



**Волгоградский государственный технический
университет**

Химия нефти и газа

НЕФТЬ КАК ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА

Доц. Каф. ТОНС
Леденев С.М.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

гетерогенные системы, состоящие из двух или более фаз с развитой поверхностью раздела между ними.

Одна из фаз образует непрерывную **дисперсионную среду**, в которой распределена **дисперсная фаза** в виде мелких твердых частиц, капель жидкости или пузырьков газа.

Компоненты дисперсных систем



Дисперсионная среда

Выполняет роль
растворителя



Дисперсионная фаза

Выполняет роль
растворимого вещества

Иными словами, **дисперсными** называют гетерогенные системы, в которых одно раздробленное (диспергированное) вещество (**дисперсная фаза**) в виде очень мелких частиц равномерно распределено в объеме другого (окружающая или **дисперсионная среда**).

Для количественной характеристики раздробленности частиц дисперсной фазы пользуются понятием **степени дисперсности (D)**.

Степень дисперсности - это величина, обратная **поперечному размеру дисперсной частицы (r)**:

$$D=1/ r \text{ м}^{-1}.$$

Чем меньше размер частиц дисперсной фазы, тем больше степень дисперсности и наоборот.

Величиной ***D*** пользуются для определения степени дисперсности так называемых ***монодисперсных систем***, в которых все частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры.

Системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют неодинаковый размер (поэтому определить их трудно) называются ***полидисперсными***.

В данных системах используют другая характеристика степени дисперсности - ***удельную поверхность***.

Удельная поверхность представляет собой отношение суммарной поверхности частиц дисперсной фазы (***S***) к суммарному её объему (***V***):

$$S_{уд.} = S/V.$$

Степень дисперсности и удельная поверхность взаимосвязаны.

Общая поверхность дисперсной фазы с увеличением степени дисперсности возрастает и, следовательно, растет и удельная поверхность.

По величине частиц дисперсной фазы и по степени дисперсности все дисперсные системы условно делятся на три группы:

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Грубодисперсные системы

**суспензии,
эмульсии, порошки**

$$r > 10^{-7} \text{ м},$$
$$D < 10^7 \text{ м}^{-1}$$

Коллоидно-дисперсные системы

коллоидные растворы

$$r = 10^{-7} - 10^{-9} \text{ м},$$
$$D = 10^7 - 10^9 \text{ м}^{-1}$$

Молекулярно- и ионодисперсные системы

истинные или молекулярные растворы

$$r < 10^{-9} \text{ м},$$
$$D > 10^9 \text{ м}^{-1}$$

В грубодисперсных и коллоидно-дисперсных системах между частицами дисперсной фазы и дисперсной средой имеется граница раздела фаз, т.е. они *гетерогенны*.

Вследствие весьма небольших размеров частиц **грубодисперсные системы** называют **микрогетерогенными**, а **коллоидные растворы** - **ультрамикрогетерогенными**.

Ультрамикрогетерогенные дисперсные системы принято называть **золями** (от латинского **sole** - растворенный):

- с газообразной дисперсной средой - **аэрозоли**;
- с жидкой дисперсной средой - **лиозоли**;
- с твердой дисперсной средой – **солиозоли**.

В зависимости от химического состава жидкой дисперсной среды лиозоли подразделяются

ЛИОЗОЛИ

```
graph TD; A[ЛИОЗОЛИ] --> B[Гидрозоли]; A --> C[Органозоли];
```

Гидрозоли
(дис. среда – вода)

Органозоли
(дис. среда – орг. жидкость)

По интенсивности взаимодействия частиц между фазами на их поверхности раздела с жидкой дисперсной средой золи подразделяют на **лиофильные** и **лиофобные**.

Лиофобные золи – это золи, в которых взаимодействие между частицами дисперсной фазы и среды практически полностью отсутствует, среда плохо смачивает дисперсную фазу (например, распыленные металлы в воде, глина в углеводородах).

Если дисперсной средой является вода, то золи называются **гидрофобными**, а если дисперсная среда - органическая жидкость, золи называют **олеофобными**.

Лиофильные золи характеризуются сильным взаимодействием частиц обеих фаз, в результате чего частицы дисперсной фазы хорошо смачиваются дисперсной средой (например, глины, мыла, высокомолекулярные соединения в воде, асфальто-смолистые вещества в углеводородах).

По характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы дисперсные системы классифицируют на:

свободнодисперсные и **связнодисперсные**.

В **свободнодисперсных** системах частицы дисперсной фазы не имеют контактов, не связаны друг с другом и могут свободно перемещаться. Они не оказывают сопротивления сдвиговому усилию.

К свободнодисперсным системам относятся:

- аэрозоли,**
- лиозоли,**
- разбавленные суспензии и эмульсии.**

В **связнодисперсных** системах частицы дисперсной фазы связаны друг с другом молекулярными силами и образуют в дисперсной среде структуры в виде пространственной сетки или каркаса.

Такая структура ограничивает текучесть дисперсной системы.

Подобные твердообразные структурированные дисперсные гетерогенные системы, образованные из лиофобных зольей называют **гелями**. К таким системам относят также концентрированные эмульсии, пасты, пены.

Сходные структуры, образованные набуханием высокомолекулярных веществ, называют **студнями**.

Нефть и нефтепродукты содержат в своем составе углеводородные и неуглеводородные компоненты различной природы, молекулярной массы и строения.

Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов во многом зависят от количественного содержания в них компонентов, их качественных характеристик и степени взаимодействия.

Практически все объекты нефтяного происхождения, компоненты которых находятся в различных агрегатных состояниях, при определенных условиях формируют различные дисперсные системы.

Нефть и **нефтяные фракции** могут существовать в двух состояниях: **истинного раствора** и **дисперсной системы**.

Исключение составляют природные нефтяные газы, способные к полному неограниченному взаимному смешению.

Истинными растворами являются при нормальных условиях легкокипящие бензиновые, керосиновые и дизельные фракции.

Нефть, практически все тяжелые, а в определенных условиях и более легкие фракции нефти и остаточные нефтепродукты (тяжелые нефтяные остатки), являются **НЕФТЯНЫМИ ДИСПЕРСНЫМИ СИСТЕМАМИ**.

НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ (НДС)

характеризуются наличием **частиц дисперсной фазы, дисперсионной среды и межфазной границей раздела фаз**, а, следовательно, коллоидно-химическими свойствами – устойчивостью и реологическими свойствами.

Основными причинами существования дисперсной фазы в нефтяных системах являются **межмолекулярные взаимодействия** (ММВ) и **фазовые переходы**.

ММВ обуславливают склонность к ассоциации (*от англ. association – объединение*) углеводородных и неуглеводородных компонентов.

Наличие ММВ является **достаточным условием** формирования **ассоциата** (дисперсной частицы НДС).

Необходимое условие существования ассоциата как единого целого - превышение энергии ММВ над энергией теплового движения молекул.

При нормальных условиях энергия теплового движения составляет 3,5 кДж/моль и находится на уровне самых слабых взаимодействий в системе.

Таким образом, в нефтяных системах есть реальные предпосылки для образования ассоциатов из углеводородных и неуглеводородных соединений.

Образование частиц дисперсной фазы происходит также при протекании фазовых переходов (плавление - кристаллизация, испарение-конденсация), составляющих физико-химическую суть многих нефтетехнологических процессов.

Согласно теории фазовых переходов образование новой фазы происходит через стадии зарождения частиц критических размеров в исходной маточной среде и их последующего роста.

Основные признаки дисперсного состояния нефтяных систем:

- **Гетерогенность** (различие агрегатных состояний дисперсной фазы и дисперсионной среды);
- **Дисперсность D** (величина, обратная размеру частиц r);
- **Лиофильность** (степень межфазного взаимодействия на границе раздела фаз).

Классификация НДС по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

№ п/п	Агрегатное состояние		Тип НДС	Примеры
	дисперсной фазы	Дисперсионной среды		
1	Газ	Газ	-	-
2	Жидкость	Газ	Туман	Масляные туманы, попутные газы
3	Твердое	Газ	Аэрозоль	Твердые продукты неполного сгорания топлив в выхлопных газах, тех. углерод
4	Газ	Жидкость	Газовые эмульсии, пены	Жидкие НДС в процессе нагревания или барботаж, масла в динамических условиях, битумные пены
5	Жидкость	Жидкость	Эмульсии	Вода - нефть, растворы масляных фракций в селективных растворителях
6	Твердое	Жидкость	Золи, гели, суспензии	Среднедистиллятные топлива, вакуумные газойли, масляные фракции, масла, нефтяные остатки (мазуты, гудроны, полугудроны), битумы, пеки
7	Газ	Твердое	Отвержденные пены	Нефтяной кокс
8	Жидкость	Твердое	Твердые эмульсии	Твердые углеводороды, петролатум, гач
9	Твердое	Твердое	Твердые дисперсные структуры	Нефтяной кокс, углеродные волокна

В большинстве случаев **реальные нефтяные системы** в процессах добычи, транспортировки, переработки и применения являются **полигетерогенными**, т.е. **состоят из трех и более фаз**.

Нефти, залегающие на больших глубинах находятся в **стеклообразном состоянии геля**.

После подъема на поверхность нефть представляет собой **"газированный" золь или суспензию**, которая по достижении точки росы лишается диспергированной газовой фазы.

В процессе транспортировки нефтяные и газоконденсатные системы представляют собой НДС, содержащие одновременно **в диспергированном состоянии твердую и газовую фазы**.

Нефть в процессе атмосферной перегонки представляет собой НДС с дисперсной фазой двух типов - газовой, возникающей за счет кипения низкокипящих компонентов, и твердой - из-за присутствия природных асфальтенов.

НЕФТЯНЫЕ ЗОЛИ

малоконцентрированные (концентрация дисперсной фазы не более нескольких %) НДС коллоидного интервала дисперсности.

Примерами НДС, в которых частицы обособлены и находятся в свободнодисперсном состоянии, могут служить легкие наитивные нефти, среднедистиллятные топлива, масла.

НЕФТЯНЫЕ ГЕЛИ

связнодисперсные нефтяные системы типа зольей с высокой концентрацией дисперсной фазы.

К ним относят, в частности, при н.у. высоковязкие нефти, природные битумы и некоторые виды окисленных битумов. В состояние геля можно перевести при охлаждении обычные нефти.

НЕФТЯНЫЕ СУСПЕНЗИИ

средне- и грубодисперсные НДС.

Примерами суспензий в свободнодисперсном состоянии являются нефти, содержащие кроме диспергированных асфальтенов парафиновые частицы; НДС, образующиеся в процессе деасфальтизации гудронов, выделения асфальтенов из нефтяных остатков и т.д.

Источники образования НДС.

1. Углеводороды с высокой температурой плавления (так называемые твердые углеводороды). При понижении температуры могут выделяться в виде дисперсных частиц.

2. Ограниченная растворимость некоторых компонентов. При повышении предельной концентрации они выделяются из раствора (асфальтены, высокомолекулярные смолы, ПАВ, концентрация которых выше критической концентрации мецеллообразования).

3. Углеводороды маслянных фракций. Молекулы маслянных углеводородов ассоциированы, с понижением температуры ассоциация молекул быстро возрастает, что приводит к значительному снижению вязкости масел.

4. Углистые и минеральные частицы и вода.

По степени дисперсности большинство НДС - это склонные к седиментации средне- и грубодисперсные системы, к которым, например, относятся остаточные фракции при н.у. и в процессе деасфальтизации низкомолекулярными алканами, некоторые наитивные нефти и т.д.

С увеличением степени дисперсности усиливаются молекулярно-кинетические факторы, интенсифицируются диффузионные процессы, возрастает седиментационная устойчивость, ускоряются физико-химические процессы на границе раздела фаз и др.

Критерий **лиофильности** НДС при н.у.: самопроизвольное образование НДС возможно в том случае, когда удельная свободная межфазная энергия мала, поскольку работа, затрачиваемая на образование новой поверхности, компенсируется выигрышем энергии за счет включения образовавшихся частиц коллоидных размеров в броуновское движение.

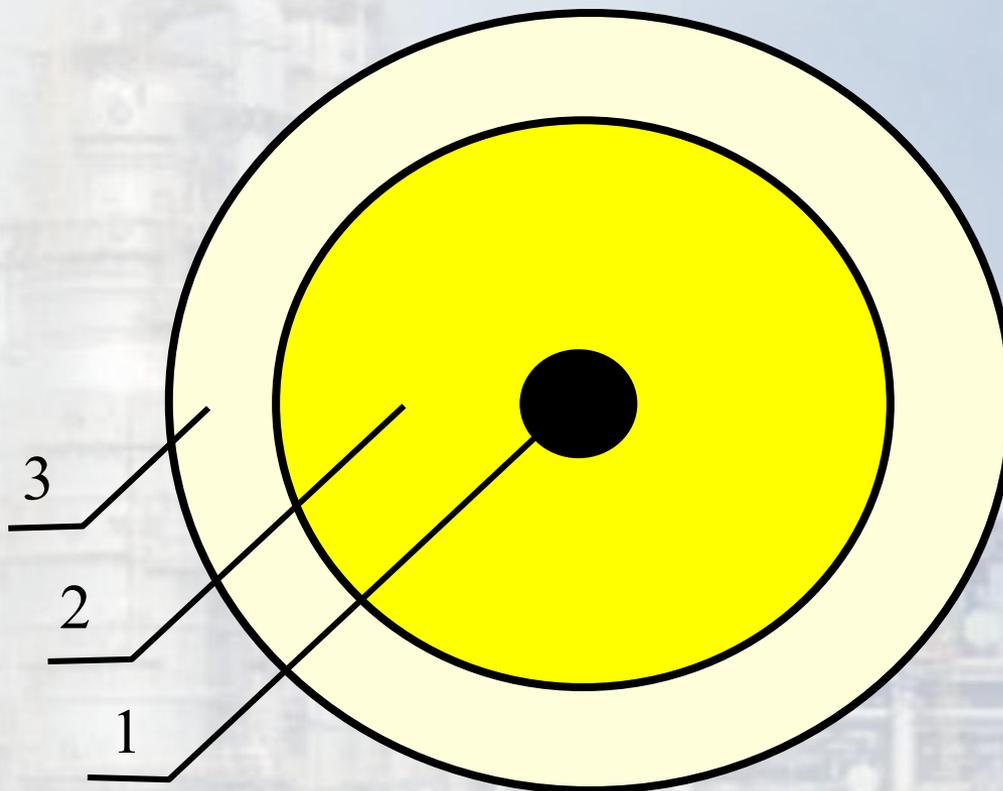
Структурные единицы **НДС** имеют сложное строение, обусловленное природой и геометрической формой макромолекул ВМС, поверхностными силами между ними, взаимодействием дисперсной фазы с дисперсионной средой и другими факторами.

Дисперсионная среда состоит из смеси полярных и неполярных соединений и взаимодействует с надмолекулярными структурами, в результате этого вокруг надмолекулярной структуры (ассоциата или комплекса) формируются сольватные оболочки. Такая **дисперсная частица сложного строения** (надмолекулярная структура + сольватный слой) способная к самостоятельному существованию получила название **сложной структурной единицы (ССЕ)**.

CSE представляется как ядро, окруженное сольватной оболочкой. **CSE** может перемещаться в дисперсионной среде, т.к., благодаря сольватным оболочкам, частицы асфальтенов или высокомолекулярных парафинов (ВМП), образующие ядро ассоциата, не слипаются между собой.

CSE могут образовывать **свободнодисперсные** системы (**золи**) и **связаннодисперсные** системы (**гели**).

СЛОЖНАЯ СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА



- 1 - ядро;**
- 2 - сольватная оболочка;**
- 3 - промежуточный слой**

Причины возникновения нефтяных систем, содержащих ССЕ

1. Удаление из системы углеводородов, являющихся растворителями надмолекулярных структур.
2. Введение в нефтяную систему специальных добавок
3. Понижение или повышение температуры.

Основные типы и состав частиц дисперсной фазы в различных НДС

Состав частиц дисперсной фазы		Тип НДС	Примеры
Внутренней части	Сольватного слоя		
Карбены, карбоиды	Полициклические арены	Необратимые НДС	Мальты, нефтяные пеки, смолы пиролиза
Асфальтены	Полициклические арены, смолы	Гели и золи	Масляные фракции, нефтяные остатки
Высокомолекулярные парафины	САВ	Гели и золи	Нефти и нефтяные фракции при охлаждении
Пузырек газовой фазы из низкокипящих компонентов	Высококипящие компоненты	Газовые эмульсии	Нефти и нефтяные фракции в процессе кипения

ВОДНО-НЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ:

- ▣ **прямые** (нефтепродукт/вода);
- ▣ **обратные** (вода/нефтепродукт).

Образуются при добыче, промысловой подготовке, а также при приготовлении нефтепродуктов типа водно-топливных эмульсий, смазочно-охлаждающих жидкостей.

Разделение водно-нефтяных эмульсий составляет суть процессов обезвоживания и электрообессоливания на промыслах и в электрообессоливающих установках ЭЛОУ.

Химические реагенты, используемые для интенсификации добычи нефти, как правило, часто являются прямыми или обратными эмульсиями. В связи с применением химических реагентов для интенсификации нефтеотдачи, а также дополнительным диспергированием по мере движения скважинной жидкости через технологические устройства происходит образование особо стойких эмульсий и пен.

Устойчивость НДС

НДС характеризуются **структурно-механической прочностью** (способность сопротивляться действию внешних сил).

Под структурно-механической прочностью НДС понимается ее способность сопротивляться действию внешних сил. Чем больше силы взаимодействия макромолекул ВМС в ассоциате и между ассоциатами в системе, тем выше структурно-механическая прочность НДС.

Структурно-механическая прочность нефтяных дисперсных систем определяется **толщиной сольватной оболочки** вокруг надмолекулярной структуры.

Структурно-механическая прочность НДС тем выше, чем:

- больше силы взаимодействия макромолекул ВМС в ассоциате и между ассоциатами в системе;
- меньше толщина сольватной оболочки;
- больше в системе ССЕ разных типов (асфальтенов, смол, парафинов, полициклических углеводородов).

При повышении температуры структурно-механическая прочность снижается и исчезает, когда система переходит в состояние молекулярного раствора.

По величине структурно-механической прочности структурной единицы НДС располагается в ряд:

гель → золь → ССЕ.

Структурно-механическую прочность НДС оценивают степенью отклонения структурной вязкости μ_{\max} от динамической вязкости μ_{\min} .

Лиофильные дисперсные системы являются термодинамически устойчивыми в противоположность термодинамически неустойчивым **лиофобным дисперсным системам**.

Среди НДС к лиофильным относятся масляные фракции в процессе селективной очистки, а также остаточные фракции в процессе деасфальтизации - в области критической температуры растворения.

Большинство остальных НДС являются лиофобными, не могут самопроизвольно образоваться путем диспергирования и характеризуются различной устойчивостью в процессе разделения на макроскопические фазы.

Виды устойчивости лиофобных НДС :

□ Агрегативная;

□ Кинетическая (седиментационная).

Можно считать, что нефть в пластовых условиях, при которых она пребывает неограниченное время, обладает высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью.

Под **агрегативной устойчивостью** понимают способность системы сохранять межфазную поверхность и соответственно поверхностную энергию границ раздела частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой.

Агрегативная устойчивость определяется способностью НДС противодействовать процессам, ведущим к уменьшению межфазной поверхности, а именно, процессам изотермического укрупнения малых частиц, коалесценции и коагуляции.

Агрегативная устойчивость НДС является термодинамической характеристикой системы, и она не может дать ответа на вопрос, как долго система может пребывать в неравновесном состоянии.

Поэтому практическую значимость приобретает другая характеристика дисперсного состояния нефтяной системы — ее **кинетическая или седиментационная устойчивость**.

Потеря агрегативной устойчивости ведет к кинетической (седиментационной) неустойчивости системы. Происходит расслоение, разрушение системы в результате выделения коагулятов, представляющих собой в зависимости от плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды осадки или всплывающие образования.

Таким образом, *кинетическая устойчивость* отражает способность системы сохранять в течение определенного времени одинаковое в каждой точке распределение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Высокодисперсные нефтяные системы являются седиментационно-устойчивыми, грубодисперсные - относятся к седиментационно-неустойчивым.

Критерием кинетической устойчивости НДС, является **фактор устойчивости (Φ_u)**, представляющий собой отношение концентраций дисперсной фазы, которое устанавливается за фиксированное время в двух слоях, расположенных на определенном расстоянии друг от друга в направлении сил осаждения.

Чаще всего для нефтяных остатков определение концентрации дисперсной фазы проводят по содержанию асфальтенов в верхнем и нижнем слоях раствора исследуемого нефтепродукта.

Одним из нежелательных процессов при разработке нефтяных месторождений является *деасфальтизация* нефтей в пласте, которая может приводить к закупорке пор и уменьшению проницаемости нефтяного пласта.

Кинетическая неустойчивость нефтяных систем может затруднять их транспортировку, хранение и применение. Возможно образование значительных осадков в резервуарах за реально наблюдаемое время пребывания нефтей в них, измеряемое сутками и месяцами. Время, необходимое для практически полного осаждения частиц различных нефтей с размерами свыше нескольких мкм в резервуаре десятиметровой высоты, составляет от 2 до 5 суток.

Нефть в резервуары поступает с большим количеством диспергированной твердой фазы, которая может состоять из выкристаллизовавшегося из раствора парафина, парафиновых стружек, удаленных после очистки труб скребками, а также парафиновой массы после различных пропарок и промывок горячей нефтью нефтепромыслового оборудования. Вся эта диспергированная масса в период хранения в резервуаре подвергается седиментации и осаждается в виде рыхлой массы, постепенно уплотняясь у днища. Слой, отложившийся у днища, за несколько месяцев обычно достигает 1,8-2 м и занимает до 10% резервуара. Отложения парафина сокращают их полезный объем, приводят к искажению данных замера и осложняют эксплуатацию.

Реологические свойства НДС

В практике добычи, транспортировки, переработки нефти и применения нефтепродуктов необходимо решать разнообразные, порой противоположные задачи по регулированию структурно-механических свойств НДС. При добыче и транспортировке стремятся к понижению предельного напряжения сдвига и вязкости нефтей.

Для эффективного применения ряда нефтепродуктов и химических реагентов важно обеспечить достаточные структурно-механические свойства, позволяющие смазкам при повышенных температурах, а профилактическим средствам при низких температурах удерживаться на рабочих поверхностях, битумно-минеральным композициям - выдерживать статические и динамические нагрузки, коксам - проявлять достаточную статическую прочность, гелям для гидроразрыва пласта - удерживать во взвешенном состоянии твердую фазу и т.д.

Таким образом, необходимо на основе знания механизмов структурообразования в нефтяных системах управлять их реологическими и структурно-механическими свойствами.