

УДК 541.18.02

## ВЫСОКОПАРАФИНИСТАЯ НЕФТЬ КАК ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ ОБРАЗЦА НА КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЯ КЭССОНА

В. Н. Матвеевко, Е. А. Кирсанов, С. В. Ремизов

*(кафедра коллоидной химии)*

**Представлены результаты исследования течения высокопарафинистой нефти методом коаксиальных цилиндров. Последовательные опыты с увеличением и уменьшением скорости сдвига позволили получить серии кривых течения, характеризующие тиксотропные свойства нефти. Для интерпретации результатов использована модель течения Кэссона.**

Высокопарафинистая нефть является тиксотропной дисперсной системой. Это проявляется в гистерезисе кривых течения «напряжение сдвига – скорость сдвига»  $\tau(\dot{\gamma})$ , получаемых при увеличении скорости ( $\uparrow$ ) и при уменьшении скорости ( $\downarrow$ ), а также в уменьшении эффективной вязкости ( $\eta_{эф}$ ) при увеличении скорости сдвига. Кроме того, величина  $\eta_{эф}$  зависит от термической предыстории образца и от времени его экспозиции в состоянии покоя [1].

Зависимость эффективной вязкости от величины скорости сдвига считают отражением процесса разрушения структуры при увеличении  $\dot{\gamma}$  и восстановления структуры при уменьшении  $\dot{\gamma}$ . Гистерезисные явления обычно связывают с запаздыванием процессов восстановления структуры или недостаточным разрушением исходной структуры [2].

Тиксотропию можно определить как способность системы к понижению эффективной вязкости по мере увеличения напряжения сдвига (или скорости сдвига) и к возрастанию вязкости при снижении  $\tau$  или  $\dot{\gamma}$ . Кривые течения различны в опытах ( $\uparrow$ ) и ( $\downarrow$ ) и образуют петлю гистерезиса. Существует мнение, что петли появляются из-за того, что время пребывания системы при данной скорости ограничено и недостаточно для достижения равновесного состояния течения. Другой причиной может быть необратимое разрушение структуры, что легко проверить, многократно повторяя опыты ( $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\dots$ ). Поэтому основной причиной гистерезиса будем считать отклонение от равновесного состояния течения. Обычно предполагают, что сам факт отсутствия гистерезиса свидетельствует о достижении равновесного состояния течения как при увеличении ( $\uparrow$ ), так и при уменьшении скорости сдвига ( $\downarrow$ ). Гистерезисные явления наблюдаются при течении многих структурированных дисперсных систем, в том числе «аномальных» нефтей, типографских красок – суспензий пигментов в масле, водных суспензий бентонитовых глин. Было предложено оценивать тиксотропность пигментов в масле по величине площади гистерезисной петли [3]. Предполагается [4], что эффект гистерезиса при течении глинистых суспензий возникает в результате того, что размеры агрегатов в опыте ( $\uparrow$ ) выше, а в опыте ( $\downarrow$ ) ниже равновесных, так что равновесная кривая течения должна проходить между кривыми ( $\uparrow$ ) и ( $\downarrow$ ).

Таким образом, тиксотропные системы, состоящие из агрегатов частиц, могут находиться как в неравновесном, так и в равновесном состоянии течения. Поэтому точное определение равновесного состояния и меры отклонения от него являются основной проблемой в реологии тиксотропных дисперсных систем.

Основные модели течения структурированных дисперсий разработаны для равновесных условий течения, когда средний размер агрегата при данной скорости течения остается постоянным или изменяется крайне медленно.

Ядро модели течения – уравнение течения, являющееся либо выводом микрореологической модели, либо результатом феноменологического описания. Мы ограничимся рассмотрением псевдопластичных и вязко-пластичных систем с заметным динамическим предельным напряжением сдвига. Обычно для описания их реологического поведения используют уравнения:

Бингама	$\tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma}$
Гершеля–Балкли	$\tau = \tau_{HB} + k_{HB} \dot{\gamma}^n$
Кэссона	$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$
Шульмана	$\tau^{1/2} = \tau_{Sh}^{1/m} + \eta_{Sh}^{1/m} \dot{\gamma}^{1/m}$

В этих уравнениях переменными являются величины  $\dot{\gamma}$  и  $\tau$ . Известно множество микрореологических моделей для уравнения Бингама, в частности, Хантера и сотр. [5], Бирика [6], Тсеноглу [7]. Модель Кэссона [8] приводит к неправдоподобно большим размерам единиц течения. Модель Куэмады [9] применима только для смеси дублетов и одиночных частиц, подверженных броуновскому движению, и в предельном случае высоких скоростей приводит к уравнению Кэссона. Трехпараметрическая формула Гершеля–Балкли не имеет микрореологического обоснования и слишком легко аппроксимирует любые кривые течения, как верно подметил Ченг [10]. То же самое можно сказать о формуле Шульмана [11], расширяющей модель Кэссона. Степенной закон Оствальда достаточно хорошо описывает вязко-пластичные системы с малым предельным напряжением сдвига и удобен для представления данных в логарифмическом масштабе, поэтому

он часто используется для описания течения нефти и других тиксотропных систем, особенно в неравновесных условиях.

Ранее [1] показано, что высокопарафинистая нефть в широком интервале скоростей описывается уравнением Кэссона, а отклонения в области низких скоростей сдвига могут быть объяснены в рамках той же модели. При этом кривые течения определяли в многократно повторявшихся опытах, где скорость сдвига сначала ступенчато увеличивалась ( $\uparrow$ ), а затем ступенчато снижалась ( $\downarrow$ ). Время измерения при каждой скорости составляло 1 мин.

В представленной работе мы продолжаем исследование высокопарафинистой нефти методом последовательного определения кривых течения по схемам ( $\uparrow$ ) и ( $\downarrow$ ), оставаясь в рамках классической модели Кэссона, незначительно модифицированной для описания неравновесного состояния течения.

### Экспериментальные результаты

Измерения проводили при комнатной температуре с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2» с коаксиальными цилиндрами, при этом использовали образцы высокопарафинистой нефти (месторождение Харьяга), содержащей 23,5% парафина, 3,5% смол и 0,7% асфальтенов. Первоначально были проведены две серии экспериментов по нижеприведенным схемам.

#### С е р и я 1

Интенсивное перемешивание (40 мин при  $\dot{\gamma} = 1312 \text{ с}^{-1}$ )  $\rightarrow 1\uparrow \rightarrow 2\downarrow \rightarrow 3\uparrow \rightarrow 4\downarrow \rightarrow 5\uparrow \rightarrow 6\downarrow \rightarrow 7\uparrow \rightarrow 8\downarrow \rightarrow 9\uparrow \rightarrow 10\downarrow \rightarrow 11\uparrow \rightarrow 12\downarrow \rightarrow 13\uparrow \rightarrow 14\downarrow \rightarrow 15\uparrow \rightarrow 16\downarrow \rightarrow 17\uparrow \rightarrow 18\downarrow \rightarrow 19\uparrow$ .

#### С е р и я 2

Экспозиция в покое (24 ч)  $\rightarrow 1\uparrow \rightarrow 2\downarrow \rightarrow 3\uparrow \rightarrow 4\downarrow \rightarrow 5\uparrow \rightarrow 6\downarrow \rightarrow 7\uparrow \rightarrow 8\downarrow \rightarrow 9\uparrow \rightarrow 10\downarrow \rightarrow 11\uparrow \rightarrow 12\downarrow \rightarrow 13\uparrow \rightarrow 14\downarrow \rightarrow 15\uparrow \rightarrow 16\downarrow \rightarrow 17\uparrow \rightarrow 18\downarrow \rightarrow 19\uparrow \rightarrow 20\downarrow$ .

(Индексами  $\uparrow$  и  $\downarrow$  обозначены кривые, полученные, соответственно, при увеличении и уменьшении скорости сдвига).

Все экспериментальные кривые аппроксимировались уравнением Кэссона в диапазоне скоростей 145,8–1312  $\text{с}^{-1}$ .

Типичные кривые течения в «кэссоновских» координатах, представленные на рис. 1, а и 2, а имеют некоторые особенности.

В опытах с увеличением скорости ( $\uparrow$ ) экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Кэссона в диапазоне высоких скоростей сдвига при некоторых отклонениях в области низких скоростей (рис. 1, а, кривая 9( $\uparrow$ )). После длительной экспозиции образца в покое (рис. 2, а, кривая 1( $\uparrow$ )) происходит резкое увеличение значений  $\tau$  по сравнению с теоретическими кривыми («прямыми Кэссона»), но по мере увеличения числа опытов экспериментальные точки в этой области постепенно приближаются к прямой Кэссона (рис. 2, а, кривая 3( $\uparrow$ )).

В опытах с уменьшением скорости ( $\downarrow$ ) экспериментальные данные также хорошо описываются уравнением Кэссона в интервале высоких скоростей сдвига, при этом

всегда (независимо от числа опытов) имеет место превышение экспериментальных значений  $\tau$  над прямыми Кэссона в области низких скоростей сдвига (кривая 10 ( $\downarrow$ ) на рис. 1, а, кривая 2 ( $\downarrow$ ) на рис. 2, а).

Значения параметров уравнения Кэссона ( $\tau_c$  и  $\eta_c$ ) для серии последовательных опытов показаны на рис. 1, б, в, 2, б, в. Каждая точка соответствует одной кривой течения. По оси абсцисс отложены номера опытов (N).

Для каждой пары последовательных кривых ( $\uparrow$ ) и ( $\downarrow$ ) наблюдается антибатность изменений коэффициентов  $\tau_c$  и  $\eta_c$  (рис. 1, б, в, рис. 2, б, в), при этом имеет место условие:

$$\tau_c(\uparrow) > \tau_c(\downarrow) \text{ и } \eta_c(\uparrow) > \eta_c(\downarrow). \quad (2)$$

Необходимо отметить резкое увеличение предельного напряжения  $\tau_c\uparrow$  в опыте (1 $\uparrow$ ) второй серии и соответствующее уменьшение коэффициента вязкости ( $\eta_c\uparrow$ ). Это явление наблюдается после экспозиции образца в покое в течение 24 ч.

После проведения двух серий опытов с тем же образцом нефти была проведена третья серия опытов по нижеприведенной схеме.

#### С е р и я 3

Экспозиция в покое (19 ч)  $\rightarrow 1(\uparrow) \rightarrow 2(\uparrow) \rightarrow 3(\uparrow) \rightarrow 4(\uparrow) \rightarrow 5(\uparrow) \rightarrow 6(\uparrow) \rightarrow 7(\uparrow) \rightarrow 8(\uparrow) \rightarrow 9(\uparrow) \rightarrow 10(\uparrow) \rightarrow 11(\uparrow) \rightarrow 12(\uparrow) \rightarrow 13(\uparrow) \rightarrow 14(\uparrow) \rightarrow 15(\uparrow) \rightarrow 16(\uparrow) \rightarrow 17(\uparrow) \rightarrow 18(\uparrow) \rightarrow 19(\uparrow) \rightarrow 20(\uparrow)$ .

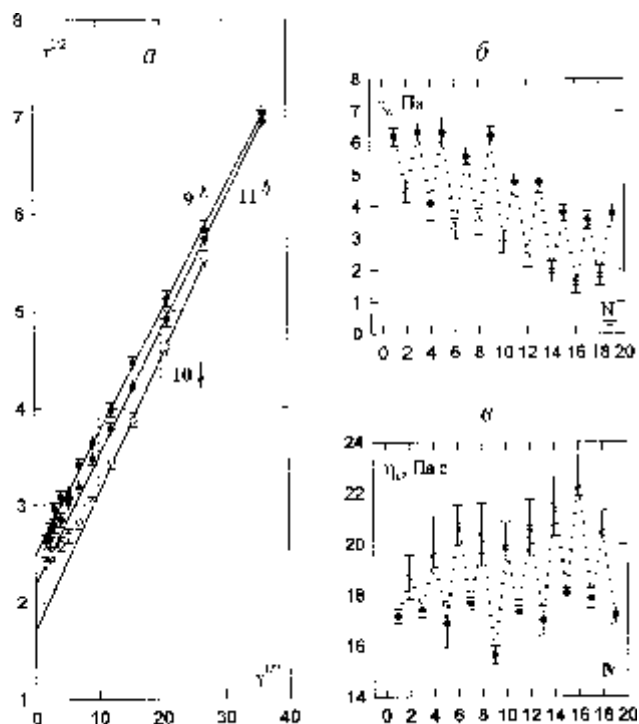


Рис. 1. Реологические характеристики нефти для серии 1: типичные кривые течения (а); зависимость коэффициентов Кэссона от номера опыта (б, в)

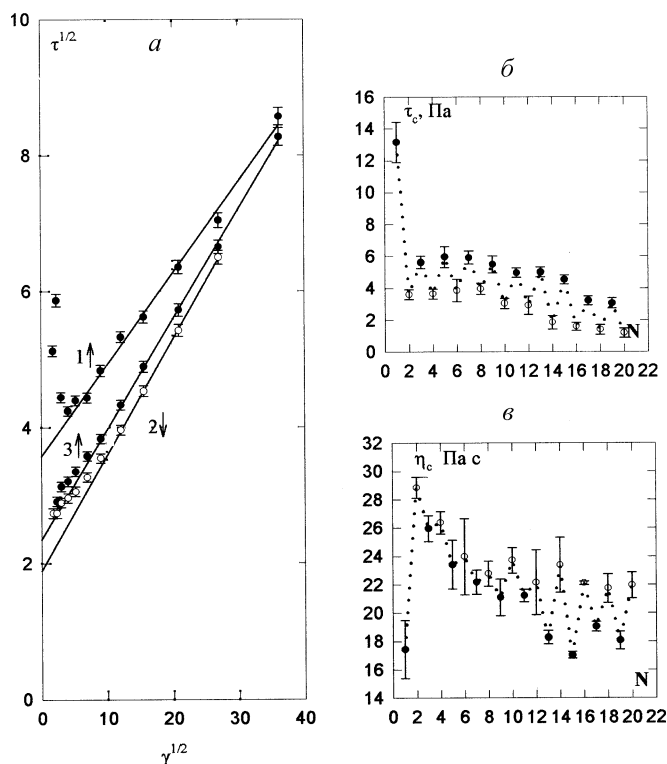


Рис. 2. Реологические характеристики нефти для серии 2: типичные кривые течения, в том числе сверханомалия вязкости в опыте 1 (а); зависимость коэффициентов Кэссона от номера опыта (б, в)

Измерения по этой схеме привели к следующим результатам (рис. 3).

Предельное динамическое напряжение сдвига  $\tau_c$  постепенно уменьшается с увеличением числа опытов. Первое значение  $\tau_c \uparrow$ , соответствующее опыту после длительной экспозиции в покое, резко завышено (рис. 3, б), величина  $\eta_c \uparrow$  низка. В дальнейшем, антибатное поведение коэффициентов  $\tau_c \uparrow$  и  $\eta_c \uparrow$  практически исчезает, и при  $N > 7$  можно говорить об одновременном снижении коэффициентов  $\tau_c \uparrow$  и  $\eta_c \uparrow$  в последовательных опытах ( $\uparrow \uparrow \dots$ ).

### Обсуждение результатов

Для интерпретации экспериментальных результатов использовали классическую микрореологическую модель Кэссона [8], основные положения которой сводятся к следующему:

1) единицами течения являются цепочечные (стержнеобразные) агрегаты частиц дисперсной фазы, способные к ориентации в сдвиговом поле;

2) в условиях равновесного течения при каждой скорости  $\dot{\gamma}$  существует критический (наибольший) размер агрегата, выражаемый через осевое отношение ( $J_c$ ); агрегаты размером выше критического разрываются пополам под действием гидродинамических сил ( $F_h$ ), поэтому наименьший размер агрегата равен  $J_c/2$ ; более мелкие агрегаты объединяются при столкновениях за счет поверхностных сил сцепления  $F_a$ . В первом приближении можно считать, что при каждой скорости сдвига существуют агрегаты только одного среднего размера  $J^* = 3/4 J_c$ ;

3) средний размер агрегата уменьшается с ростом скорости течения по закону  $J^* \sim \dot{\gamma}^{1/2}$  и увеличивается с ростом силы сцепления частиц в агрегате ( $F_a$ );

4) параметры уравнения Кэссона (2) имеют вид:

$$\tau_c = \left\{ \frac{a\beta}{a\alpha-1} \left[ \left( \frac{1}{1-\Phi} \right)^{\frac{a\alpha-1}{2}} - 1 \right] \right\}^2, \quad (3)$$

$$\eta_c = \frac{\eta_0}{[1-\Phi]^{a\alpha-1}}, \quad (4)$$

где  $\beta = 3f_a^{1/2}/[48a]^{1/2}$ ,  $f_a$  – сила сцепления частиц на единицу площади сечения частиц,  $\Phi$  – объемная доля дисперсной фазы,  $\eta_0$  – эффективная вязкость дисперсионной среды,  $\alpha$  – безразмерный коэффициент,  $\alpha \approx 0,7$ .

Из теории Кэссона легко получить следующее выражение для предельного напряжения сдвига:

$$\tau_c = J^* \eta_0 \dot{\gamma} f(\Phi),$$

где  $J^*$  – средний равновесный размер агрегата

$$J^* = \frac{3 f_a^{1/2}}{\left( 48 \quad 0 \quad a \quad a \right)^{1/2}}$$

и  $f(\Phi)$  – функция объемной концентрации дисперсной фазы

$$f(\Phi) = \left\{ \frac{a}{a\alpha-1} \left[ \left( \frac{1}{1-\Phi} \right)^{\frac{a\alpha-1}{2}} - 1 \right] \right\}^2. \quad (7)$$

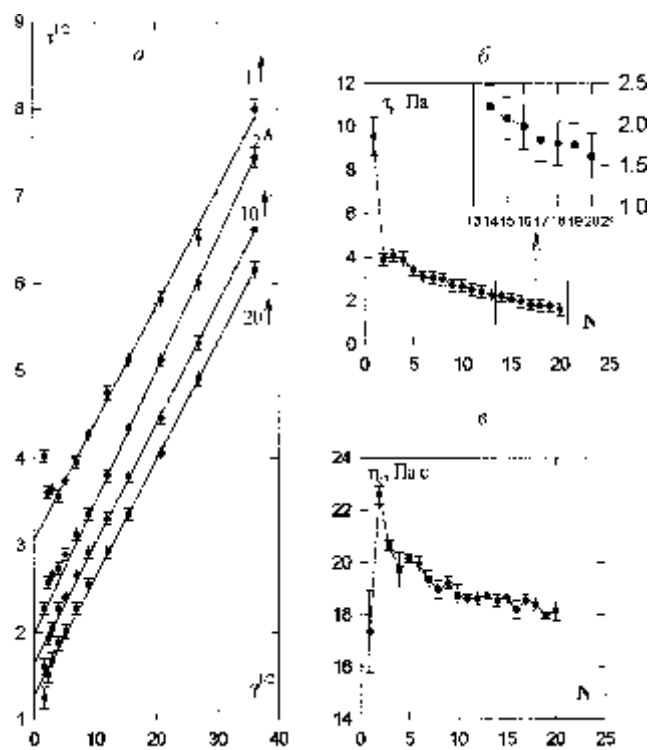


Рис. 3. Реологические характеристики нефти для серии 3: типичные кривые течения (а); зависимость коэффициентов Кэссона от номера опыта (б, в)

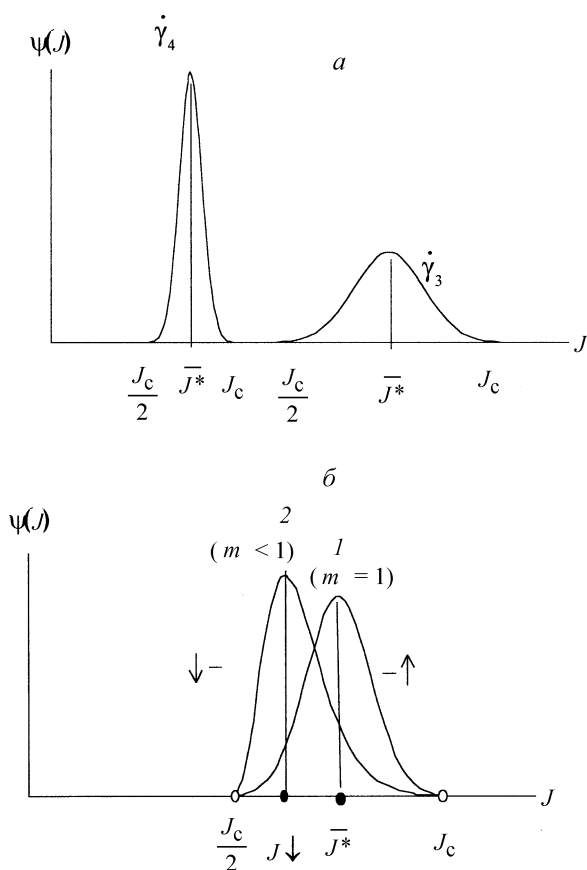


Рис. 4. Схематическое описание функции распределения агрегатов по осевому отношению  $J$  для равновесных условий течения (а) и для неравновесных условий течения при снижении скорости (б)

Равновесное течение должно характеризоваться постоянным нормированным размером агрегата

$$J_0^* = \frac{3f_a^{1/2}}{(48 \dot{\gamma} a^3)^{1/2}}$$

при любых скоростях сдвига. Отсутствие гистерезиса при равновесном течении обусловлено тем, что при одной и той же скорости  $\dot{\gamma}$  устанавливается одинаковый нормированный средний размер агрегата ( $J_0^*$ ) в опытах ( $\uparrow$ ) и ( $\downarrow$ ).

Наличие гистерезисных явлений в исследованной нами нефти можно объяснить запаздыванием объединения более мелких агрегатов в более крупные в опыте ( $\downarrow$ ). При прямом ходе измерений ( $\uparrow$ ) устанавливаются одинаковые для каждой скорости нормированные осевые отношения агрегатов ( $J_0^*$ ). При обратном ходе равновесное состояние не достигается, и при более низкой скорости  $\dot{\gamma}$  сохраняются следы предшествующего состояния. Соответственно, средний размер агрегата в опыте ( $\downarrow$ ) меньше, чем в опыте ( $\uparrow$ ) при той же скорости  $\dot{\gamma}$ :  $J_{\downarrow} < J_{\uparrow}$ .

Можно показать, что отсюда следует неравенство  $\tau_c^{\uparrow} > \tau_c^{\downarrow}$ , характеризующее гистерезис.

Для дальнейшего рассмотрения введем функцию распределения числа агрегатов по размерам  $\psi(J)$ . Не делая каких-либо предположений о конкретном виде этой функции, можно утверждать, что в условиях равновесного течения размеры агрегатов лежат между  $J_c$  и  $J_c/2$ , функция  $\psi(J)$  является симметричной и  $J = 3/4 J_c$  (рис. 4, а). Таким образом, в опыте ( $\uparrow$ ) (равновесное течение), когда функция распределения симметрична (рис. 4, б, кривая 1), имеет место равенство  $J_{\uparrow} = J^*$ . В опыте ( $\downarrow$ ) функция  $\psi(J)$  становится асимметричной (рис. 4, б, кривая 2), поскольку увеличивается число агрегатов с малыми размерами. Чтобы учесть это обстоятельство (следы предшествующей структуры), введем параметр  $m$ , описывающий положение среднего значения в функции распределения агрегатов по размерам ( $J = mJ^*$ ).

Предположим, что в опыте ( $\uparrow$ ) величина  $m = 1$  и  $J_{\uparrow} = mJ^* = 3/4 J_c$ . В опыте ( $\downarrow$ )  $J_{\downarrow} = mJ^*$ , причем величина  $J_{\downarrow}$  должна находиться внутри определенного интервала ( $J_c/2 < J_{\downarrow} < J_c$ ). Отсюда следует, что  $2/3 < m < 1$ . Если величина  $m$  в определенном интервале скоростей примерно постоянна, то экспериментальные точки должны ложиться на прямую Кэссона и можно говорить о «квазиравновесном» состоянии течения с постоянным отклонением от равновесия  $m < 1$ . Тогда уравнение (5) для опытов ( $\uparrow$ ) и ( $\downarrow$ ) можно записать в форме:

$$\begin{cases} \tau_c^{\uparrow} = J^{*2} \dot{\gamma} f(\Phi, \eta_0), \\ \tau_c^{\downarrow} = J^{*2} \dot{\gamma} f(\Phi, \eta_0). \end{cases} \quad (8)$$

Выражения (8) позволяют, исходя из экспериментальных данных, рассчитать величину  $m$ :

$$m = \left( \frac{c_{\downarrow}}{c_{\uparrow}} \right)^{1/2}$$

**Параметр  $m$ , описывающий гистерезис кривых течения**

Пары прямых Кэссона	Серия 1		Серия 2	
	$m$	$s(m)^*$	$m$	$s(m)^*$
2 $\downarrow$ 3 $\uparrow$	0,84	0,03	0,80	0,03
4 $\downarrow$ 5 $\uparrow$	0,80	0,05	0,78	0,04
6 $\downarrow$ 7 $\uparrow$	0,77	0,02	0,81	0,07
8 $\downarrow$ 9 $\uparrow$	0,75	0,04	0,85	0,04
10 $\downarrow$ 11 $\uparrow$	0,78	0,03	0,78	0,03
12 $\downarrow$ 13 $\uparrow$	0,72	0,04	0,76	0,07
14 $\downarrow$ 15 $\uparrow$	0,72	0,04	0,64	0,06
16 $\downarrow$ 17 $\uparrow$	0,66	0,03	0,70	0,01
18 $\downarrow$ 19 $\uparrow$	0,69	0,03	0,67	0,05

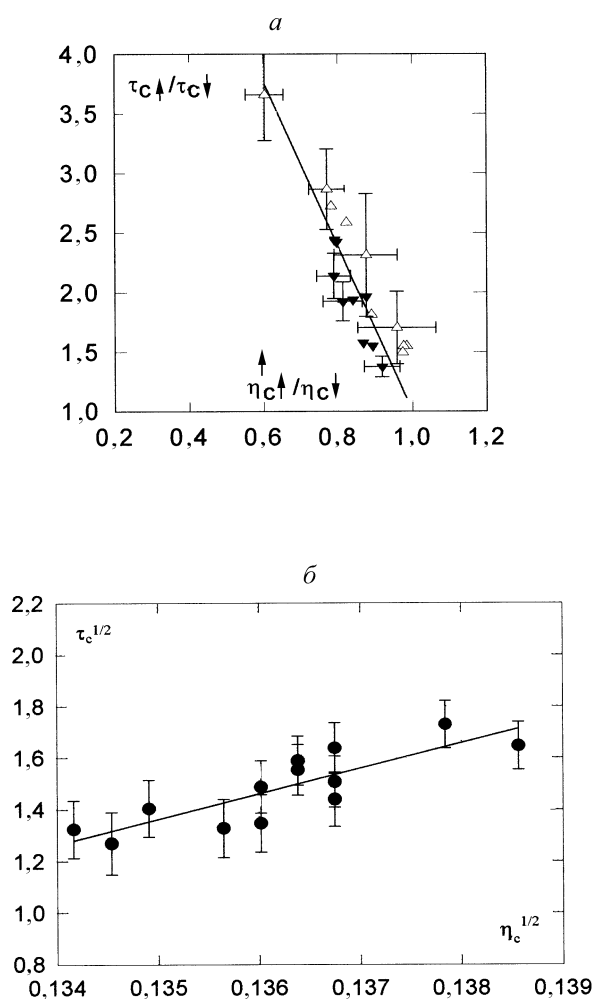


Рис. 5. Соотношения между коэффициентами Кэссона в опытах серий 1 и 2 (а) и в опытах серии 3 (б)

со стандартным отклонением

$$s(m) = \left[ \frac{(\tau_c \uparrow s(\tau_c \downarrow))^2 + (\tau_c \downarrow s(\tau_c \uparrow))^2}{4 \tau_c \downarrow \tau_c \uparrow^3} \right]^{1/2}.$$

Величины  $m$  для пар прямых Кэссона ( $\uparrow$ ) – ( $\downarrow$ ), полученных в первой и второй сериях опытов, приведены в таблице. Очевидно, что рассчитанные значения коэффициента  $m$  укладываются (в пределах ошибки) в диапазон, определяемый неравенством  $2/3 < m < 1$ .

Как было показано выше, параметры уравнения Кэссона ( $\tau_c$  и  $\eta_c$ ) в сериях ( $\downarrow \uparrow \downarrow \dots$ ) изменяются антибатно ( $\tau_c \downarrow > \tau_c \uparrow$ ,  $\eta_c \uparrow < \eta_c \downarrow$ ). Для определения более точного количественного соотношения между коэффициентами уравнения Кэссона построены зависимости  $\tau_c \uparrow - \tau_c \downarrow$  от  $\eta_c \uparrow - \eta_c \downarrow$ . Эти отношения связаны между собой почти линейно (рис. 5, а, б). Экстраполяция прямолинейной зависимости в точку с координатами  $\tau_c \uparrow - \tau_c \downarrow = 1$ ,  $\eta_c \uparrow -$

$\eta_c \downarrow = 1$  приводит к исчезновению гистерезиса коэффициентов Кэссона. При объединении результатов двух серий опытов ( $\downarrow \uparrow \downarrow \dots$ ) линейность сохраняется (рис. 5, в). Эмпирическая формула соответствующей зависимости имеет вид:

$$\tau_c \uparrow - \tau_c \downarrow = k(1 - \eta_c \uparrow - \eta_c \downarrow), \tag{9}$$

где  $k = 6,9 \pm 0,4$ . Существование указанной эмпирической зависимости показывает, что увеличение  $\eta_c$  прямо связано с уменьшением  $\tau_c$ .

В серии опытов ( $\uparrow \uparrow \uparrow \dots$ ) (рис. 3) в начале серии ( $N < 7$ ) наблюдается антибатное поведение коэффициентов  $\tau_c \uparrow$  и  $\eta_c \uparrow$ , но при дальнейшем повторении опытов ( $N > 7$ ) коэффициенты Кэссона одновременно уменьшаются. Такое одновременное уменьшение  $\tau_c \uparrow$  и  $\eta_c \uparrow$  может происходить, если часть дисперсной фазы выходит из сферы действия механизма течения Кэссона. Исключая из (3) и (4) величину  $\Phi$ , можно получить:

$$\tau_c^{1/2} = A \eta_c^{1/2} - B, \tag{10}$$

где  $B = \frac{3(af_a)^{1/2}}{aE-1}$ .

Таким образом, в случае изменения объемной доли дисперсной фазы  $\Phi$  существует прямолинейная зависимость между величинами  $\tau_c^{1/2}$  и  $\eta_c^{1/2}$ , что показано на рис. 5, б. Поэтому можно считать одновременное уменьшение значений  $\tau_c$  и  $\eta_c$  в серии опытов ( $\uparrow \uparrow \uparrow \dots$ ) результатом уменьшения объемной доли  $\Phi$ , например вследствие вывода части агрегатов из сферы действия механизма течения Кэссона. Уравнение (10) позволяет определить вязкость дисперсионной среды  $\eta_0$ , которая в данном случае равна 0,01 Па·с.

В наших опытах при низких скоростях сдвига наблюдается завышение экспериментальных точек над теоретической прямой Кэссона. Данное явление можно объяснить тем, что агрегаты объединяются быстрее при низких скоростях сдвига и их размеры постепенно приближаются к равновесным. Проблема была бы исчерпана, если бы петля гистерезиса замкнулась, т.е. в серии кривых  $1\uparrow \rightarrow 2\downarrow \rightarrow 3\uparrow$  кривые  $1\uparrow$  и  $3\uparrow$  совпали. Тогда коэффициент  $\tau_c \uparrow$  должен оставаться практически неизменным. Это действительно наблюдается в некоторых опытах в начале серии, как показано на рис. 1, б (опыты  $1\uparrow, 3\uparrow, 5\uparrow$ ) и на рис. 2, б (опыты  $3\uparrow, 5\uparrow, 7\uparrow, 9\uparrow$ ). Однако в большинстве случаев происходит уменьшение  $\tau_c \uparrow$ , особенно в конце серии опытов. Уменьшение  $\tau_c \uparrow$  можно объяснить снижением прочности контактов между частицами во вновь образованных агрегатах, характеризуемой величиной  $f_a$ . Такое уменьшение  $f_a$  приводит к уменьшению среднего равновесного размера агрегата и, следовательно, к уменьшению  $\tau_c$  в соответствии с уравнением (5).

Действительно, после завершения опыта ( $\downarrow$ ) происходит вторичное объединение агрегатов, возникают новые контакты, которые могут обладать иными значениями  $f_a$ .

В описанных простых моделях гистерезис проявляется в виде изменения динамического предельного напряжения

сдвига  $\tau_c$ , поэтому его можно назвать гистерезисом параметра  $\tau_c$ . Данный эффект является отражением тиксотропных свойств нефти при течении (в динамике).

При выдержке образца в состоянии покоя происходит тиксотропное восстановление структуры, что проявляется в резком увеличении предельного напряжения  $\tau_c$  (рис. 2, б). Кроме того, в этом случае наблюдается значительное завышение экспериментальных точек над прямой Кэссона (рис. 2, а, кривая  $I\uparrow$ ). Сходное явление ранее отмечено для пластичных смазок и названо «сверханомалией вязкости» [12].

Аномально высокое значение  $\tau_c\uparrow$  в первом опыте ( $I\uparrow$ ) после длительной экспозиции в покое (рис. 2, б) можно объяснить существенным увеличением силы сцепления между соседними частицами и резким увеличением размеров агрегатов.

Разбиение больших агрегатов на малые группы и последующее объединение в новые агрегаты может уменьшить силу сцепления, что и проявляется в уменьшении  $\tau_c\uparrow$  в последующих опытах. Завышение значений  $\tau_c$  при стандартном времени измерения  $t_m$  («сверханомалия») связано с замедлением процесса разрыва агрегатов, возможно, из-за повышенной величины силы сцепления. В этом случае система при малых скоростях сдвига не достигает состояния равновесия за время измерения. При высоких скоростях сдвига экспериментальные точки ложатся на прямую Кэссона.

Явление «сверханомалии» необратимо в том смысле, что быстро исчезает в последующих опытах. Однако «сверханомалия» всегда вновь появляется на кривой течения после длительной выдержки образца нефти в состоянии покоя.

Наиболее трудным остается объяснение антибатных колебаний значений коэффициентов Кэссона  $\tau_c$  и  $\eta_c$ , а также практически регулярного снижения величины  $\tau_c$  при увеличении числа опытов  $N$ . Если возникновение «новых» контактов после разрушения агрегатов изменяет среднюю силу сцепления  $f_a$  то новая прямая Кэссона ( $\uparrow$ ) действительно может не совпадать с предшествующей (3). Возможно, что прямые Кэссона ( $\uparrow$ ) являются квазиравновесными в том смысле, что  $J\uparrow = mJ^*$  при постоянном значении  $m > 1$ , хотя трудно представить, что степень отклонения от равновесия, характеризуемая величиной  $m$ , остается постоянной при каждом последующем увеличении скорости сдвига. Тем не менее этот вопрос остается открытым для дальнейшего исследования.

Течение тиксотропной высокопарафинистой нефти описывается в первом приближении оригинальной моделью Кэссона, модифицированной для описания неравновесного состояния течения. Предлагается метод изучения реологического поведения, состоящий в определении серий кривых течения по схемам ( $\downarrow\downarrow\downarrow\dots$ ) и ( $\uparrow\uparrow\uparrow\dots$ ) при постоянном времени измерения одной экспериментальной точки кривой. Гистерезис кривых течения и отклонения от прямых Кэссона в области низких скоростей сдвига объясняются с помощью функции распределения частиц по величинам осевого отношения агрегатов.

Показано, что антибатность коэффициентов уравнения Кэссона  $\tau_c$  и  $\eta_c$  в серии последовательных опытов не является случайным обстоятельством. Введен параметр  $m$ , описывающий отклонение от равновесного состояния течения. В случае постоянства величины параметра  $m$  наблюдаются прямые Кэссона и течение можно считать квазиравновесным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев В.Н., Курсанов Е.А., Ремизов С.В. // Коллоид. ж. 1994. **56**. С. 329.
2. Cheng D.C.-H., Evans F. // British J. Appl. Phys. 1965. P. 1599.
3. Green H., Weltmann R. // Ind. End. Chem. (Anal. Ed.). 1949. **15**. P. 1122.
4. Жуховицкий С. Ю. // Коллоид, журн. 1966. **67**. С. 645.
5. Hunter R. J., Frayne J. // J. Coll. Interface Sci. 1980. **76**. P. 107.
6. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л., 1981.
7. Tsenoglow C. // Rheol. Acta. 1989. **28**. P. 311.
8. Casson N. / Rheology of disperse systems / Ed. C. Mill L., 1959. P. 84.
9. Quemada D. // Rheol. Acta. 1978. **17**. P. 632.
10. Cheng D. C.-H. // Br. Soc. Rheol. Bull. 1989. **32**. P. I.
11. Смольский Б.П., Шульман З.П., Гориславец В.Н. Геодинамика и теплообмен нелинейно вязкопластичных материалов. Минск., 1975.
12. Белкин И.М., Виноградов Г.В., Леонов А.И. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов. М., 1967.

Поступила 12.07.01