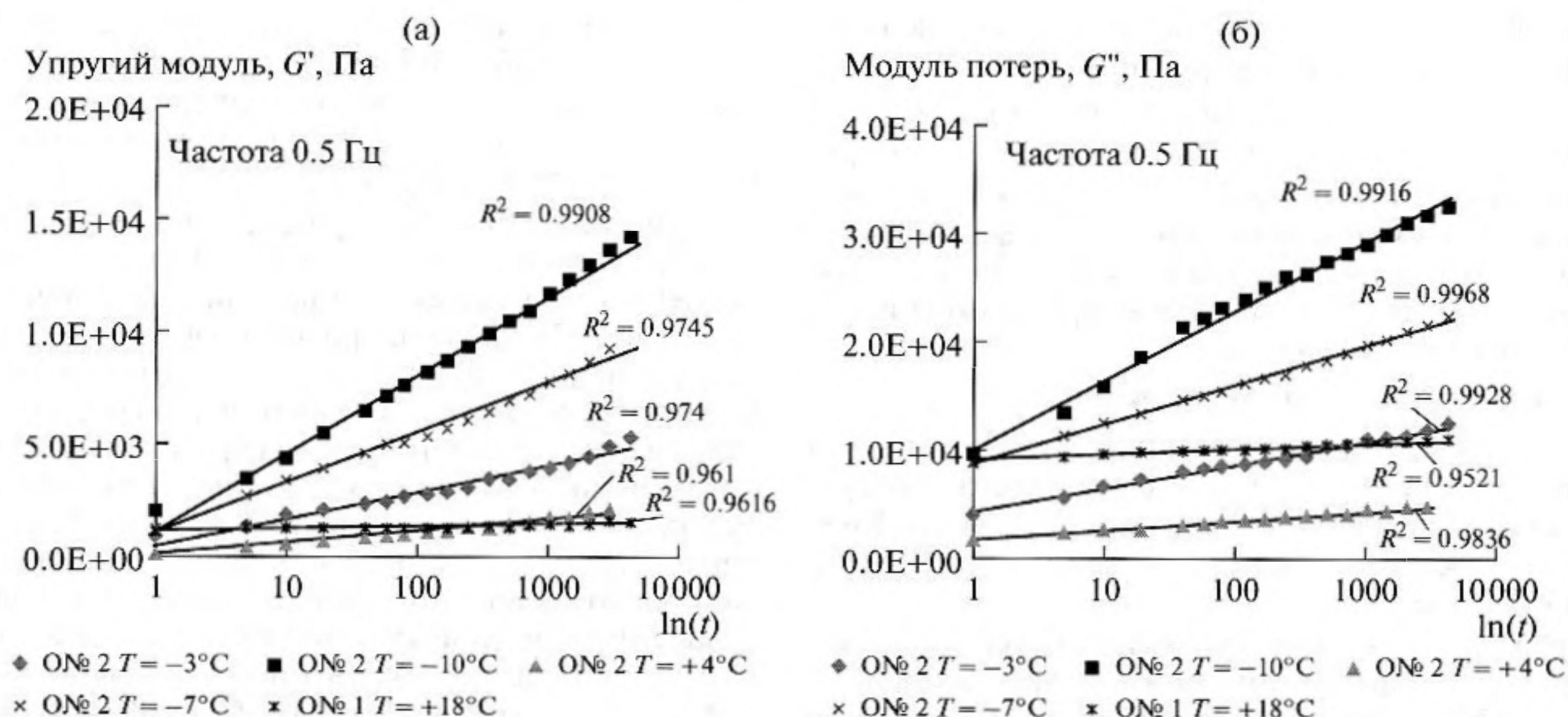


Рис. 1. Зависимости модуля сдвига от времени для образца № 1 (ОН# 1) при температуре +18° и для образца № 2 (ОН# 2) при температурах: +4, -3, -7, -10°C. Частота 0.5 Гц. (а) – вещественная часть модуля сдвига; (б) – мнимая часть.

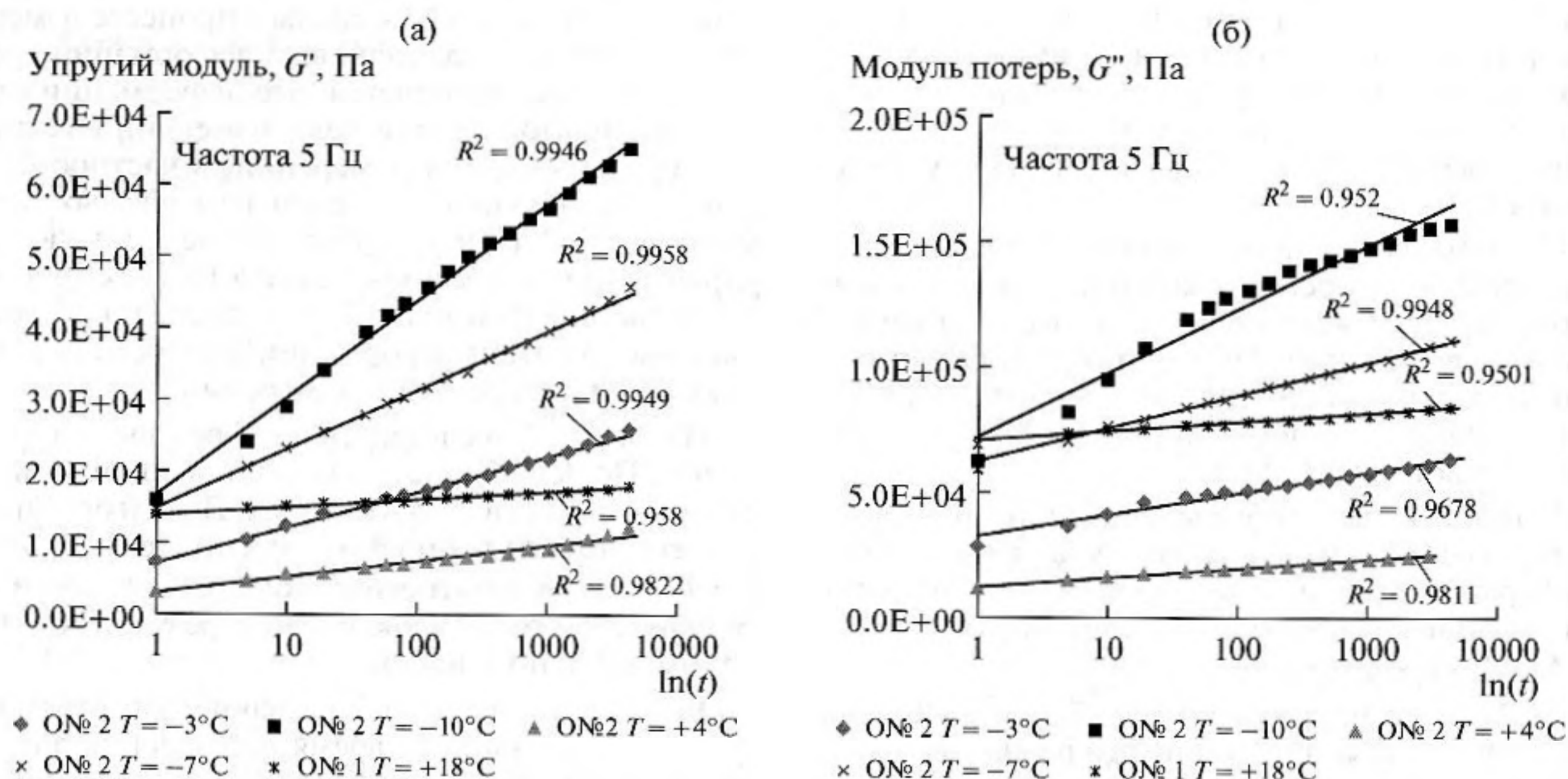


Рис. 2. Зависимости модуля сдвига от времени для образца № 1 (ОН# 1) при температуре +18° и для образца № 2 (ОН# 2) при температурах: +4, -3, -7, -10°C. Частота 5 Гц. (а) – вещественная часть модуля сдвига; (б) – мнимая часть.

Это означает, что исследуемая среда проявляет в этих условиях в большей степени свойства жидкости, нежели упругого тела. На рис. 4 отдельно показаны результаты измерений для нефти № 1 при +18°C и нефти № 2 при -7°C. При одинаковых начальных значениях G'' скорость эволюции вязкоупругих модулей нефти № 2 оказывается значительно выше, чем нефти № 1.

В работах [6–10] было установлено, что аномалии вязкости (зависимость эффективной вязко-

сти нефти от напряжения сдвига или градиента скорости) наблюдаются из-за присутствия в нефти кристалликов высокомолекулярных парафиновых углеводородов или мицелл асфальтенов. Аномалии вязкости усиливаются с увеличением концентрации твердой фазы в нефти. Таким образом, рост модуля упругости и модуля потерь в течение времени можно объяснить ассоциацией молекул асфальтенов и выпадением парафинов. Следует отметить, что наличие внутренней струк-

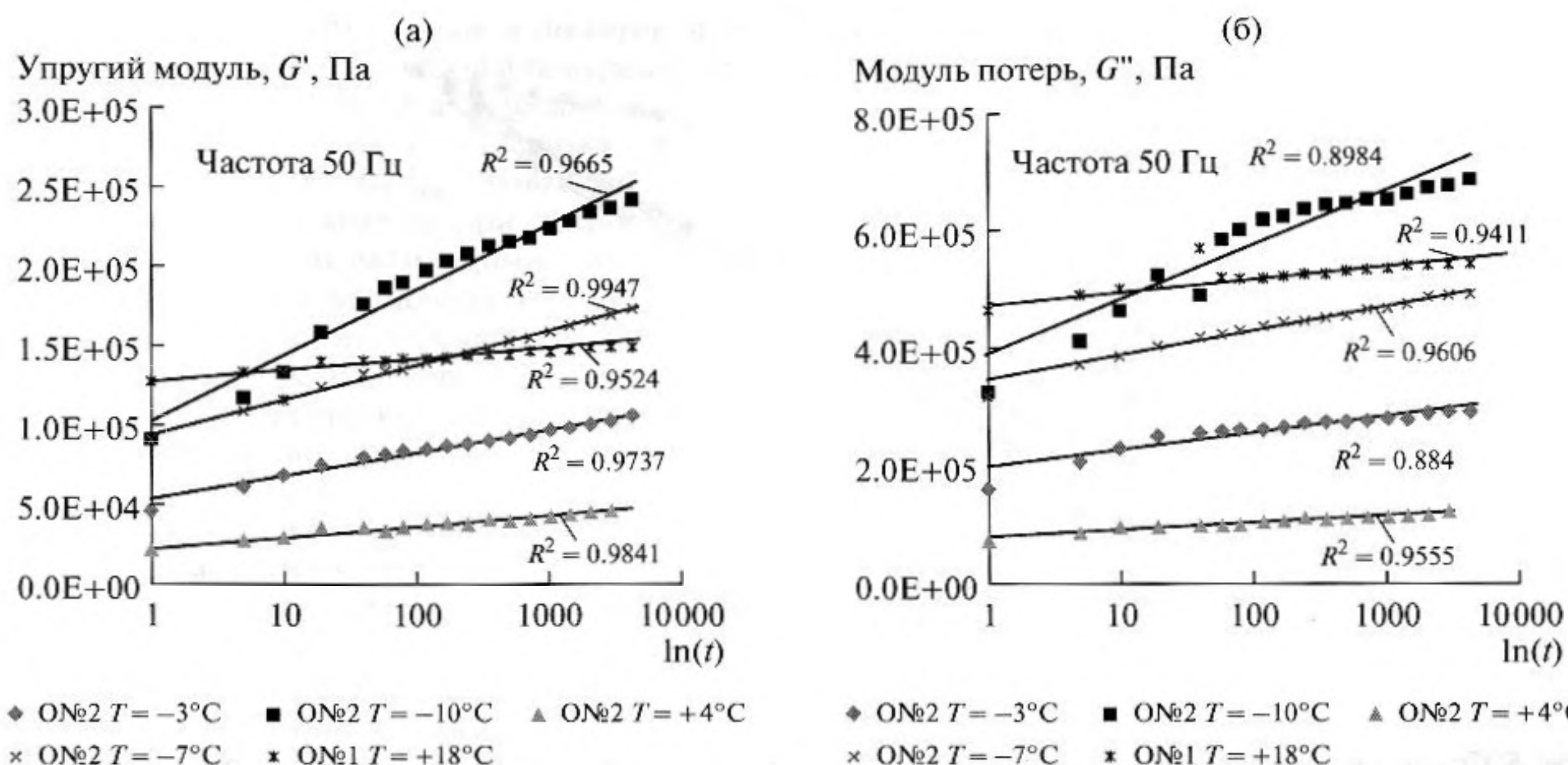


Рис. 3. Зависимости модуля сдвига от времени для образца № 1 (ON№ 1) при температуре $+18^\circ\text{C}$ и для образца № 2 (ON№ 2) при температурах: $+4$, -3 , -7 , -10°C . Частота 50 Гц. (а) – вещественная часть модуля сдвига; (б) – мнимая часть.

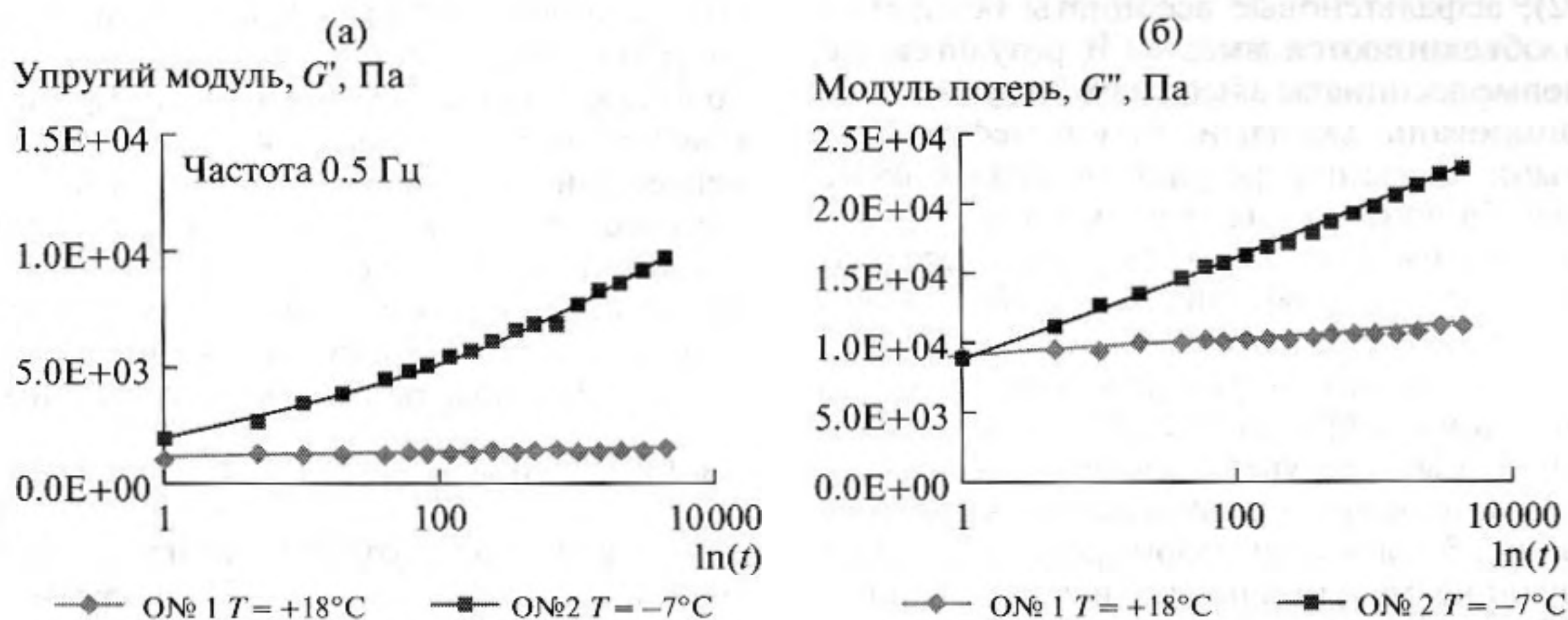


Рис. 4. Зависимости модуля сдвига от времени для образца № 1 (ON№ 1) при температуре $+18^\circ\text{C}$ и для образца № 2 (ON№ 2) при температуре -7°C . Частота 0.5 Гц. (а) – вещественная часть модуля сдвига; (б) – мнимая часть.

туры – упорядоченных микрообластей – можно предполагать и в чистых жидкостях. На это, в частности, указывают и результаты работ [11, 12], где исследована упругость органических жидкостей и бурового раствора.

Остановимся подробнее на влиянии содержания смол и асфальтенов на вязкоупругие свойства нефтей. Как известно, смолы увеличивают стабильность асфальтенов в нефтях [8]. Они влияют на агрегацию асфальтенов [9, 10]. Предполагается, что смолы образуют пространственный стабилизирующий слой вокруг асфальтеновых ассоциатов, который предотвращает их флокуляцию (сли-

пание). Таким образом, в нефтях асфальтеновые ассоциаты имеют оболочку из смол.

Обратим внимание на компонентный состав тестируемых образцов (табл. 1) и на полученные в ходе экспериментов временные зависимости вязкоупругих модулей (рис. 5) образца нефти № 2 при температуре -7°C и образца нефти № 1 при температуре $+18^\circ\text{C}$ при частоте 0.5 Гц.

Отношение концентрации смол и асфальтенов (С/А) у № 1 в три раза выше по сравнению с № 2 (табл. 1). Это косвенно указывает на то, что нефть № 1 является более стабильной, чем № 2, так как в нефти № 1 асфальтены экранированы смолами

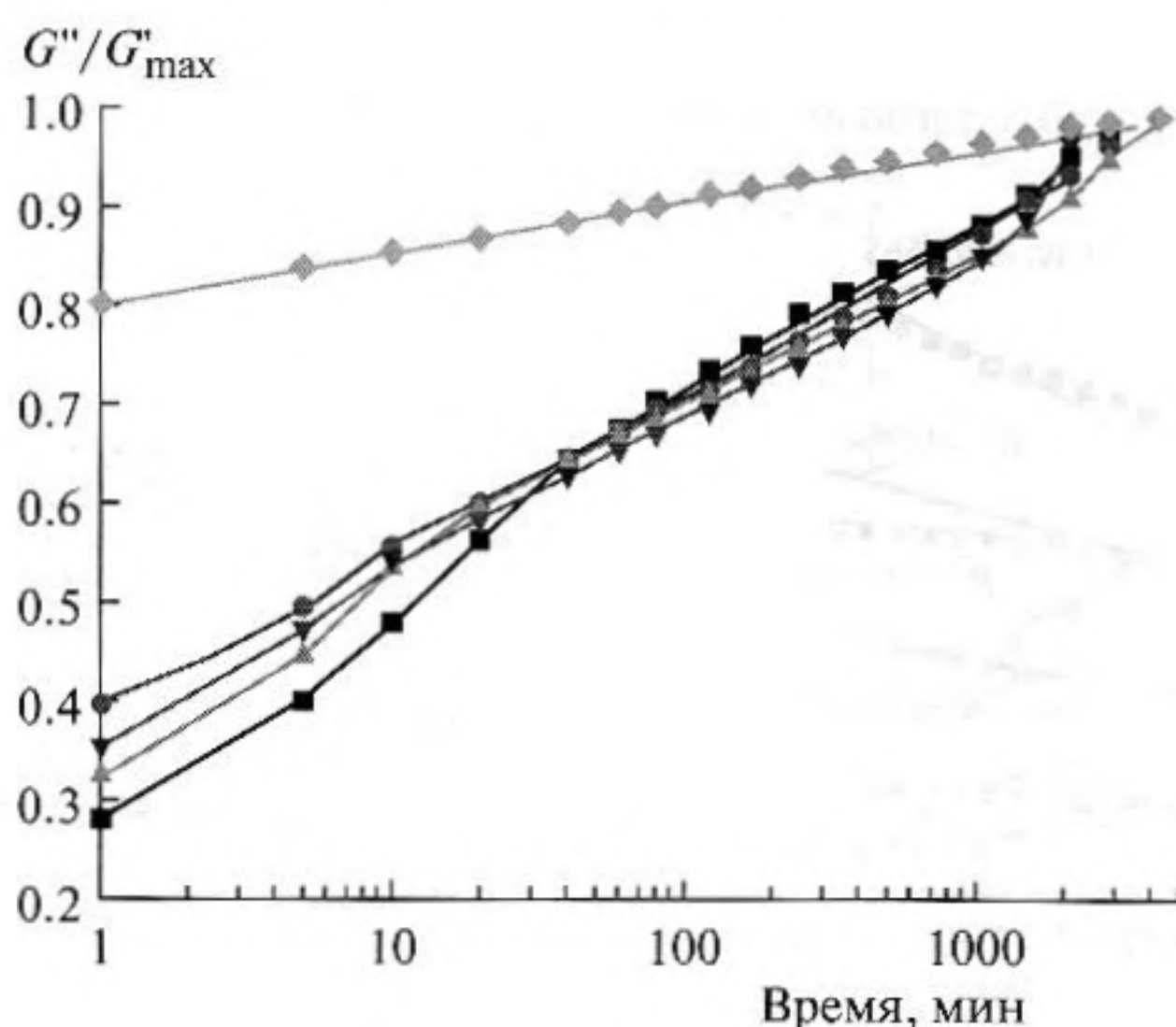


Рис. 5. Сравнение зависимостей нормированных модулей потерь от времени при разных температурах, частота 0.5 Гц. ■ -10°C ; ● -7°C ; ▲ -3°C ; ▼ $+4^{\circ}\text{C}$; ◆ $+18^{\circ}\text{C}$ (нефть № 1).

лучше по сравнению с нефтью № 2 и вероятность флокуляции асфальтенов в № 1 ниже. Таким образом, когда в нефти наблюдается дефицит смол (нефть 2), асфальтеновые ассоциаты беспрепятственно объединяются вместе. В результате асфальтеновые ассоциаты в нефти № 2 крупнее и хуже экранированы смолами, чем в нефти № 1. Этим можно объяснить результаты наших экспериментов. На полученных графиках (рис. 4) угол наклона зависимостей вязкоупругих модулей от логарифма времени у образца нефти № 2 гораздо больше, чем у образца нефти № 1. Это объясняется более стабильной структурой образца нефти № 1, в отличие от образца № 2, вязкость которого значительно быстрее увеличивается во времени именно из-за образования асфальтеновых ассоциатов. На рис. 5 приведены нормированные на соответствующие максимальные значения зависимости G'' от времени для частоты 0.5 Гц при разных температурах. Видно, что для нефти № 2 при всех температурах эти зависимости мало отличаются друг от друга. Аналогичные характеристики нефти № 1 отличаются существенно меньшим наклоном.

Физически замедление скорости релаксации вызвано тем, что структурные изменения в сложных средах (в тяжелых нефтях — увеличение размеров ассоциатов, в гелях — рост количества связей, в спиновых стеклах — увеличение радиуса корреляции и т.п.) делают среду со временем все менее подвижной. Уменьшение подвижности уменьшает скорость образования новых связей. В литературе к такого рода процессам применяется термин **медленная динамика** (см., напр., [2]); учитывая, что релаксация — это процесс, относящийся к области кинетики внутренней структуры ве-

щества, предпочтительным представляется термин **медленная кинетика** [4]. Макроскопически медленную кинетику можно описывать уравнением, в котором само время релаксации τ зависит от внутреннего параметра, увеличиваясь по мере его приближения к своему равновесному значению. В качестве примера аналитического исследования медленной кинетики можно привести работу [13], где рассмотрено медленное уплотнение гранулированной среды при ее импульсном возбуждении. Там постулируется пуассоновское распределение объемов пустот в гранулированной среде, откуда получается дифференциальное уравнение для эволюции плотности среды ψ :

$$\frac{d\psi}{dn} = k \exp\left(\frac{-\psi_m^2}{\psi_m - \psi}\right),$$

ψ_m — предельная плотность (при плотнейшей упаковке), n — число импульсов (дискретный аналог времени). Эта формула показывает, что при приближении плотности к предельной скорость эволюции стремится к нулю, причем благодаря экспоненциальной зависимости в правой части замедление оказывается значительно более сильным, чем в привычной релаксационной теории. Интегрирование этого уравнения дает логарифмический закон приближения плотности к

$$\text{предельному значению } \psi_m - \psi = \frac{\psi_m^2}{\ln(n) + \ln(n_0)}, n_0 - \text{некоторое начальное значение времени.}$$

Здесь мы предлагаем другое модельное дифференциальное уравнение и его точное решение, позволяющие аналитически описать весь путь перехода системы от сильно неравновесного состояния к равновесному. Следуя работе [2], допустим, что состояние среды можно описать некоторым

внутренним параметром ξ . Введем понятие энергии активации $U(\xi)$, достаточной для перевода системы в новое состояние. Эта энергия зависит от внутреннего параметра ξ , T — средняя энергия, доступная элементу среды, ξ_{eq} — равновесное значение внутреннего параметра при данной температуре, $U(\xi_{\text{eq}})$ — энергия активации в равновесном состоянии. Эти понятия позволяют предложить бальцмановский статистический подход к нахождению скорости перехода первоначально неравновесной системы в равновесное состояние. Скорость перехода пропорциональна экспоненте, в показателе которой стоит отношение энергии активации к средней энергии, доступной элементу среды. При статистическом подходе внутренний параметр системы распределен с определенной вероятностью по всем своим значениям. После усреднения можно получить, что текущее среднее значение внутреннего параметра уменьшается за счет ухода в равновесное значение со скоростью, пропорциональной $\exp(-U(\xi)/T)$ и увеличивается за счет прихода из равновесного состояния со скоростью, пропорциональной $\exp(-U(\xi_{\text{eq}})/T)$. Коэффициенты пропорциональности — предэкспоненциальные множители — могут зависеть и от T , и от энергии активации. Однако, как это видно из рис. 5, это — слабые зависимости и на этом этапе ими можно пренебречь. В результате получается дифференциальное уравнение, описывающее эволюцию параметра ξ :

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau} [\exp(-U(\xi)/T) - \exp(-U(\xi_{\text{eq}})/T)]. \quad (2)$$

Характерное время τ — предэкспоненциальный множитель, общий для обеих экспонент. Естественно предположить, что энергия активации — монотонная функция внутреннего параметра, увеличивающаяся с его ростом. Физически это означает, что, например, для нефти, с увеличением размера частиц требуется большая энергия для дальнейшей эволюции системы. То есть процесс укрупнения частиц становится все более затрудненным. Предположим, что энергия активации — линейная функция внутреннего параметра: $U(\xi) = K\xi$. В этом случае получаем аналитическое решение уравнения (2). Хотя понятно, что численное интегрирование этого уравнения возможно и для более сложных функций $U(\xi)$.

В экспериментальных исследованиях регистрируются такие параметры среды, как вязкость, упругость. Поэтому в качестве внутреннего параметра, или энергии активации, можно использовать непосредственно коэффициенты вязкости или упругости. Для определенности будем рассматривать изменение вязкости жидкости μ . Предположим, что энергия активации пропорциональна вязкости (чем больше вязкость, тем большая энергия требуется для изменения внутренней

Таблица 2

	Нефть № 1				Нефть № 2
	-10	-7	-3	+4	+18
Температура, °C	-10	-7	-3	+4	+18
T/K, Па с	2680	1670	940	425	270

структуры среды). Вместо уравнения (2) можно записать уравнение непосредственно для вязкости:

$$\dot{\mu} = -\frac{\mu_0}{\tau_0} [\exp(-K\mu/T) - \exp(-K\mu_{\text{eq}}/T)]. \quad (3)$$

μ_0 , τ_0 — характерные вязкость и время, соответствующие началу кинетического процесса, μ_{eq} — равновесное значение вязкости. При малых отклонениях вязкости от равновесного значения (3), т.е. при $\mu \rightarrow \mu_{\text{eq}}$, выражение (3) можно переписать в виде традиционного релаксационного уравнения:

$$\dot{\mu} = \frac{\mu_0}{\tau(\mu)} \frac{K(\mu - \mu_{\text{eq}})}{T}$$

со временем релаксации, зависящим от μ : $\tau(\mu) = \tau_0 \exp(K\mu/T)$. Заметим, что в химической кинетике уравнения типа (3) можно получить вполне регулярным образом, исходя из уравнений для сильно неравновесных процессов (см., напр., [14]).

Уравнение (3) имеет точное аналитическое решение [3, 4]:

$$\mu = \mu_{\text{eq}} + \frac{T}{K} \ln \left\{ 1 - \left(1 - \exp\left(-\frac{\mu_{\text{eq}} - \mu_1}{T/K}\right) \right) \times \exp\left(-\frac{\mu_0}{T/K} \frac{t}{\tau_0} \exp(-K\mu_{\text{eq}}/T)\right) \right\}. \quad (4)$$

Аргумент логарифма в этом выражении оказывается меньше 1, поэтому значения логарифма будут отрицательными и текущие значения вязкости будут меньше его равновесного значения. Формула (4) описывает эволюцию вязкости (или другого эквивалентного внутреннего параметра среды) из начального состояния в момент времени $t = 0$, в котором вязкость равна μ_0 , в конечное, равновесное состояние с $\mu = \mu_{\text{eq}}$. Для дальнейшего анализа перепишем (4) в более удобном, нормированном виде. Введем два характерных времени:

$$\tau_{\text{eq}} = \tau_0 \frac{T}{K\mu_0} \exp(K\mu_{\text{eq}}/T) \quad (5)$$

— характерное время полной эволюции — “длинное” время, и

$$\tau_1 = \tau_{\text{eq}} \left[\exp\left(\frac{K(\mu_{\text{eq}} - \mu_0)}{T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (6)$$

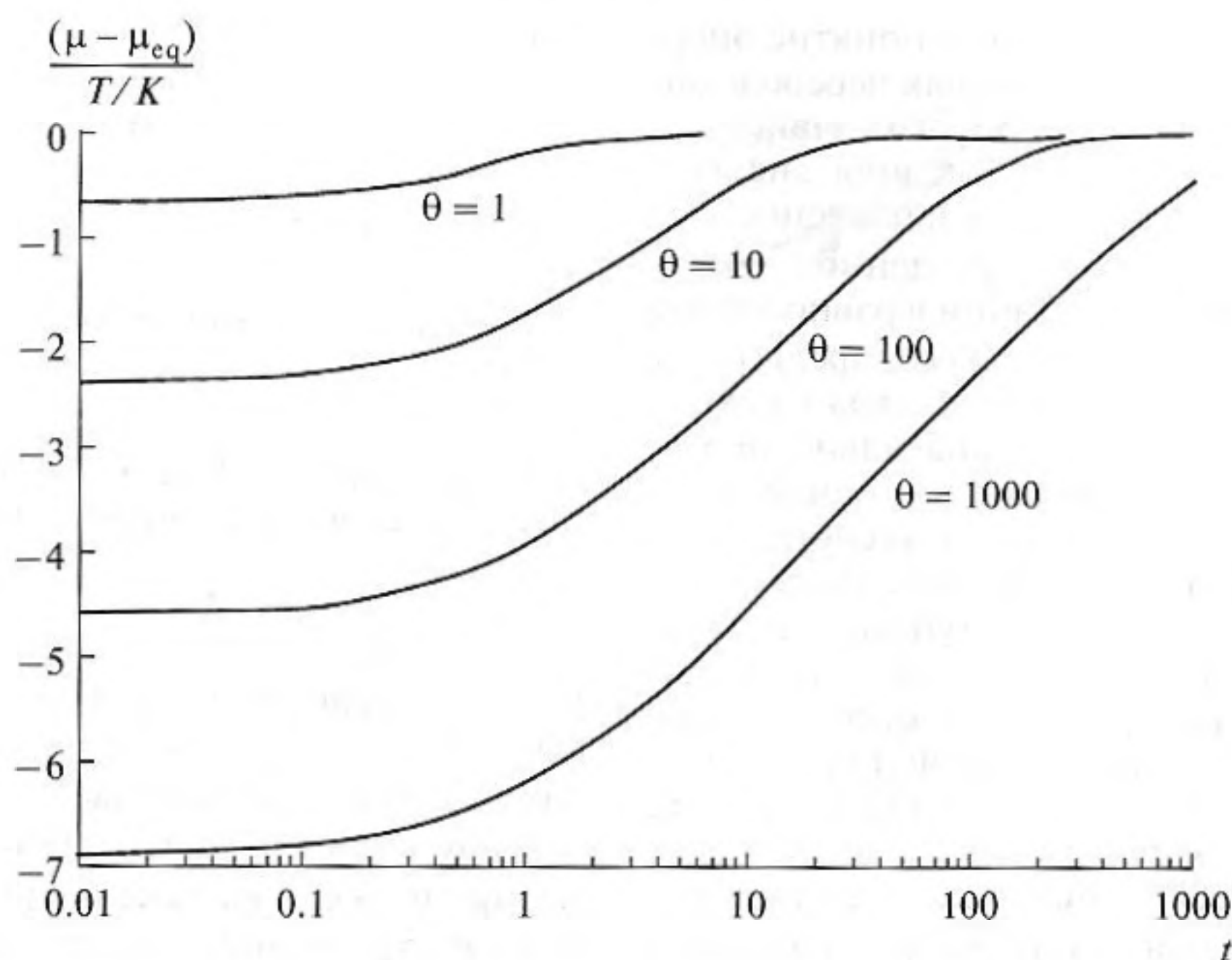


Рис. 6. Модельная зависимость нормированной вязкости от нормированного времени, построенная по формуле (8) для разных значений θ .

— характерное время начальной эволюции — “короткое” время. Отношение “длинного” времени к “короткому” τ_{eq}/τ_1 обозначим через θ :

$$\theta = \tau_{\text{eq}}/\tau_0. \quad (7)$$

Через это отношение можно выразить разницу конечной и начальной вязкостей: $\frac{K(\mu_{\text{eq}} - \mu_0)}{T} = 1 + \ln \theta$. Используя эти обозначения в формуле (4) и введя безразмерное время, нормированное на “короткое” характерное время $t \Rightarrow \frac{t}{\tau_1}$, перепишем (4) в виде:

$$\frac{K(\mu - \mu_{\text{eq}})}{T} = \ln \left[1 - \frac{\theta}{1 + \theta} \exp(-t/\theta) \right]. \quad (8)$$

Рассмотрим подробно полученную аналитическую зависимость (8). При достаточно малых t : $t \ll \theta$ заменив экспоненциальную зависимость от времени на линейную $\exp(-t/\theta) \approx 1 - t/\theta$, получим:

$$\begin{aligned} \frac{\mu - \mu_{\text{eq}}}{T/K} &\approx \ln \left[1 - \frac{\theta}{1 + \theta} (1 - t/\theta) \right] = \\ &= -\ln(1 + \theta) + \ln(1 + t). \end{aligned}$$

Далее выделим два интервала: 1) $t \ll 1$ и 2) $1 \ll t \ll \theta$. В первом интервале получаем линейную зависимость вязкости от времени:

$$\frac{\mu - \mu_{\text{eq}}}{T/K} \approx -\ln(1 + \theta) + t \quad (t \ll 1). \quad (9)$$

В этом случае оказывается, что $\mu \approx t$.

Во втором интервале получаем логарифмическую зависимость от времени:

$$\frac{\mu - \mu_{\text{eq}}}{T/K} \approx -\ln(1 + \theta) + \ln t \quad (1 \ll t \ll \theta). \quad (10)$$

Наконец, при больших временах, $t \gg \theta$, второе слагаемое под логарифмом в (8) мало по сравнению с единицей, так что в этом предельном случае получается традиционный экспоненциальный закон приближения к равновесному значению:

$$\frac{\mu - \mu_{\text{eq}}}{T/K} = -\frac{\theta}{1 + \theta} \exp(-t/\theta) \quad (t \gg \theta). \quad (11)$$

Таким образом, при переходе из одного состояния равновесия к другому для вязкости (или любого другого внутреннего параметра) можно выделить три стадии изменения. В начальной стадии, на временах $t \ll 1$, вязкость, согласно рассмотренной модели, изменяется линейно со временем — формула (9). Далее, в интервале времени $1 \ll t \ll \theta$, вязкость изменяется по логарифмическому закону (10). Наконец, при $t \gg \theta$, на завершающей стадии эволюции, вязкость экспоненциально приближается к своему равновесному значению (11). Такое разделение возможно только при условии $\theta \gg 1$, если “длинное” время (5) много больше “короткого” времени (6). Последнее условие выполняется при $\exp(K(\mu_{\text{eq}} - \mu_1)/T) \gg 1$, т.е. при

$$K(\mu_{\text{eq}} - \mu_1)/T > 1. \quad (12)$$

Различие начальной и конечной вязкостей должно быть значительным. Если же условие (12) не выполняется, то интервал логарифмической

зависимости вязкости от времени отсутствует. На рис. 6 приведены зависимости вязкости от времени, построенные по формуле (8) при различных значениях θ : $\theta = 1; 10; 100; 1000$. Ось времени имеет логарифмический масштаб. Видно, что прямолинейные участки на кривых, соответствующие логарифмической зависимости от времени, увеличиваются при увеличении θ .

Рассмотрим, с точки зрения предложенного модельного описания, приведенные выше результаты экспериментов с тяжелой нефтью. Прежде всего, следует констатировать, что все приведенные на рисунках 1–5 зависимости относятся к временной области $t \ll \theta$. Среда за время экспериментов остается далекой от состояния равновесия. Этот вывод можно сделать и относительно сред в экспериментах работ [2–4]. Далее, логарифмическая зависимость прослеживается и на начальных участках экспериментальных кривых. Следовательно, “короткое” время (7) для исследуемых нефтей меньше (возможно, сравнимо) с длительностью первого интервала измерения — 1 минута. В результате остается только логарифмический участок, описываемый формулой (10). По наклону логарифмической зависимости определяется параметр среды T/K . В таблице даны значения этого параметра для величины G'' (измерения на частоте 0.5 Гц) при разных температурах. Первые 4 значения температуры относятся к нефти № 2, последнее — к нефти № 1.

При повышении температуры логарифмический наклон монотонно уменьшается. Качественно это можно объяснить, если предположить, что в начальном состоянии нефть имеет примерно одинаковую, однородную структуру. Конечное, равновесное состояние зависит от температуры, при которой поддерживается среда в процессе эксперимента. Чем ниже температура, тем более структурировано равновесное состояние нефти и тем дальше от состояния равновесия находится среда в начальный момент времени. Чем дальше от состояния равновесия в начальный момент времени находится среда, тем быстрее она меняет свое состояние, по крайней мере, на логарифмической стадии.

В заключение перечислим основные результаты этой работы.

Обнаружено, что реологические характеристики нефти медленно эволюционируют во времени, вязкоупругие модули изменяются во времени приблизительно по логарифмическому закону. Ранее подобная закономерность наблюдалась для процессов восстановления поврежденных твердых среды, сыпучих сред. За время нашего наблюдения изменение модулей упругости тяжелой нефти составляет десятки и сотни процентов и зависит от температуры и частоты колебаний.

Предложено модельное дифференциальное уравнение, описывающее медленную кинетику

изменения внутренних параметров среды. В соответствии с этой моделью весь процесс эволюции от начального неравновесного состояния к конечному состоянию равновесия можно разделить на три стадии, по типу функциональной зависимости от времени: линейная, логарифмическая, экспоненциальная. Такое разделение возможно, если отличие начального, неравновесного значения внутреннего параметра от конечного равновесного достаточно велико.

Сопоставление результатов экспериментов с предложенной моделью показало, что за время проведения каждого эксперимента (72 часа) среда находилась на логарифмической стадии эволюции и не достигала равновесного состояния. Следует заметить, что конечное равновесное состояние вещества в нашей модели недостаточно определено. В качестве такого состояния можно взять состояние долго покоившейся нефти. Однако можно допустить, что это состояние будет также эволюционировать. Поэтому режим экспоненциального приближения к равновесному состоянию экспериментально может и не наблюдаться.

Для более полного количественного описания и предсказания результатов экспериментов необходимо развитие модели в направлении учета частотных зависимостей модулей упругости. Необходимо развитие адекватной физической количественной модели структуры сильновязких нефтей с учетом уже полученных экспериментальных зависимостей.

Заметим, что представленные здесь результаты медленной эволюции реологического состояния вязкоупругой среды экспериментально можно наблюдать преимущественно неконтактными методами, например акустическими, предполагающими малую деформацию или малые возмущения исследуемого вещества. В наших опытах деформация среды составляла величину $0.086 \ll 1$. Применение методов с меньшей величиной возмущения среды позволит повысить диапазон исследуемых параметров и точность измерений.

Проект выполнен при частичной поддержке РФФИ (проекты №№ 11-02-01060-а и 11-00958-а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
2. TenCate J.A., Smith E., Guyer R.A. Universal slow dynamics in granular solids // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 5. P. 1020–1023.
3. Pyatakov P.A., Mironov M.A. Tuning-fork investigation of shear stresses nonlinearity in thixotropic media // Proceedings ISNA. 2002. V. 2. P. 815–819.
4. Миронов М.А., Пятаков П.А. Медленная кинетика сильно неравновесных процессов / Труды 15 сессии РАО. М.: ГЕОС, 2004. Т. 1. С. 283–286.

5. Баженова Е.Д., Вильман А.Н., Есипов И.Б. Флуктуации акустического поля в гранулированной среде // Акуст. журн. 2005. Т. 51. Приложение. С. 46–52.
6. Девликамов В.В. О структурной вязкости нефти // “Известия вузов”, серия “Нефть и газ”. 1967. № 11. С. 97–99.
7. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М. Исследование аномалии вязкости пластовых нефтей месторождений Башкирии // “Известия вузов”, серия “Нефть и газ”. 1972. № 8. С. 41–44.
8. Lian H.J., Lin J.R., Yen T.F., Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra // Fuel. 1994, V. 73. P. 423–428.
9. Hammami A., Ferworn K.A., Nighswander J.A., Overa S., Stange E. Asphaltenic crude oil characterization: an experimental investigation of the effect of resins on the stability of asphaltenes // Pet. Sci. Technol. 1998. V. 16. P. 227–249.
10. Carnahan N.F., Salager J.L., Antón R., Dávila A. Properties of resins extracted from boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in boscan and hamaca crude oils // Energy Fuels. 1999. V. 13. P. 309–314.
11. Бадмаев Б.Б., Дамдинов Б.Б. Исследование вязкоупругих свойств органических жидкостей акустическим методом // Акуст. журн. 2001. Т. 47. № 4. С. 487–489.
12. Бадмаев Б.Б., Дамдинов Б.Б., Сандитов Д.С. Низкочастотные сдвиговые параметры жидких вязкоупругих материалов // Акуст. журн. 2004. Т. 50. № 2. С. 156–160.
13. Boutreux T., de Gennes P.G. Compaction of granular mixtures: a free volume model // Physica A. 1997. V. 244. P. 59–67.
14. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.