

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Полоцкий государственный университет
имени Евфросинии Полоцкой»

А. А. Ермак, М. Ф. Фонин, П. Ф. Гришин

НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

*Допущено Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия
для магистрантов по специальности
«Производство и переработка углеводородов»*

Новополоцк
Полоцкий государственный университет
имени Евфросинии Полоцкой
2023

УДК 544.77: 665.6

ББК 35.514-1я73

Е69

Одобрено и рекомендовано к изданию
методической комиссией механико-технологического факультета
(протокол № 5 от 29.04.2022)

Кафедра технологии и оборудования переработки нефти и газа

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

кафедра нефтепереработки и нефтехимии Белорусского государственного
технологического университета (зав. каф., канд. хим. наук, доц. А. И. ЮСЕВИЧ);
доц., канд. техн. наук, доц. каф. нефтепереработки и нефтехимии
Белорусского государственного технологического университета А. О. ШРУБОК;
доц., канд. хим. наук, доц. каф. высокомолекулярных соединений
Белорусского государственного университета М. В. ШИШОНОК

Ермак, А. А.

Е69 Нефтяные дисперсные системы : учеб. пособие / А. А. Ермак, М. Ф. Фонин,
П. Ф. Гришин. – Новополоцк : Полоц. гос. ун-т имени Евфросинии Полоцкой,
2023. – 184 с.
ISBN 978-985-531-849-2.

Рассмотрены классификация и строение нефтяных дисперсных систем, термодинамика и кинетика фазовых переходов в нефтяных дисперсных системах, виды нефтяных дисперсных структур и теории их образования, способы получения и методы регулирования свойств нефтяных дисперсных систем, физико-химическая технология добычи, транспортировки и переработки нефти. Приведены контрольные вопросы и рекомендуемая литература для самостоятельной работы.

Предназначено для магистрантов специальности «Производство и переработка углеводородов».

УДК 544.77: 665.6
ББК 35.514-1я73

ISBN 978-985-531-849-2

© Ермак А. А., Фонин М. Ф., Гришин П. Ф., 2023
© Полоцкий государственный университет
имени Евфросинии Полоцкой, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Раздел 1. Классификация и строение нефтяных дисперсных систем	6
Тема 1.1. Классификация нефтяных дисперсных систем	6
Контрольные вопросы к теме 1.1	9
Тема 1.2. Современные представления о строении НДС	10
Контрольные вопросы к теме 1.2	17
Рекомендуемая литература к разделу 1	17
Раздел 2. Термодинамика и кинетика фазовых переходов в НДС	19
Тема 2.1. Термодинамические основы формирования НДС	19
Контрольные вопросы к теме 2.1	24
Тема 2.2. Фазовые переходы в нефтяных системах	24
Контрольные вопросы к теме 2.2	29
Тема 2.3. Межмолекулярные взаимодействия компонентов в НДС.....	30
Контрольные вопросы к теме 2.3.....	42
Тема 2.4. Фазовые переходы и концепция экстремальных состояний НДС.	
Теория регулируемых фазовых переходов.....	43
Контрольные вопросы к теме 2.4	47
Рекомендуемая литература к разделу 2	47
Раздел 3. Особенности структурной организации, способы получения и свойства нефтяных дисперсных систем	49
Тема 3.1. Виды нефтяных дисперсных структур и теории их образования	49
Контрольные вопросы к теме 3.1	56
Тема 3.2. Способы получения нефтяных дисперсных систем	57
Контрольные вопросы к теме 3.2.....	64
Тема 3.3. Свойства нефтяных дисперсных систем	65
Контрольные вопросы к теме 3.3.....	76
Рекомендуемая литература к разделу 3	76
Раздел 4. Виды устойчивости нефтяных дисперсных систем.	
Физико-химическая технология нефти.....	78
Тема 4.1. Виды устойчивости нефтяных дисперсных систем.....	78
Контрольные вопросы к теме 4.1	90
Тема 4.2. Физико-химическая технология нефти	91
Контрольные вопросы к теме 4.2	99
Рекомендуемая литература к разделу 4	100
Раздел 5. Дисперсные системы в нефтепереработке.	
Способы их получения и регулирования свойств	102
Тема 5.1. Нефтяные эмульсии	102
5.1.1. Классификация, способы получения и свойства эмульсий	102
5.1.2. Способы разрушения эмульсий	110
5.1.3. Битумные эмульсии	120
Контрольные вопросы к теме 5.1	132

Тема 5.2. Пены в нефтепереработке	132
Контрольные вопросы к теме 5.2	142
Тема 5.3. Суспензии в нефтепереработке	143
Контрольные вопросы к теме 5.3	160
Тема 5.4. Аэрозоли в нефтепереработке	160
Контрольные вопросы к теме 5.4	166
Тема 5.5. Порошки в нефтепереработке	166
Контрольные вопросы к теме 5.5	172
Рекомендуемая литература к разделу 5	172
Словарь терминов	175

ВВЕДЕНИЕ

В течение длительного времени в области теоретических представлений о строении нефтей и нефтепродуктов господствовал подход, согласно которому они рассматривались как молекулярно-дисперсные системы, т. е. растворы, способные в условиях фазовых переходов к формированию макрофаз. Считалось, что в обычных условиях они подобны идеальным растворам, к которым применимы правила аддитивности. Недостатком такого подхода является то, что даже при кажущейся однородности нефть и большинство нефтепродуктов представляют собой дисперсные системы, состоящие из различных компонентов, отличающихся между собой по свойствам.

Центральная роль в теории нефтяных дисперсных систем отводится представлениям о существовании дисперсных частиц или структурных единиц различного типа, на которые большое влияние оказывают внешние условия (температура, давление, изменение состава дисперсионной среды и пр.).

Настоящее учебное пособие направлено на расширение и углубление знаний магистрантов в области теоретических представлений о закономерностях формирования, строения и способах регулирования свойств нефтяных дисперсных систем, их влияния на показатели качества нефти и нефтепродуктов.

Раздел 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И СТРОЕНИЕ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Тема 1.1. Классификация нефтяных дисперсных систем

Известные в настоящее время классификации нефтяных дисперсных систем (НДС) основаны, главным образом, на различиях их физико-химических свойств и предназначены для выбора наиболее рационального способа добычи, переработки и применения нефти и нефтепродуктов.

Классические признаки дисперсных систем – это агрегатное состояние фаз, дисперсность, концентрация и форма частиц дисперсной фазы, характер взаимодействия на границе раздела фаз. Рассмотрим НДС с точки зрения вышеуказанных признаков, а также с учетом современных коллоидно-химических представлений о нефти и нефтепродуктах.

Следуя общепринятой классификации дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, среди дисперсных систем нефтяного происхождения, состоящих из двух фаз, можно выделить следующие девять типов (таблица 1.1).

Таблица 1.1. – Классификация НДС по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды [1]

Агрегатное состояние		Условное обозначение	Тип	Примеры
дисперсной фазы	дисперсионной среды			
1	2	3	4	5
Твердая 1	Твердая 2	$t_1 \setminus t_2$	твердые структуры	Нефтяной кокс различной степени анизотропности
Жидкая	Твердая	$ж \setminus т$	твердые эмульсии	Петролатум, гач
Газообразная	Твердая	$г \setminus т$	твердые пены	Нефтяной углерод, кокс
Твердая	Жидкая	$т \setminus ж$	суспензии	Тяжелые нефтяные остатки, битумно-минеральные мастики
Жидкая 1	Жидкая 2	$ж_1 \setminus ж_2$	жидкие эмульсии	Нефть в воде и вода в нефти
Газообразная	Жидкая	$г \setminus ж$	газовые эмульсии, пены	Нефтяное сырье в процессе перегонки
Твердая	Газообразная	$т \setminus г$	аэрозоли	Коксовая пыль

Окончание таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Жидкая	Газообразная	ж\г	аэрозоли	Туман, конденсирующиеся углеводороды
Газообразная	Газообразная	–	гомогенная система	природные, попутные, нефтяные заводские газы

Следует отметить, что реальные НДС в большинстве случаев являются многофазными или полигетерогенными. В таких НДС одновременно присутствуют несколько типов межфазных границ. Например, в сырой нефти присутствует вода и механические примеси. Следовательно, её можно отнести как к эмульсиям, так и суспензиям. Также на стадиях промышленной подготовки и первичной переработки в нефти могут образовываться пузырьки газа или наблюдаться пенообразование, т. е. может формироваться газовая эмульсия или пена.

По дисперсности НДС можно разделить на три группы:

- ультрамикроретерогенные НДС с размером частиц в пределах от 1 до 100 нм;
- микроретерогенные НДС с размерами частиц в пределах от 100 до 10 000 нм;
- грубодисперсные НДС с размером частиц свыше 10 000 нм.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы дисперсные системы также подразделяют на три группы:

- разбавленные, содержащие до 0,1 % об. дисперсной фазы;
- концентрированные, содержащие от 0,1 до 74 % об. дисперсной фазы;
- высококонцентрированные, содержание свыше 74 % об. дисперсной фазы.

Частицы дисперсной фазы НДС могут иметь различную форму, от сферической, например капля жидкости в эмульсии, до игольчатой – частицы игольчатого кокса в суспензии или твердых структурах. Многие частицы имеют сложную форму. В связи с этим ее невозможно описать простой классификацией. Например, для кристаллов парафинов характерна пластинчатая структура. Однако в зависимости от условий кристаллизации и структуры молекул парафиновые углеводороды могут образовывать как пластинчатые, так и игольчатые кристаллы. Парафины нормального строения, как правило, кристаллизуются в форме пластинок, а изопарафины в игольчатой форме. Игольчатые кристаллы парафинов чаще образуются из высококонцентрированных растворов. При сращивании кристаллы могут образовывать дендритные структуры.

Примером классификации НДС типа «твёрдые структуры» по форме частиц является характеристика структурных составляющих нефтяного кокса (таблица 1.2).

Таблица 1.2. – Микроструктуры в нефтяном коксе (ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры»)

Балл	Характеристика структурных составляющих	Размер волокна, мкм
1	Изотропная (точечная), характеризуется однородной структурой с одновременным затуханием всех структурных элементов при скрещивании николей	Менее 3
2	Весьма мелковолокнистая, характеризуется однородной структурой с существованием границ между структурными элементами	3–10
3	Мелковолокнистая	10–15
4	Средневолоконная	15–35
5	Крупноволокнистая (лепестковая) без какой-либо ориентации структурных элементов	35–70
6	Мелкоигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон, в поле зрения расположенных хаотически	70–200
7	Среднеигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон	200–400
8	Среднеигольчатая с большим размером волокон	400–600
9	Крупноигольчатая с шириной волокон менее 3,0 мкм	Более 600
10	Крупноигольчатая с шириной волокон более 3,0 мкм	Более 600

По химическому составу частицы дисперсной фазы в НДС могут быть неорганическими (вода, соли, механические примеси, минеральные добавки и т. п.) и органическими (парафины, церезины, асфальтены, смолы, частицы кокса и т. п.).

По характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы подразделяются на два вида – лиофильные и лиофобные. Согласно П. А. Ребиндеру, лиофильность или лиофобность системы зависит от её удельной свободной межфазной энергии (σ_m), которая определяется соразмерным значением средней кинетической энергии теплового движения:

$$\sigma_m \approx \frac{k \cdot R \cdot T}{N_A \cdot r^2}, \quad (1.1)$$

где k – коэффициент пропорциональности;
 T – температура, К;
 r – средний радиус частиц, м;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

N_A – число Авогадро (число молекул в моле вещества), моль⁻¹.

НДС с межфазным натяжением $\sigma > \sigma_m$ относятся к лиофобным и характеризуются наличием резко выраженной границы раздела фаз. Такие системы являются термодинамически неустойчивыми. Длительное существование лиофобных НДС требует образования адсорбционно-сольватных слоев на границе раздела «дисперсная фаза – дисперсионная среда». Дисперсная фаза лиофобных НДС имеет сложное строение. Типичным примером лиофобной НДС является эмульсия «нефть – вода».

Для лиофильных НДС характерны малые значения межфазной поверхностной энергии, не превышающие граничного значения, определяемого энергией теплового движения. Общей чертой всех лиофильных НДС является их самопроизвольное образование за счет коллоидного растворения под действием энтропийного фактора: увеличение свободной межфазной энергии при возрастании поверхности раздела фаз с избытком компенсируется возрастанием энтропии благодаря более равномерному распределению частиц диспергируемой фазы. В качестве примера лиофильных НДС можно рассматривать растворы высокомолекулярных соединений в нефти и нефтепродуктах.

Контрольные вопросы к теме 1.1

1. Приведите примеры НДС следующих типов: твердые структуры, твердые эмульсии, твердые пены, суспензии, жидкие эмульсии, газовые эмульсии, пены, аэрозоли.
2. Относятся ли природные, попутные и нефтяные заводские газы к НДС?
3. Приведите примеры многофазных НДС.
4. На какие группы делятся НДС в зависимости от размеров частиц дисперсной фазы? Приведите примеры.
5. На какие группы делятся НДС в зависимости от концентрации частиц дисперсной фазы? Приведите примеры.
6. Какую форму могут иметь частицы дисперсной фазы в НДС? Приведите примеры.
7. Какой химический состав может быть у частиц дисперсной фазы, содержащихся в НДС? Приведите примеры.
8. На какие виды подразделяются НДС по характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды? Приведите примеры лиофильных и лиофобных НДС.

Тема 1.2. Современные представления о строении НДС

Общими для всех дисперсных систем фундаментальными физико-химическими признаками являются гетерогенность, т. е. наличие поверхности раздела между фазами, дискретность (раздробленность) дисперсной фазы и непрерывность дисперсионной среды.

Наиболее полная иерархия структурных образований, возникающих в нефтяных системах в процессе формирования новой фазы, предложенная Б. П. Туманяном [2], представлена ниже.

1 уровень: *дозародышевый комплекс* – надмолекулярное образование, не способное к самостоятельному существованию, не имеющее граничных слоев, спонтанно возникающее и разрушающееся с течением времени. Примером являются группы молекул, образующиеся и распадающиеся за счет баланса сил межмолекулярного притяжения и отталкивания.

2 уровень: *зародыш* – надмолекулярное образование в любом агрегатном состоянии, способное к самостоятельному существованию и характеризующееся бесконечно малыми значениями поверхностной энергии и ширины граничного слоя, прилегающего к поверхности раздела фаз, лавинообразно изменяющихся в зависимости от параметров системы. Зародыши новой фазы склонны к молекулярному притяжению и электрическому отталкиванию.

3 уровень: *мицелла* – локальное образование, имеющее ярко выраженные ядро и сольватный слой с определенными качественными характеристиками. Примером являются эмульсии, например воды в нефти или нефти в воде.

4 уровень: *сложная структурная единица* – локальное образование, имеющее ярко выраженное ядро и сорбционно-сольватный слой неопределенного качественного состава. Примером являются пузырьки паров углеводородов в начальной стадии роста, дисперсии сажи в минеральном масле.

5 уровень: *ассоциативная комбинация* – локальное структурное образование, характеризующееся ярко выраженными центральной областью и переходным слоем, включающими молекулярные фрагменты одного вида. В качестве примера можно привести кристаллы парафина в дизельном топливе, растущие карбеновые и карбоидные образования при термоллизе нефтяного сырья.

6 уровень: *агрегативная комбинация* – локальное структурное образование, отличающееся неярко выраженными центральной областью и переходным слоем, включающими молекулярные фрагменты разного вида. В качестве примера можно привести асфальтеновые агрегаты, образующиеся в процессе деасфальтизации, кристаллы парафина в присутствии депрессорных присадок, асфальтосмолопарафиновые отложения.

Согласно другой точке зрения, изложенной в работах З. И. Сюняева [1], основным видом локальных образований в нефтяных системах является «сложная структурная единица», или ССЕ.

«ССЕ – это элемент дисперсной структуры нефтяных систем преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию при данных неизменных условиях и построенный из компонентов нефтяной системы в соответствии с их значением потенциала межмолекулярного взаимодействия»¹. Состав ССЕ и мицелл, которые могут при определенных условиях образовываться и существовать в НДС, приведен в таблице 1.3.

Таблица 1.3. – Состав ССЕ и мицелл некоторых НДС (согласно классификации З. И. Сюняева) [1]

Ядро	Сольватный слой	Тип НДС (пример)
<i>Сложная структурная единица</i>		
<i>Кристаллит</i> (карбены, карбоиды)	Полициклические арены и циклоалканы	Необратимые золи, т. е. неспособные к распаду до молекулярного состояния (пеки, кокс)
<i>Ассоциат</i> (асфальтены, полициклические арены)	Моноциклические арены, алканоциклоалканы	Обратимые золи, т. е. потенциально способные к распаду до молекулярного состояния (масляные и топливные фракции, нефтяные остатки)
<i>Пузырек газовой фазы</i> (низкомолекулярные летучие компоненты)	Высокомолекулярные компоненты	Обратимые газовые эмульсии (жидкие нефтепродукты, подвергаемые нагреванию и барботажу)
<i>Мицелла</i>		
Полярные группы дифильных естественных ПАВ нефтяного происхождения	Неполярные углеводородные части дифильных естественных ПАВ нефтяного происхождения	Мицеллярные растворы, лиофильные золи

Главное отличие мицеллы от ССЕ, согласно точке зрения З. И. Сюняева состоит, во-первых, в том, что в образовании последней могут принимать участие углеводороды любого строения, в том числе и дифильного, обладающие различным потенциалом межмолекулярного взаимодействия, и, во-вторых, в том, что размеры ядра и адсорбционно-сольватной оболочки ССЕ могут быть переменными. ССЕ характеризуется геометрическими размерами: радиусом ядра (r), шириной адсорбционно-сольватной оболочки (h_{aco}) и их соотношением h_{aco} / r . Принципиальное строение ССЕ НДС приведено на рисунке 1.1.

¹ Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – С. 71.

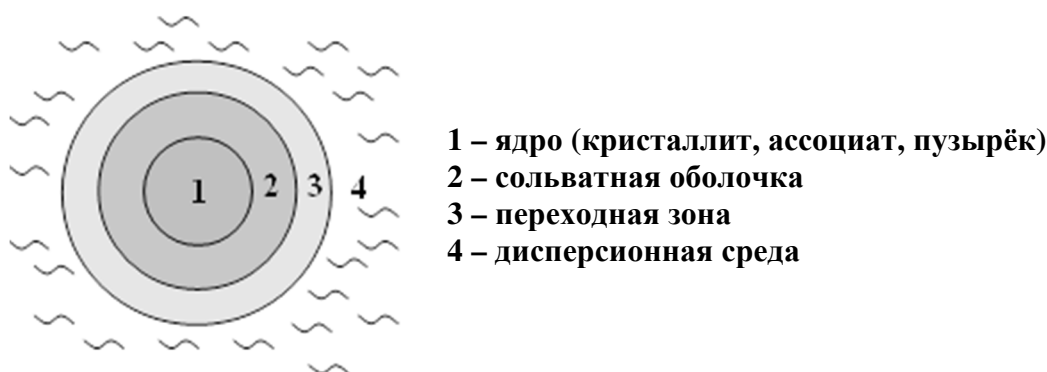


Рисунок 1.1. – Принципиальное строение ССЕ НДС

В НДС ССЕ могут быть первичными, образовавшимися из зародыша и покрывшиеся адсорбционно-сольватной оболочкой, и вторичными, образовавшимися в результате слияния первичных ССЕ. Как правило, НДС полидисперсны.

Ядра некоторых ССЕ имеют сложное строение. Исторически первая попытка описания ССЕ принадлежит Дж. Пфайферу. Согласно его представлениям, ядро ССЕ асфальтеносодержащей системы образовано высокомолекулярными полициклическими углеводородами и окружено компонентами с постепенно снижающимся количеством ареновых колец [1]. Благодаря современным методам анализа установлены особенности строения ССЕ смолисто-асфальтеновых веществ различных нефтей [3; 4]. Строение ядер ССЕ нефти и выделенных из них остатков почти идентично. Однако при термическом крекинге ядро существенно изменяется: оно становится компактнее, увеличивается степень его конденсированности [5].

ССЕ, образованная из молекул алканов, представляет собой ассоциат с преимущественно параллельной укладкой молекул, способный самостоятельно существовать в равновесных условиях. При этом склонность молекул к ассоциации возрастает по мере перехода к высокомолекулярным алканам. ССЕ, ядра которых образованы асфальтенами и алканами, характеризуются обратимым переходом от гомогенного к гетерогенному состоянию под действием внешних факторов. В отличие от них ССЕ, ядра которых образованы карбенами и карбоидами, являются необратимыми частицами, не способными к разрушению до молекулярного состояния.

Адсорбционно-сольватная оболочка представляет собой переходный слой от ядра к дисперсионной среде. Внутри слоя происходит непрерывное изменение свойств от значений, близких к свойствам слоя на поверхности ядра, до значений, характерных для дисперсионной среды.

Адсорбционно-сольватная оболочка образуется в результате притяжения к поверхности зародыша из дисперсионной среды соответствующих соединений. Это происходит из-за влияния искривления поверхности раздела фаз и из-за наличия некомпенсированной поверхностной энергии. Таким образом, на поверхности зародыша происходит концентрация определенных типов соединений, т. е. наблюдается процесс адсорбции. Устанавливаемое адсорбционно-десорбционное равновесие обуславливает определенное количество и тип адсорбированных на поверхности зародыша соединений.

Адсорбционно-сольватной оболочки в ССЕ присущи следующие закономерности [1]:

1) ширина адсорбционно-сольватной оболочки зависит от природы ядра, кривизны его поверхности и качества дисперсионной среды. В одной и той же дисперсионной среде при равных значениях размера ядра ширина адсорбционно-сольватной оболочки растет в ряду газ → жидкость → твердое тело. В такой же последовательности растет значение силового поля вокруг ядра ССЕ;

2) геометрические размеры адсорбционно-сольватной оболочки можно регулировать путем изменения внешними воздействиями баланса сил в НДС;

3) изменение геометрических размеров адсорбционно-сольватной оболочки влияет на его физико-химические свойства;

4) избирательный переход (в результате внешних воздействий) соединений из дисперсионной среды в адсорбционно-сольватную оболочку и наоборот приводит к перераспределению углеводов между фазами;

5) наличие и значение ширины адсорбционно-сольватной оболочки вокруг ядер ССЕ влияет на температуру фазовых переходов в НДС.

Строение ССЕ, ядром которой является пузырек газа или пара, и механизм образования двойного адсорбционного слоя при переходе пузырька из жидкой фазы в газовую схематически представлены на рисунке 1.2.

Основные стадии перехода пузырька из жидкой в газообразную фазу можно проследить на примере поведения пузырьков, всплывающих в воде, содержащей ПАВ. Как только в растворе появятся пузырьки газа, на их поверхности начнут адсорбироваться молекулы ПАВ и образовывать своеобразную «шубу», состоящую из одного слоя молекул. Всплывая, каждый пузырек достигает поверхности жидкости, давит на нее, растягивает и образует полусферический купол. Молекулы ПАВ из раствора устремляются к растущей поверхности, адсорбируются на ней, предотвращая разрыв пленки жидкости. Таким образом, пузырек оказывается окруженным оболочкой из двух слоев ПАВ, между которыми находится пленка жидкости. Аналогичный механизм наблюдается и в НДС, например, при выходе пузырька

газа из газовой эмульсии, формирующейся в процессе фракционирования нефти или при коксовании нефтяных остатков в коксовых камерах. Однако в данных случаях молекулы ПАВ будут обращены неполярной частью (хвостом) к дисперсионной среде, а полярной частью (головкой) внутрь пузыря или к газовой фазе. В качестве ПАВ в НДС могут выступать смолисто-асфальтеновые вещества, нафтеновые кислоты и прочие гетероатомные соединения, содержащиеся в нефти.

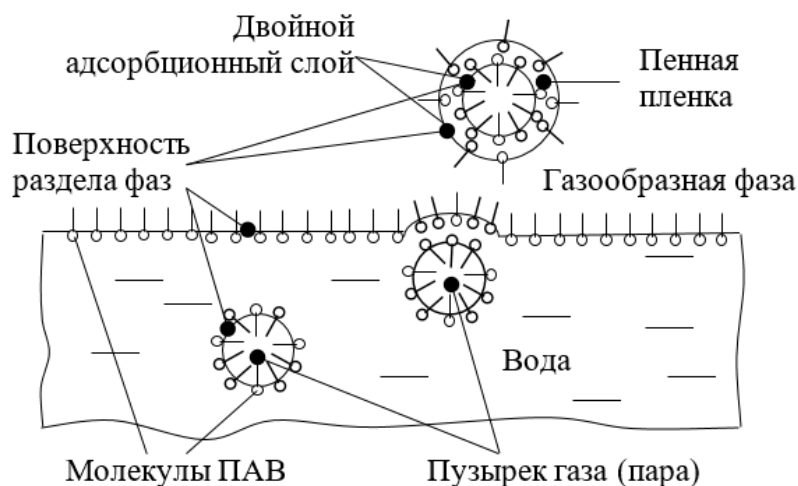
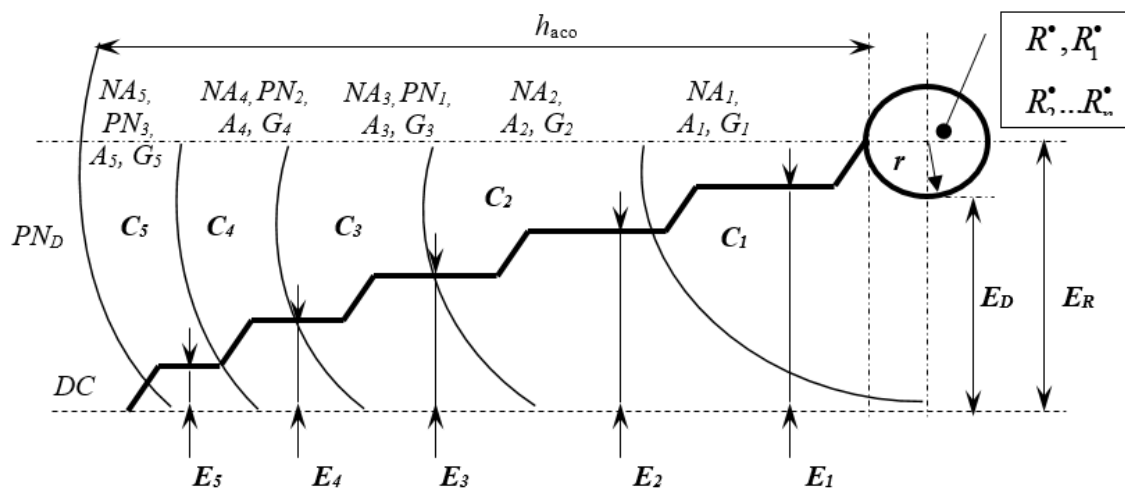


Рисунок 1.2. – Механизм перехода пузырька газа или пара из жидкой фазы в газообразную

При формировании НДС, например, при проведении процесса ректификации нефти в барботажном режиме, на тарелках образуется газовая эмульсия, из которой выделяются пузырьки газа. В нефти содержатся ПАВ, обладающие пенообразующими свойствами. При наличии в жидкой фазе молекул ПАВ при образовании газовой эмульсии и выходе из неё пузырька газа механизм перехода пузырька из жидкой в паровую фазу аналогичен.

Фундаментальные исследования, проведенные Ф. Г. Унгером [6] с использованием метода электронного парамагнитного резонанса, позволили установить, что ССЕ нефтяных остатков имеют преимущественно сферическую форму. Они состоят из ядра, содержащего парамагнитные молекулы (радикалы) с большими потенциальными энергиями взаимодействия, и оболочек, состоящих из различных диамагнитных молекул, располагающихся от ядра к периферии в соответствии с уменьшением их взаимных потенциалов. Вокруг парамагнитного ядра послойно группируются ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды. Гетероатомные соединения как ароматического, так и неароматического рядов могут располагаться в различных слоях, начиная с первого, поскольку гетероатомные молекулы обладают

наименьшей энергией перехода в возбужденное состояние и легко вступают в гемолитические реакции, т. е. являются спин-поляризованными молекулами и потенциальными источниками образования радикалов. Модель ССЕ, образованной различными группами соединений, содержащихся в нефтяных остатках, представлена на рисунке 1.3.



$R_1^\bullet, R_2^\bullet, R_3^\bullet \dots R_n^\bullet$ – радикалы ядра;

r – радиус ядра;

DC – дисперсионная среда;

h_{aco} – ширина адсорбционно-сольватной оболочки, состоящей из сольватных слоёв;

$C_1 - C_5$ – сольватные слои, образованные диамагнитными соединениями с убывающими спиновыми дипольными моментами;

$E_1 - E_5$ – уровни потенциалов парных взаимодействий между молекулами отдельных слоёв и дисперсионной среды;

E_D – потенциал парных взаимодействий между ядром и периферией ССЕ;

E_R – потенциал парных взаимодействий между центром ядра и периферией ССЕ;

$A_1 - A_5$ – ароматические углеводороды;

$G_1 - G_5$ – гетероатомные соединения;

$NA_1 - NA_5$ – нафто-ароматические углеводороды;

$PN_1 - PN_3$ – парафино-нафто-ароматические углеводороды с признаками спиновой поляризации;

PN_D – парафино-нафто-ароматические углеводороды дисперсионной среды без признаков спиновой поляризации

Рисунок 1.3. – Ступенчатая диаграмма распределения потенциалов парных взаимодействий между молекулами в радиальном направлении от ядра к периферии. Качественная модель ССЕ

Существуют и альтернативные точки зрения о строении НДС. Так, согласно теории Т. Ф. Йена основным элементом нефтяных систем являются

ассоциированные молекулы асфальтенов [7]. Основные этапы агрегации асфальтенов согласно теории Т. Ф. Йена показаны на рисунке 1.4.

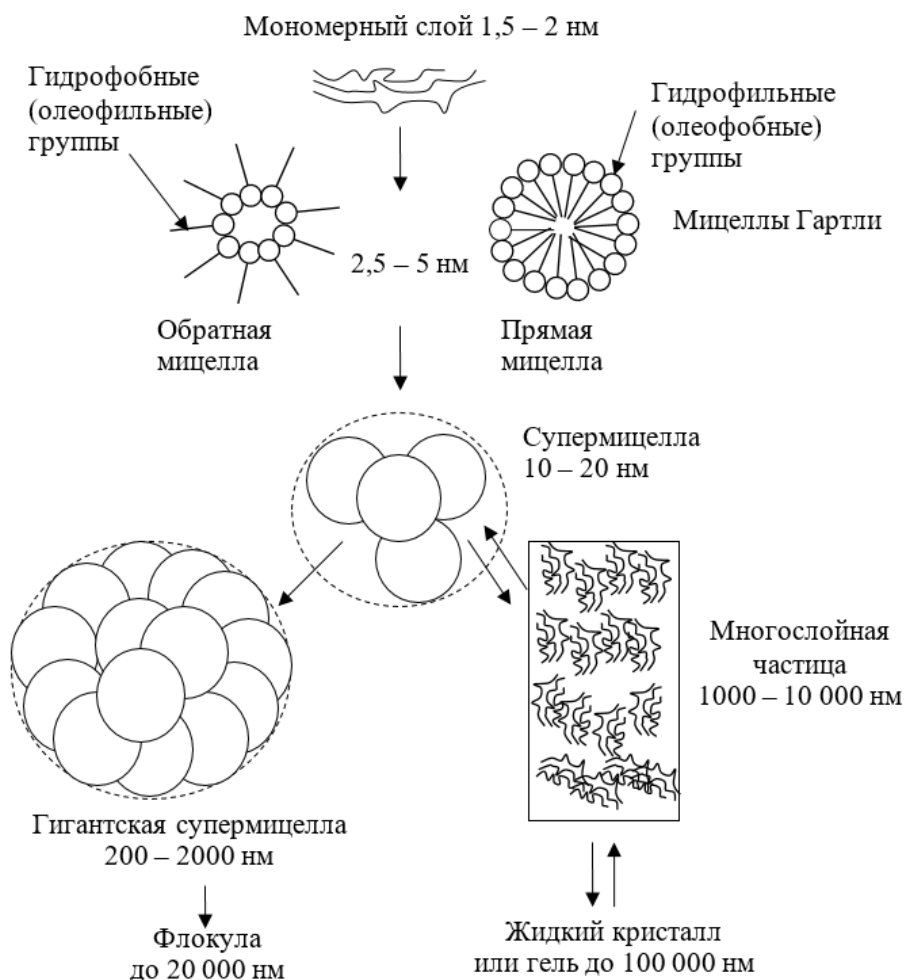


Рисунок 1.4. – Агрегация молекул асфальтенов по теории Т. Ф. Йена [8]

Вследствие высокой полярности и большого сродства асфальтены адсорбируют на поверхности смолы, которые обеспечивают коллоидную стабильность системы. Асфальтеновая мицелла, по мнению Т. Ф. Йена, имеет строение обратной мицеллы. При этом полярные фрагменты асфальтенов ориентируются к центру, которым могут быть вода, минеральные частицы, соединения металлов. Основной движущей силой образования мицеллы является водородная связь. При определенных условиях асфальтены могут менять свое расположение и образовывать мицеллы Гартли – сферические мицеллы, и мицеллы Мак-Бена, принимающие цилиндрическую, дискообразную или палочкообразную форму.

Агрегаты мицелл называются супермицеллами и гигантскими супермицеллами. Углеводородные компоненты могут быть заблокированы внутри скопления мицелл и представлять собой межмицеллярную среду.

При взаимодействии асфальтенов и их мицелл в нефтяных остатках и битумах могут формироваться надмолекулярные структуры различных размеров. Кроме крупных частиц преимущественно сферической формы, ассоциаты асфальтенов, согласно теории Т. Ф. Йена, в высококонцентрированных дисперсных системах могут образовывать объёмные многослойные частицы, с последующим переходом их в состояние жидких кристаллов или гелей.

Контрольные вопросы к теме 1.2

1. Какими общими признаками характеризуются дисперсные системы?
2. Перечислите основные стадии процесса фазообразования.
3. Какие локальные образования могут возникать в нефтяных системах в процессе фазообразования согласно классификации Б. П. Туманяна?
4. Дайте определение понятию «мицелла». В чем заключается отличие мицеллы от ССЕ?
5. Что такое ССЕ? Приведите примеры ССЕ согласно классификации З. И. Сюняева.
6. Что представляет собой ассоциативная комбинация согласно классификации Б. П. Туманяна? Приведите примеры.
7. Что представляет собой агрегативная комбинация согласно классификации Б. П. Туманяна? Приведите примеры.
8. Какие основные закономерности присущи адсорбционно-сольватным оболочкам в ССЕ?
9. Приведите пример образования ССЕ в НДС, ядром которой является пузырек газа.
10. Что представляет собой качественная модель ССЕ, предложенная Ф. Г. Унгером?
11. Перечислите основные этапы агрегации асфальтенов согласно теории Т. Ф. Йена.

Рекомендуемая литература к разделу 1

Основная

1. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 224 с.
2. Туманян, Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника, 2000. – 335 с.

3. Герасимова Н. Н., Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Состав и структура смолистых компонентов легкой и тяжелой нефтей // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330, № 10. – С. 155–164.

4. Шуткова С. А., Доломатов М. Ю., Бахтизин Р. З. и др. Исследование надмолекулярной структуры наночастиц нефтяных асфальтенов // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 4. – С. 220–226.

5. Посадов И. А., Поконова Ю. В. Структура нефтяных асфальтенов. – Л.: ЛГУ, 1977. – 76 с.

6. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: СИФ «Наука» РАН, 1995. – 192 с.

7. Yen T. F., Chilingarian G. V. (eds.) Asphaltenes and Asphalts. – Elsevier, 2000. – 621 p.

8. Structures and dynamics of Asphaltenes. Edited by Oliver C. Mullins and Eric Y. Sheu. 1998. – 450 p.

Дополнительная

9. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии / Под ред. Р. З. Сафиевой, Р. З. Сюняева. – М.: Институт компьютерных исследований; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. – 580 с.

10. Энглин Б. А. Применение жидких топлив при низких температурах. – М.: Химия, 1980. – 208 с.

11. Галимова Г. А., Юсупова Т. Н., Ибрагимова Д. А., Якупов И. Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 20. – С. 60–64.

Раздел 2. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НДС

Тема 2.1. Термодинамические основы формирования НДС

В общем случае термодинамическая работа (потенциал Гиббса) образования НДС определяется по формуле [1]

$$\Delta G_{\text{НДС}} = \Delta G_d + \Delta G_f + \Delta G_h, \quad (2.1)$$

где ΔG_d – работа диспергирования, не связанная с изменением агрегатного состояния и химического состава, Дж;

ΔG_f – работа образования дисперсной частицы при изменении агрегатного состояния, Дж;

ΔG_h – работа образования дисперсной частицы при изменении химического состава дисперсной фазы, Дж.

Уменьшение потенциала Гиббса свидетельствует о самопроизвольном протекании фазообразования. При образовании зародышей новой фазы изменение потенциала Гиббса может быть представлено в виде

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s, \quad (2.2)$$

где ΔG_v – объемная составляющая потенциала Гиббса, взятая со знаком минус, обуславливает уменьшение ΔG за счет перехода из менее устойчивой в более устойчивую фазу, Дж/м³;

ΔG_s – поверхностная составляющая потенциала Гиббса, Дж/м².

Величина ΔG_v определяется степенью метастабильности, или разностью химических потенциалов, в исходной фазе μ_γ и стабильной макрофазе μ_v :

$$-\Delta\mu = \mu_\gamma - \mu_v > 0. \quad (2.3)$$

Величина $-\Delta\mu > 0$ является движущей силой фазового перехода и выражается через соответствующие термодинамические параметры. При выделении твердой или жидкой фазы из пересыщенного раствора и пара величина движущей силы составляет соответственно

$$\Delta\mu = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{C}{C_0}\right), \quad \Delta\mu = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right), \quad (2.4)$$

где C , C_0 – концентрации пересыщенного и насыщенного растворов, моль/л;

P, P_0 – давление пересыщенного и насыщенного пара, Па;

T – температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Примеры формирования НДС из насыщенного раствора или пара:

– образование суспензии в дизельном топливе при температуре ниже температуры помутнения;

– образование аэрозоля при понижении температуры влажного углеводородного газа ниже точки росы.

Химический потенциал в исходной фазе зависит как от концентрации данного компонента, так и от вида и содержания других компонентов в системе. В гетерогенных системах переход компонента может происходить самопроизвольно только из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, для которой его химический потенциал меньше. Такой переход сопровождается уменьшением химического потенциала этого компонента в первой фазе и увеличением во второй. В результате разность между химическими потенциалами компонента в двух фазах уменьшается и при достижении равновесия химический потенциал компонента становится одинаковым в обеих фазах. В любой равновесной гетерогенной системе химический потенциал каждого компонента одинаков во всех фазах.

Если в различных фазах или в разных местах одной фазы химический потенциал какого-либо компонента неодинаков, то в системе самопроизвольно (без затраты энергии извне) происходит перераспределение частиц, сопровождающееся выравниванием химического потенциала. Химический потенциал численно выражается в единицах энергии на единицу количества вещества (Дж/моль) или на единицу массы (Дж/кг).

Составляющая ΔG_S в уравнении (2.2) отвечает появлению избыточной поверхности при возникновении зародыша новой фазы:

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \sigma, \quad (2.5)$$

где r – радиус частицы (зародыша) новой фазы, м;

σ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз, Н/м.

В общем случае работа возникновения единичной сферической частицы дисперсной фазы требует совершения работы

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V_m} (\mu_\gamma - \mu_\nu), \quad (2.6)$$

где V_m – мольный объем новой фазы, м³/моль.

Химический потенциал μ_γ вещества дисперсной частицы малых размеров повышен по сравнению с химическим потенциалом макрофазы (дисперсионной среды) μ_ν на величину

$$\mu_\gamma - \mu_\nu = 2 \frac{\sigma V_m}{r}. \quad (2.7)$$

Из равенства нулю производной по радиусу можно найти положение минимума на кривой $\Delta G(r)$, отвечающего работе образования критического зародыша $\Delta G_{кр}$. Размер критического зародыша определяется как

$$\Delta G_{кр} = 2 \frac{\sigma V_m}{|\Delta\mu|}. \quad (2.8)$$

При подстановке этого значения в уравнение (2.6) получается

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3|\Delta\mu|^2}. \quad (2.9)$$

Потенциал Гиббса единичного зародыша новой фазы радиусом r , окруженного сольватной оболочкой шириной $h_{асо}$ в дисперсионной среде, можно представить уравнением

$$\Delta G = -\frac{4\pi \cdot \Delta\mu \cdot r^3}{3V_m} + \frac{4\pi \left[(r + h_{асо})^3 - r^3 \right] \cdot \Delta\mu_{асо}}{3V'_m} + 4\pi r^2 \alpha, \quad (2.10)$$

где $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов в исходной фазе и стабильной макрофазе, Дж/моль;

$\Delta\mu_{асо}$ – разность химических потенциалов вещества в адсорбционно-сольватной оболочке и дисперсионной среде, Дж/моль;

V_m – мольный объем новой фазы, м³/моль;

V'_m – объем, приходящийся на одну молекулу в адсорбционно-сольватной оболочке, м³/моль;

r – радиус частицы новой фазы, м;

α – поляризуемость молекул, Кл·м²/В;

$h_{асо}$ – ширина адсорбционно-сольватной оболочки, м.

Анализ уравнения (2.10) показывает, что зависимость $\Delta G = f(r)$ имеет два экстремума: минимум ($\Delta G_{кр. \min}$) и максимум ($\Delta G_{кр. \max}$), координаты которых определяются значением радиусов частиц зародышей $r_{кр. \min}$ и $r_{кр. \max}$ [1]. Зависимость энергии образования единичной частицы дисперсной фазы, окруженной сольватной оболочкой, от радиуса зародыша приведена на рисунке 2.1.

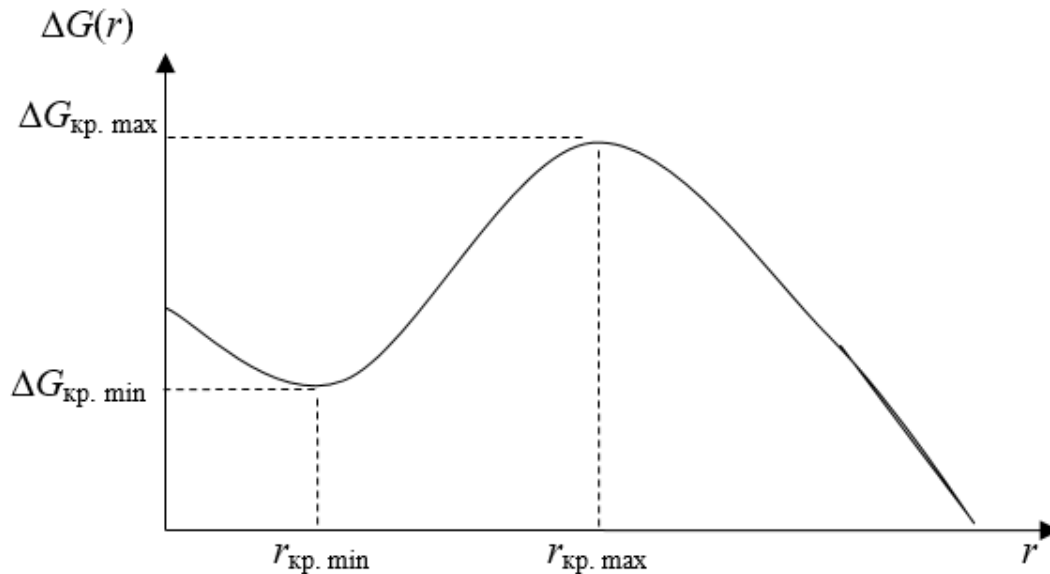


Рисунок 2.1. – Зависимость энергии образования единичной частицы дисперсной фазы, окруженной сольватной оболочкой, от радиуса зародыша

Величина $\Delta G(r)$ имеет точку минимума, которая указывает на существование устойчивых дозародышей радиуса $r_{кр. \min}$. Дальнейшее развитие новой фазы требует преодоления потенциального барьера и образования частиц радиусом $r_{кр. \max}$.

Рост зародышей новой фазы с радиусом больше критического может осуществляться в одном из двух крайних режимов – диффузионном или кинетическом. В диффузионном режиме скорость роста лимитируется скоростью диффузии молекул из дисперсионной среды к поверхности частицы. Под кинетическим понимают режим, при котором скорость роста лимитируется процессами на поверхности частицы.

Поверхностный межфазный слой представляет собой область постепенного изменения свойств при переходе от одной фазы системы к другой. Также постепенно меняется структура поверхностного слоя – от структуры одной фазы до структуры другой фазы. Образование поверхностного слоя

есть результат взаимодействия смежных фаз. Изменения свойств и структуры поверхностного слоя обусловлены действием поверхностной энергии.

При постоянной температуре и давлении поверхностная энергия Гиббса определяется произведением поверхностного натяжения σ (фактор интенсивности) на площадь поверхности дисперсной частицы S (фактор емкости).

Площадь поверхности зависит от ее кривизны и дисперсности фаз. Дисперсность линейно связана с удельной поверхностью $S_{уд}$. Для расчета удельной поверхности системы с шарообразными частицами достаточно знать величину среднего радиуса частицы r :

$$S_{уд} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} \left[\text{м}^{-1} \right], \quad S_{уд} = \frac{3}{r\rho} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right], \quad (2.11)$$

где r – радиус частиц, м;

ρ – плотность частиц, кг/м³.

Поверхностное натяжение является мерой некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое и оказывает большое влияние на процессы межфазного массообмена и коллоидную устойчивость НДС. Изменяя поверхностное натяжение различными внешними воздействиями, можно регулировать размеры и поверхностные характеристики ССЕ в НДС, влиять на процессы переработки нефти и качество нефтепродуктов.

Пример влияния поверхностного натяжения на качество нефтепродуктов: регулирование свойств битумных эмульсий и водно-угольных суспензий путем введения в их состав эмульгаторов и стабилизаторов (см. разделы 5.1.3 «Битумные эмульсии» и 5.3 «Суспензии в нефтепереработке»).

Пример влияния поверхностного натяжения на технологический процесс переработки нефти: интенсификация разрушения водно-нефтяных эмульсий следующим способом. Для снижения поверхностного натяжения на поверхности раздела фаз «нефть – вода» в эмульсию, стабилизированную природными эмульгаторами, в качестве которых выступают соли нафтеновых кислот, смолы, асфальтены, порфирины и прочие поверхностно-активные компоненты нефти, вводят специальные вещества – деэмульгаторы, способные вытеснять молекулы эмульгатора с поверхности раздела фаз. Это способствует разрушению адсорбционно-сольватных оболочек ССЕ и облегчает коалесценцию капель воды при их столкновении при проведении процесса обезвоживания нефти. Данный процесс рассмотрен в разделе 5.1.2 «Способы разрушения эмульсий» настоящего учебного пособия.

Контрольные вопросы к теме 2.1

1. Чем характеризуется объёмная составляющая потенциала Гиббса процесса фазообразования?
2. Как из насыщенного раствора или пара можно получить пересыщенный раствор или пар? Приведите примеры формирования НДС из насыщенного раствора или пара.
3. Чем характеризуется поверхностная составляющая потенциала Гиббса процесса образования зародышей новой фазы? Что способствует её снижению?
4. В каких режимах может осуществляться рост зародышей новой фазы?
5. Каким образом можно влиять на режим протекания процесса фазообразования в НДС? Приведите примеры.
6. Как можно увеличить удельную поверхность частиц дисперсной фазы при условии, что их объём и масса не изменяются?
7. Каким образом можно регулировать величину поверхностного натяжения в НДС? Приведите примеры.

Тема 2.2. Фазовые переходы в нефтяных системах

Фазовым переходом или фазовым превращением в термодинамике называется переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий. Любая смена агрегатного состояния есть фазовый переход.

Различают фазовые переходы первого и второго рода. При фазовом переходе первого рода скачкообразно изменяются самые главные, первичные параметры: удельный объём, количество запасённой внутренней энергии, концентрация компонентов и т. п. Примерами фазовых переходов первого рода являются: плавление и кристаллизация, испарение и конденсация, сублимация и десублимация (рисунок 2.2).

Фазовый переход происходит не сразу во всём объёме вещества, а постепенно. При этом выделяется (или забирается) определённое количество энергии, которая называется теплотой фазового перехода. Для того чтобы фазовый переход не останавливался, требуется непрерывно отводить или подводить это тепло, либо компенсировать его совершением работы над системой. В результате в течение этого времени точка на фазовой диаграмме, описывающая систему, «замирает» (т. е. давление и температура остаются постоянными) до полного завершения процесса.

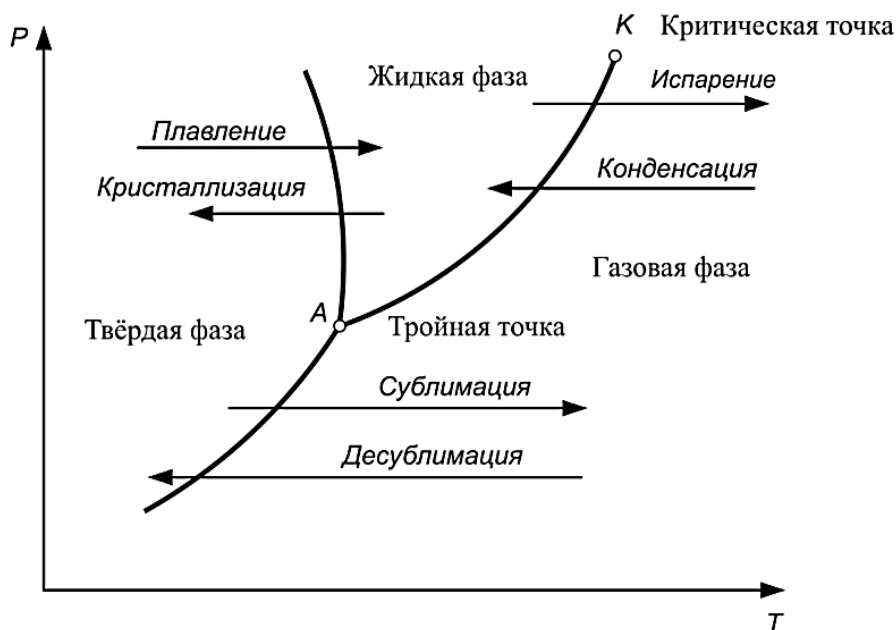


Рисунок 2.2. – Фазовые переходы I рода на фазовой диаграмме

Приведем примеры фазовых переходов I рода в нефтяных системах.

1. *Плавление и кристаллизация углеводородов.* Плавление представляет собой процесс перехода тела из кристаллического твёрдого состояния в жидкое. Плавление происходит с поглощением теплоты и сопровождается скачкообразным изменением теплоёмкости в конкретной для каждого вещества температурной точке превращения, называемой температурой плавления. Примером нефтепродуктов, для которых характерна температура плавления, являются нефтяные парафины, индивидуальные углеводороды, например: цетан, нафталин, бензол и пр.

Кристаллизация из раствора представляет собой совокупность стадий зарождения и роста кристаллов. Движущей силой процесса кристаллизации является пересыщение раствора, под которым понимается избыточная концентрация содержащегося в растворе вещества сверх его растворимости при заданной температуре в рассматриваемом растворителе. Проведение процесса кристаллизации основано на уменьшении растворимости твёрдого вещества при снижении температуры либо на удалении растворителя из насыщенного раствора путем его выпаривания. Примером использования кристаллизации при переработке нефти является процесс сольвентной депарафинизации масляных фракций, позволяющий снизить температуру застывания получаемых базовых масел. Образование кристаллов парафина при понижении температуры также характерно для нефтяных топлив. Температуру начала кристаллизации парафинов в реактивных топливах оценивают по показателю «Температура начала кристаллизации», а в дизельных топливах – по показателю

«Температура помутнения». Температура кристаллизации является одним из основных показателей качества индивидуальных углеводородов.

Температуры плавления и кристаллизации зависят от давления. Увеличение давления приводит к снижению температуры начала кристаллизации углеводородов в связи с тем, что оно способствует возникновению в жидкой фазе центров кристаллизации. С повышением давления температура плавления углеводородов увеличивается, так как они расширяются при плавлении. Однако этот эффект становится заметным только при относительно высоких давлениях. Например, температура плавления бензола повышается на 1 °С при увеличении давления на 35,36 МПа. Однако если вещество сжимается при плавлении, например, вода, то увеличение давления стимулирует фазовый переход и температура плавления снижается.

2. *Испарение и конденсация углеводородов.* Испарение представляет собой процесс фазового перехода вещества из жидкого в газообразное состояние, происходящий на поверхности жидкости. Испарение возможно до наступления динамического равновесия, при котором газовое пространство над жидкостью будет полностью насыщено её парами. Основным показателем, характеризующим испаряемость нефти и нефтепродуктов, является давление насыщенных паров. Это давление, которое оказывают пары на стенки сосуда при испарении жидкости в замкнутом пространстве. Давление насыщенных паров является нормируемым показателем для нефти, авиационных и автомобильных бензинов, некоторых марок реактивного топлива и помимо испаряемости характеризует безопасность их транспортировки и хранения, пусковые свойства бензинов, а также их склонность к образованию паровых пробок в системе питания двигателя. Испаряемость нефти и нефтепродуктов зависит от их химического и фракционного состава. Чем больше в них содержится легкокипящих углеводородов и выше температура, тем больше испаряемость и давление насыщенных паров. Температура, при которой давление насыщенных паров становится равным давлению в системе, называется температурой кипения жидкости.

Существует два предельных режима кипения жидкости – пленочный и пузырьковый. В реальных процессах переработки нефти, как правило, имеют место смешанные режимы кипения. Пленочный режим кипения заключается в испарении молекул вещества с поверхности или пленки жидкой фазы. Кипение в пузырьковом режиме происходит в объеме жидкости через метастабильное состояние и стадию образования газовой эмульсии с последующим переходом пузырьков в газовую фазу. Особенности данного процесса будут рассмотрены ниже.

Температура (при постоянном давлении), при которой углеводородные компоненты смеси газов начинают конденсироваться из газовой фазы, называется точкой росы углеводородов. С повышением давления температура конденсации углеводородов, или точка росы, снижается. Существует критическая температура конденсации, т. е. максимальная температура (см. рисунок 2.2, точка *K* «Критическая точка»), при которой возможно образование жидкой фазы при повышении давления. Выше этой температуры вещество может существовать только в газообразной форме независимо от давления.

3. *Сублимация и десублимация углеводородов.* Сублимация – это переход вещества непосредственно из твердого состояния в газовое, без прохождения через жидкое состояние. Поскольку при сублимации изменяется удельный объём вещества и поглощается энергия (теплота сублимации), сублимация является фазовым переходом I рода. Сублимация происходит при температурах и давлениях ниже тройной точки вещества на его фазовой диаграмме (см. рисунок 2.2, точка *A*), что соответствует самому низкому давлению, при котором вещество может существовать в виде жидкости. Десублимация – это физический процесс перехода вещества из газообразного состояния в твёрдое, минуя жидкое. Десублимация является экзотермическим фазовым переходом. Примером углеводорода, способного к сублимации и десублимации, является нафталин. Нафталин – это твердое вещество, состоящее из неполярных молекул, у которого сублимация может наблюдаться при температуре, ниже температуры плавления (80,3 °C). Понижение давления приводит к интенсификации процесса сублимации. Десублимация нафталина наблюдается на прохладных поверхностях, на которых пары нафталина затвердевают, образуя игольчатые кристаллы.

Сублимация и десублимация также характерны для воды. Сублимация наблюдается при переходе молекул воды из снега или льда в газовую фазу. Примером десублимации паров воды является образования инея на холодных поверхностях.

Для фазового перехода II рода характерно равенство энтропий и объёмов сосуществующих в равновесии фаз, т. е. при таком фазовом переходе не происходит выделение или поглощение теплоты и изменение объёма фаз, но скачком изменяется теплоемкость. Фазовые переходы второго рода сопровождаются изменением симметрии вещества, которая может быть связана со смещением атомов в кристаллической решётке, либо с изменением упорядоченности вещества. Примерами фазовых переходов в НДС II рода являются процессы, в которых параметры системы проходят через критическую точку, например, имеет место обратимый или необратимый переход аморфных материалов в стеклообразное или кристаллическое состояние.

Примером обратимого фазового перехода второго рода в НДС является стеклование нефтяных битумов, наблюдаемое при их переходе при понижении температуры из вязкопластичного в хрупкое состояние. Характерной точкой такого перехода является температура хрупкости битумов. Примером необратимого фазового перехода второго рода, сопровождающегося изменением химического состава фаз, является образование мезофазы в жидкокристаллическом состоянии в реакционной массе при получении пеков и нефтяного кокса [2].

Как говорилось выше, фазовые переходы могут происходить как на поверхности, так и в объёме системы. Например, при кипении жидкости в пузырьковом режиме процесс перехода вещества из жидкой фазы в газообразную (парообразную) фазу протекает в жидкой фазе. В данном случае процесс фазообразования проходит через стадию дисперсного состояния (рисунок 2.3).

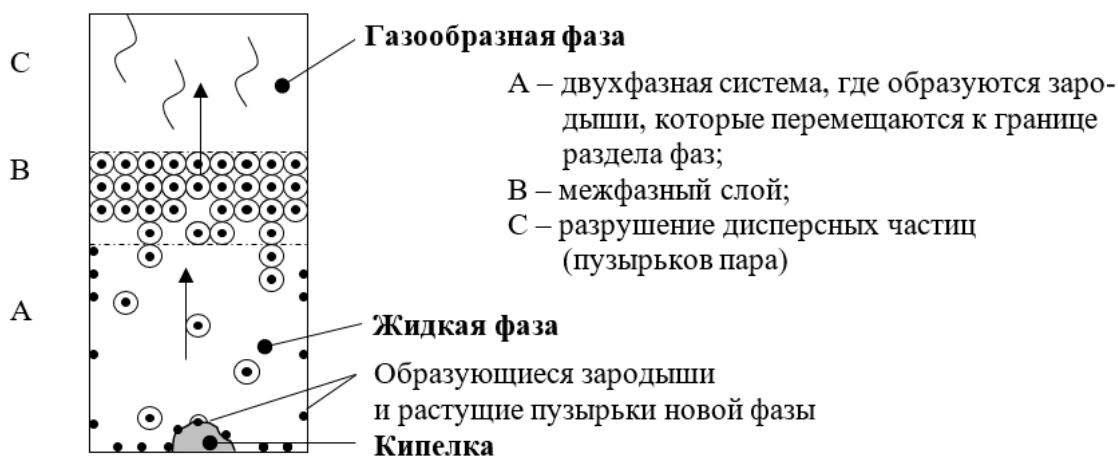


Рисунок 2.3. – Фазообразование в процессе кипения жидкости

Можно выделить следующие стадии процесса кипения – возникновение зародышей паровых пузырьков, их рост, отрыв от поверхности нагрева с последующим всплыванием и переходом в газовую (паровую) фазу. Центры парообразования в процессе кипения располагаются на поверхности раздела фаз «кипелка – жидкость». При этом эффективность кипелки как активатора образования зародышей паровых пузырьков возрастает по мере увеличения количества неровностей на её поверхности, т. е. её шероховатости. Рассмотренный пример иллюстрирует процесс, наблюдаемый при разделении нефти и нефтепродуктов на фракции, отличающиеся по температуре кипения, методом постепенного испарения. Данный метод находит широкое применение в лабораторной практике.

Таким образом, формирование НДС протекает через стадию дисперсного состояния и включает в себя три этапа, в ходе которых исходный молекулярный раствор, при определенных условиях, через метастабильное состояние превращается в дисперсную систему (рисунок 2.4).

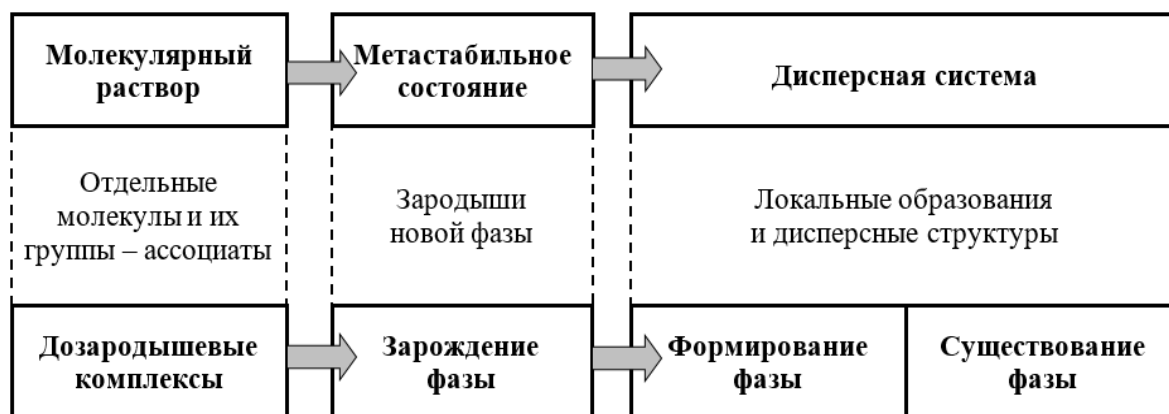


Рисунок 2.4. – Этапы фазообразования в нефтяных системах

На первом этапе в гомогенной системе образуются дозародышевые комплексы. Затем, при благоприятных условиях, формируются зародыши новой фазы, происходит их дальнейший рост и формирование дисперсной системы. На всех этапах фазообразования в нефтяных системах ключевую роль играют силы межмолекулярного взаимодействия между её компонентами и термодинамика формирования НДС.

Контрольные вопросы к теме 2.2

1. Особенности фазовых переходов I и II рода.
2. Особенности фазовых переходов, наблюдаемые при плавлении и кристаллизации углеводородов. Приведите примеры.
3. Особенности фазовых переходов, наблюдаемые при испарении и конденсации углеводородов. Приведите примеры.
4. Особенности фазовых переходов, наблюдаемые при сублимации и десублимации углеводородов. Приведите примеры.
5. Приведите примеры фазовых переходов II рода в НДС.
6. В каких режимах может протекать процесс кипения? В чём заключается их различие с точки зрения фазообразования?
7. Какую роль при кипении жидкостей выполняют кипелки? В чём заключается механизм их действия?

Тема 2.3. Межмолекулярные взаимодействия компонентов в НДС

В зависимости от совокупности внешних параметров различные компоненты нефти могут входить в состав дисперсионной среды или дисперсной фазы НДС. В обоих случаях молекулы подвергаются различным видам межмолекулярного взаимодействия (ММВ). В настоящее время не существует устоявшейся классификации сил ММВ. Некоторые авторы подразделяют их на физические и химические, универсальные и специфические, ближнего и дальнего порядка. Все классификации достаточно условны, поскольку взаимодействия имеют единую природу, и в их основе лежат электростатические и электродинамические взаимодействия ядер и электронов атомов, входящих в молекулы.

Для оценки потенциала или энергии межмолекулярного взаимодействия используют следующую процедуру: выбирают соответствующий модельный потенциал, параметры которого подбираются с учетом того, чтобы расчеты с этим модельным потенциалом удовлетворяли экспериментальным данным. Потенциал межмолекулярного взаимодействия $E(r)$ может быть представлен потенциальной кривой взаимодействия двух молекул от расстояния между ними r :

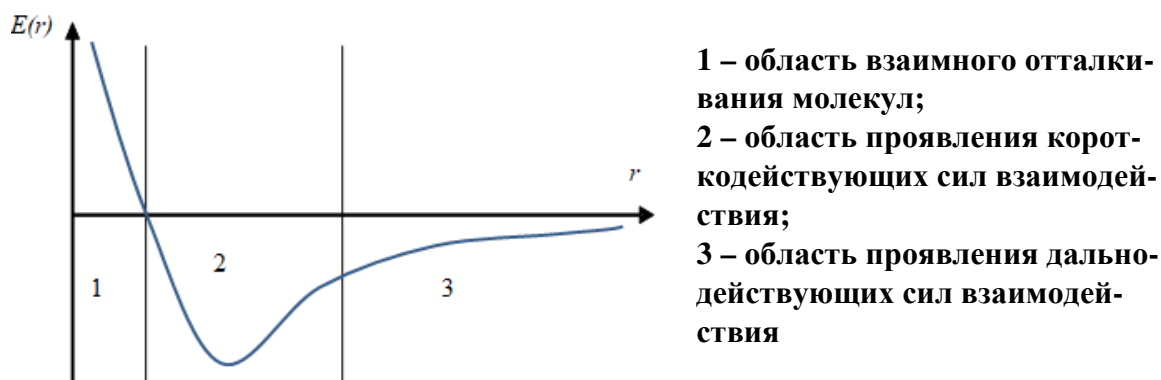


Рисунок 2.5. – Потенциальная энергия взаимодействия двух изолированных молекул в зависимости от расстояния между ними

В общем случае выражение для межмолекулярного взаимодействия может быть представлено в виде [1]:

$$E(r) = Ke^{-K_0r} \pm \frac{K_1}{r} \pm \frac{K_2}{r^2} \pm \frac{K_3}{r^3} \pm \frac{K_4}{r^4} \pm \frac{K_5}{r^5} - \frac{K_6}{r^6}, \quad (2.12)$$

где K, K_0, \dots, K_6 – коэффициенты при членах разложения;
 r – расстояние между молекулами, м.

Первым членом уравнения описываются так называемые короткодействующие силы ММВ, проявляющиеся на малых расстояниях. Они уменьшаются по экспоненциальной зависимости с возрастанием расстояния r и возникают в результате перекрывания электронных волновых функций, отвечающих отдельным атомам или молекулам. Вклад первого члена уравнения в величину $E(r)$ наибольший и представляет собой энергию образования ковалентной связи. Когда два атома взаимодействуют с образованием молекулы, возникает очень большая короткодействующая сила притяжения (знак «минус»), которая приводит к минимуму энергии системы. При меньших расстояниях энергия отталкивания (знак «плюс») возрастает.

Вторым и третьим членом уравнения (K_1 / r , K_2 / r^2) описываются кулоновское взаимодействие ионов между собой и ионов с незаряженными частицами.

Четвертый член (K_3 / r^3) отражает вклад в величину $E(r)$ энергии резонансного взаимодействия, которая возникает при взаимодействии свободных радикалов, содержащих неспаренный электрон, с диамагнитными молекулами.

Пятый и шестой члены (K_4 / r^4 , K_5 / r^5) соответствуют электростатическим мультиполь-мультипольным взаимодействиям диамагнитных молекул, к которым относятся многие углеводороды нефти.

Последний член уравнения (K_6 / r^6) характеризует ван-дер-ваальсовское притяжение молекул, являющееся результатом действия ориентационных, индукционных и дисперсионных сил.

Примечание. Ван-дер-Ваальсовы силы – распространённое название сил межмолекулярного взаимодействия. Межмолекулярное взаимодействие – взаимодействие между молекулами с насыщенными химическими связями. Впервые существование межмолекулярных взаимодействий принял во внимание Й. Ван-дер-Ваальс для объяснения свойств реальных газов и жидкостей.

«Термин «Ван-дер-Ваальсовы силы» не всегда употребляется правильно. В 1873 г. Й. Ван-дер-Ваальс выдвинул предположение о существовании сил межмолекулярного притяжения. Объяснение сил притяжения между неполярными молекулами впервые дал Ф. Лондон в 1930 г. Иногда считают, что Ван-дер-Ваальсовы силы включают только лондоновские силы. Однако в настоящее время принято распространять термин «Ван-дер-Ваальсовы силы» на все слабые межмолекулярные силы, которые включают силы взаимодействия трех типов: постоянный диполь – постоянный диполь (диполь-дипольное притяжение), постоянный диполь – индуцированный диполь (индукционное притяжение) и мгновенный диполь – индуцированный диполь (дисперсионное притяжение или лондоновские силы). Водородную связь, которая намного

сильнее, а кроме того, может быть не только межмолекулярной, но и внутримолекулярной, обычно не включают в “Ван-дер-Ваальсовы силы”»².

Общепризнанным является представление, что межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу и складывается из сил притяжения (ориентационных, индукционных и дисперсионных) и сил отталкивания.

Ориентационные силы действуют между полярными молекулами, обладающими дипольными электрическими моментами. Взаимодействие диполей зависит от их взаимной ориентации, и поэтому силы дипольного взаимодействия называются ориентационными. Хаотическое тепловое движение непрерывно меняет ориентацию полярных молекул, но, как показывает расчёт, среднее по всевозможным ориентациям значение силы имеет определённую величину, не равную нулю. Сила притяжения между двумя полярными молекулами максимальна в том случае, когда их дипольные моменты располагаются вдоль одной линии.

Энергия ориентационного взаимодействия описывается уравнением Кеезома (для молекул с неодинаковыми дипольными моментами):

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 r^6 k_B T}, \quad (2.13)$$

где r – расстояние между центрами диполей, м;

μ_1, μ_2 – дипольные моменты взаимодействия молекул, Кл·м;

k_B – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура, К.

Множитель ($k_B T$) в знаменателе отражает влияние флуктуации на ориентацию диполей вследствие теплового движения, которое возрастает с увеличением температуры.

Ориентационные взаимодействия молекул возможны в НДС, содержащих полярные молекулы, например: асфальтены, смолы, нефтенные кислоты, различные гетероатомные соединения. Следовательно, они будут вносить вклад в суммарную энергию ММВ тех продуктов, в которых они содержатся. Примерами таких продуктов являются нефтяные остатки и битумы. При этом сила ориентационного взаимодействия в содержащихся в этих продуктах ССЕ будет убывать в направлении от центра ядра к периферии адсорбционно-сольватного слоя. Также ориентационные взаимодействия

² Фримантл М. Химия в действии: в 2-х ч. – М.: Мир, 1998. – Ч. 1. – С. 104.

вносят основной вклад в ММВ между компонентами дисперсионной среды и ССЕ в прямых нефтяных и битумных эмульсиях.

«Индукционные (или поляризационные) силы действуют между полярной и неполярной молекулами. Полярная молекула создаёт электрическое поле, которое поляризует молекулу с электрическими зарядами, равномерно распределёнными по объёму. Положительные заряды смещаются по направлению электрического поля, а отрицательные – против. В результате у неполярной молекулы индуцируется дипольный момент»³.

Энергия ММВ в этом случае пропорциональна дипольному моменту полярной молекулы и поляризуемости, характеризующей способность другой молекулы поляризоваться. Эта энергия называется индукционной, так как она появляется благодаря поляризации молекул, вызванной электростатической индукцией. Энергия индукционного взаимодействия описывается уравнением Дебая

$$E_{\text{инд}} = -\frac{1}{r^6} (\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2), \quad (2.14)$$

где α_1, α_2 – поляризуемость молекул как отношение приобретенного дипольного момента (Кл·м) к напряженности поля (В/м);

r – расстояние между молекулами, м;

μ_1, μ_2 – дипольные моменты взаимодействия молекул, Кл·м.

Вклад индукционной составляющей по абсолютной величине невелик и составляет от 5 до 10 % от общей энергии межмолекулярного взаимодействия. Энергия индукционного взаимодействия, как и ориентационного, убывает пропорционально шестой степени расстояния, но индукционное взаимодействие не зависит от температуры. Последнее связано с тем, что ориентация наведенного дипольного момента не может быть произвольной, она однозначно определяется направлением и положением наводящего диполя в пространстве. В связи с тем, что индукционные взаимодействия возникают между полярными и неполярными молекулами, примером НДС, в ММВ которых они вносят значительный вклад, являются эмульсии, образованные полярными и неполярными, но содержащими поляризующиеся молекулы, несмешивающимися жидкостями. Формирование таких эмульсий возможно в процессах экстракции ароматических углеводородов из бензиновых фракций [3] и селективной очистки масляных фракций полярными растворителями [4]. Неполярными или малополярными органическими

³ Большая советская энциклопедия. – М.: Совет. энцикл., 1969–1986.

молекулами, наиболее склонными к поляризации под действием внешнего магнитного поля, являются молекулы ароматических углеводородов и олефинов.

Дисперсионное взаимодействие присуще всем молекулам, как полярным, так и неполярным, и вносит значительный вклад в общую энергию Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Однако наиболее наглядным примером их проявления в НДС является ассоциация молекул *n*-алканов, например в реактивном или дизельном топливе, приводящая к формированию дозародышевых комплексов и далее, при создании условий для протекания процесса фазообразования, к формированию суспензий. Дисперсионные силы обладают аддитивностью и не зависят от температуры. Аддитивность дисперсионных сил проявляется в адсорбции и других процессах, связанных с конденсацией газа. Дисперсионные силы играют большую роль при взаимодействии не только отдельных молекул, но и коллоидных частиц.

Особенностью дисперсионного взаимодействия является его всеобщность: во всех молекулах есть движущиеся электроны, поэтому дисперсионное взаимодействие существенно для всех без исключения молекул, а для неполярных молекул дисперсионное взаимодействие является главным и практически единственным источником сил Ван-дер-Ваальса. Дисперсионное взаимодействие вносит также определенный вклад в энергию связи ионов в молекулах и в ионных кристаллах.

Природа дисперсионного взаимодействия двух неполярных молекул – флуктуация электронного облака молекулы, приводящая к появлению переменного диполя, способного индуцировать диполи в соседних молекулах. Природа этого взаимодействия была выяснена полностью только после создания квантовой механики. В атомах и молекулах электроны сложным образом движутся вокруг ядер. Дипольные моменты неполярных молекул равны нулю, но в каждый момент электроны занимают определенное положение, поэтому мгновенное значение дипольного момента (например, у атома водорода) отлично от нуля. Мгновенный диполь создаёт электрическое поле, поляризующее соседние молекулы. В результате возникает взаимодействие мгновенных диполей. Энергия взаимодействия между неполярными молекулами есть средний результат взаимодействия всевозможных мгновенных диполей с дипольными моментами, которые они наводят в соседних молекулах благодаря индукции. ММВ данного типа называется дисперсионным потому, что дисперсия света в веществе определяется теми же свойствами молекул, что и это взаимодействие. Дисперсионные силы действуют между всеми атомами и молекулами, так как механизм их появления не зависит от того, есть ли у молекул (атомов) постоянные дипольные моменты или нет.

Обычно эти силы превосходят по величине как ориентационные, так и индукционные. Только при взаимодействии молекул с большими дипольными моментами, например молекул воды, энергия ориентационного взаимодействия почти в 3 раза больше энергии дисперсионного взаимодействия. При взаимодействии же таких полярных молекул, как СО, НІ, НВг и других, дисперсионные силы в десятки и сотни раз превосходят все остальные. Очень существенно, что все три типа ММВ одинаковым образом убывают с расстоянием r^{-6} .

Энергия дисперсионного взаимодействия описывается уравнением

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{2I_1I_2\alpha_1\alpha_2}{3r^6(I_1 + I_2)}, \quad (2.14)$$

где I_1, I_2 – потенциалы ионизации компонентов (молекул), кДж/моль;
 α_1, α_2 – поляризуемость молекул, как отношение приобретенного дипольного момента (Кл·м) к напряженности поля (В/м);
 r – расстояние между молекулами, м.

Энергия Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между молекулами нефти невелика и составляет до 4 кДж/моль.

Выше были описаны три основных типа дальнедействующих сил, ответственных за Ван-дер-Ваальсово притяжение между молекулами ($E_{\text{ВВС}}$): ориентационные ($E_{\text{ор}}$), индукционные ($E_{\text{инд}}$) и дисперсионные ($E_{\text{дисп}}$).

$$E_{\text{ВВС}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}}. \quad (2.16)$$

При сближении молекул (или их частей) наряду с вышеприведенными дальнедействующими силами заметными становятся также короткодействующие силы, возникающие при перекрывании электронных облаков молекул (или частей молекул). На больших расстояниях эти силы несущественны, так как электронная плотность спадает практически до нуля уже на отдалении порядка 0,3 нм от ядра атома.

Перекрывание электронных облаков может привести к следующему:

1) если у молекул имеются незаполненные свободные молекулярные орбитали, то могут образоваться донорно-акцепторные, координационные, межмолекулярные и другие химические связи;

2) при перекрывании полностью заполненных атомных или молекулярных электронных оболочек возникают силы ван-дер-ваальсовского отталкивания, связанные с проявлением принципа Паули.

На расстояниях, меньших чем сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов взаимодействующих молекул, между ними возможно образование слабых химических связей. Одной из основных форм слабых взаимодействий являются водородные связи.

При образовании водородной связи помимо электростатического, ориентационного эффекта происходит делокализация электронного заряда, т. е. наблюдается частичный перенос заряда от молекулы донора к молекуле акцептора. Такой перенос электронного заряда дополнительно понижает энергию системы и приводит к образованию комплекса, причём вначале при сближении молекул начинается их взаимная поляризация, а затем перенос заряда. Полная энергия водородной связи включает: энергию кулоновского взаимодействия, энергию поляризации и перенос заряда, энергию отталкивания в водородном мостике. Баланс сил притяжения и отталкивания определяет расстояние в мостике $X - H \dots Y$, где X – атом, имеющий сильную химическую связь с водородом, Y – любой атом, имеющий неподеленную электронную пару. Атом водорода, связанный с электроотрицательным атомом, в силу оттягивания электронного облака σ -связи его партнером можно рассматривать как частично лишенный своего электрона, т. е. частично ионизированный. В связи с этим возникает слабое взаимодействие связанного с электроотрицательным элементом протона с неподеленной парой электронов второго атома.

Образование водородной связи может происходить также при участии в качестве доноров электронов π -связей, т. е. электронов бензольных колец и кратных связей. Атом водорода является акцептором электронов (отрицательно заряжен), а атом Y или соединение, имеющее π -связь, – донором электронов (положительно заряжен).

Таким образом, в нефтяных системах наблюдаются ММВ различной природы и интенсивности, обуславливающие склонность входящих в их состав компонентов к ассоциации и, при благоприятных условиях, к образованию дисперсных систем.

Алканы в нефтяных системах находятся в молекулярном и ассоциированном состояниях. Интенсивность межмолекулярных взаимодействий алканов существенно ниже по сравнению с углеводородами других классов, присутствующих в нефтяных системах. Низкомолекулярные алканы в обычных условиях ассоциатов не образуют. Температура начала образования ассоциата повышается с увеличением молярной массы углеводорода. Так, при температуре 20 °С n -алканы $C_5H_{12} - C_7H_{16}$ ассоциатов не образуют, n - $C_{11}H_{24}$ образует ассоциат из 2–3 молекул, а n - $C_{13}H_{28}$ – из 3–4 молекул. Расчет средней

степени ассоциации молекул *n*-алканов проводился на основе оценки вязкостно-температурных свойств. Число молекул в ассоциате тем больше, чем ниже температура и выше молярная масса *n*-алкана. Это объясняется ослаблением теплового движения молекул углеводородов и усилением энергии межмолекулярного взаимодействия алканов с ростом длины цепи [1]. Ассоциация молекул является первой стадией образования НДС, т. к. она приводит к формированию в нефтяной системе дозародышевых комплексов (см. рисунок 2.4).

Дисперсионное взаимодействие между молекулами *n*-алканов при структурно-химическом подходе определяется числом центров дисперсионного взаимодействия, достигающим в точках кристаллизации предельного значения. Это объясняет давно известный факт отличия температур кристаллизации четных и нечетных *n*-алканов по мере роста числа углеродных атомов.

В случае нечетных *цис*-изомеров в результате возмущающего действия подвижности и расклинивающего влияния концевых метильных групп наблюдается уменьшение числа центров дисперсионного взаимодействия в точках кристаллизации, что приводит к понижению температур кристаллизации и плавления (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6. – Зависимость температуры плавления *n*-алканов от числа атомов углерода

В кристаллическом состоянии молекулы *n*-алканов располагаются параллельно. С увеличением температуры и уменьшением энергии ММВ расстояния между молекулярными цепями *n*-алканов увеличиваются, при этом сохраняется предпочтительная параллельная ориентация.

На степень ассоциации молекул циклоалканов дестабилизирующее влияние оказывает алкильный заместитель. Степень ассоциации молекул циклогексана, метилциклогексана и этилциклогексана в зависимости от температуры приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1. – Степень ассоциации циклоалканов в зависимости от температуры

Компонент	Среднее число молекул в ассоциате при температуре, °С						
	0	10	20	30	40	50	60
Циклогексан	–	–	4,5	4,5	4,4	3,9	3,5
Метилциклогексан	2,0	2,0	1,9	1,8	1,8	–	–
Этилциклогексан	1,7	1,7	1,6	1,4	1,4	–	–

Циклоалканы в отличие от алканов с таким же числом углеродных атомов находятся в ассоциированном состоянии при более высоких температурах.

Средняя степень ассоциации молекул бензола, как и у циклоалканов, уменьшается по мере роста длины заместителя. Так, при 20 °С у бензола в состав ассоциата входит в среднем 4,5 молекулы, у толуола – 1,9, у этилбензола – 1,3, у ксилолов примерно 1,6 – 1,7 молекулы.

В наибольшей степени к ассоциации в нефтяных системах склонны асфальто-смолистые вещества. Они могут находиться в нефти и нефтепродуктах в молекулярном, коллоидно-диспергированном состоянии или в виде макрофазы (отложений).

Зависимость размеров ассоциатов асфальтенов в растворе толуола и циклогексана от концентрации асфальтенов в растворе приведена в таблице 2.2.

Таблица 2.2. – Зависимость размеров ассоциатов асфальтенов в растворе толуола и циклогексана от их концентрации в растворе

Концентрация асфальтенов, % мас.	Размер ассоциатов в растворителе, нм	
	толуол	циклогексан
2	5	2
4	5	2
6	10	10
10	13,5	13,5

ММВ имеют место между всеми компонентами нефтяных систем (молекулами, входящими в состав дисперсной фазы, дисперсионной среды, адсорбционно-сольватной оболочки) и оказывают существенное влияние на их физико-химические, оптические и другие свойства: вязкость, коэффициент диффузии, электропроводность и пр.

Наиболее простым и доступным методом оценки межмолекулярных взаимодействий углеводородов и компонентов НДС является метод вискозиметрии. Вязкость, или сопротивляемость течению, зависит от силы ММВ в системе, формы, структуры, молярной массы молекул или дисперсных частиц, интенсивности внешних воздействий (температуры, напряжения сдвига и пр.).

Типичным примером проявления сил ММВ является отклонение вязкого течения жидкостей и дисперсных систем от закона Ньютона. Если для жидкости закон Ньютона выполняется, т. е. при увеличении напряжения сдвига τ (Па) скорость сдвига D_γ (c^{-1}) увеличивается пропорционально (и наоборот), то такие жидкости называются *ньютоновскими*:

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = D_\gamma, \quad (2.17)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с;

D_γ – скорость сдвига как производная по времени от усилия, вызванного напряжением сдвига, действующим на слой жидкости, c^{-1} .

Если увеличение напряжение сдвига вызывает непропорциональный рост скорости сдвига (и наоборот), то такие жидкости называются *неньютоновскими*. Неньютоновские жидкости также делятся на псевдопластичные – не обладающие пределом текучести, и вязкопластичные – имеющие предел текучести. Примером НДС, проявляющей при определенных условиях как вязко-пластичные, так и псевдопластичные свойства, являются нефтяные битумы. В расплавленном состоянии битумы являются псевдопластичными жидкостями. В интервале температур от температуры размягчения до температуры хрупкости битумы проявляют вязкопластичные свойства.

ММВ компонентов нефти приводят к образованию надмолекулярных структур, характеризующихся структурной вязкостью. Структурная вязкость – вязкость, связанная с возникновением структуры в жидкости и зависящая от градиента скорости течения. Структурная вязкость характерна для дисперсных систем (в т. ч. коллоидных растворов) и растворов полимеров. Возникновение структурной вязкости в перечисленных системах обусловлено тем, что при течении «структурированной» жидкости работа внешних сил затрачивается не только на преодоление истинной (ньютоновской) вязкости, но и на разрушение структуры, переориентацию молекул или частиц в потоке и т. п.

На рисунке 2.7 приведены кривые текучести и кривые вязкости ньютоновской и неньютоновской жидкостей.

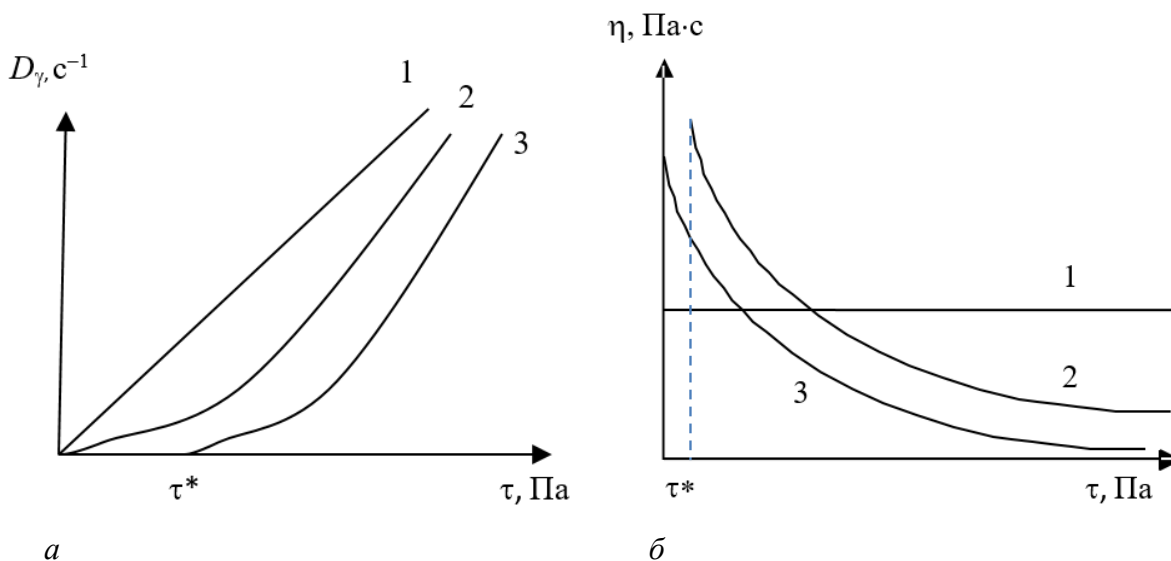
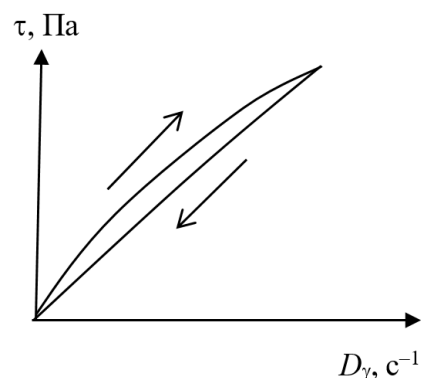


Рисунок 2.7. – Кривые текучести (а) и кривые вязкости (б) ньютоновской (1) и неньютоновской псевдопластичной (2) и вязкопластичной (3) жидкостей (τ^* – предел текучести)

Причины, приводящие к снижению вязкости при увеличении напряжения сдвига у псевдопластичных жидкостей, заключаются в следующем. Многие жидкие продукты, которые кажутся однородными, фактически состоят из нескольких составных частей: частиц неправильной формы или капель одной жидкости диспергированной в другой, макромолекул с длинными запутанными и петляющими молекулярными цепями. В покое все эти продукты сохраняют определенный внутренний порядок, отвечающий минимальной свободной энергии в системе. При приложении усилия (напряжения сдвига) частицы (молекулы) будут развёрнуты в направлении течения. Молекулы в растворе или расплаве могут распутываться, вытягиваться и ориентироваться параллельно движущей силе. Происходит разрушение структуры и разрыв межмолекулярных связей. Это позволяет молекулам или частицам скользить мимо друг друга, т. е. вязкость определяется сопротивлением дисперсионной среды и характером обтекания ею частиц дисперсной фазы.

Для того чтобы определить значение энергии, необходимой для разрушения межмолекулярных связей между компонентами надмолекулярных структур, необходимо при помощи метода ротационной вискозиметрии построить кривую текучести с гистерезисом (рисунок 2.8), т. е. вначале при возрастании, а затем при убывании скорости сдвига, и рассчитать площадь области между кривыми текучести.

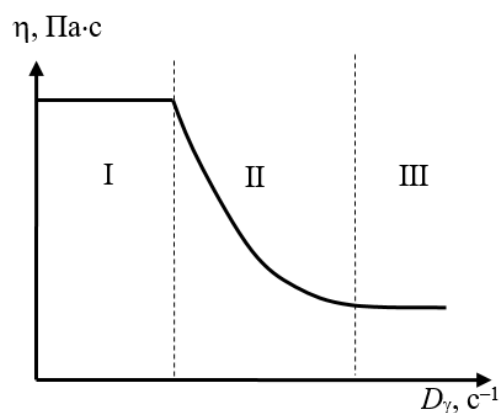
Рисунок 2.8. – Кривая текучести псевдопластичной жидкости с гистерезисом. Стрелки указывают направление изменения скорости сдвига



Величина, равная площади между кривыми текучести, эквивалентна энергии, необходимой для разрушения межмолекулярных связей в образце.

Следует отметить, что вязкое поведение ассоциированных жидкостей и дисперсных систем существенно различается в интервале от низких до очень высоких скоростей сдвига. Например, при низких скоростях сдвига псевдопластичные жидкости ведут себя подобно ньютоновским жидкостям (рисунок 2.9, область I). На этом участке сдвиг осуществляется за счет флуктуационного процесса разрушения и последующего восстановления коагуляционных контактов или межмолекулярных связей.

Рисунок 2.9. – Кривая вязкости псевдопластичной жидкости



В области II наблюдается снижение вязкости с возрастанием скорости сдвига. Происходит разрушение межмолекулярных связей и коагуляционных контактов между дисперсными частицами. В области III вязкость вновь не зависит от скорости сдвига. Достигнута полная ориентация макромолекул или частиц в системе. Напряжение сдвига значительно превосходит силы ММВ. Однако кривая вязкости в области III будет иметь такой вид только при ламинарном течении жидкости.

С ММВ связано такое явление, как тиксотропия. Вязкостно-временная кривая, характеризующая тиксотропные свойства системы, приведена на рисунке 2.10.

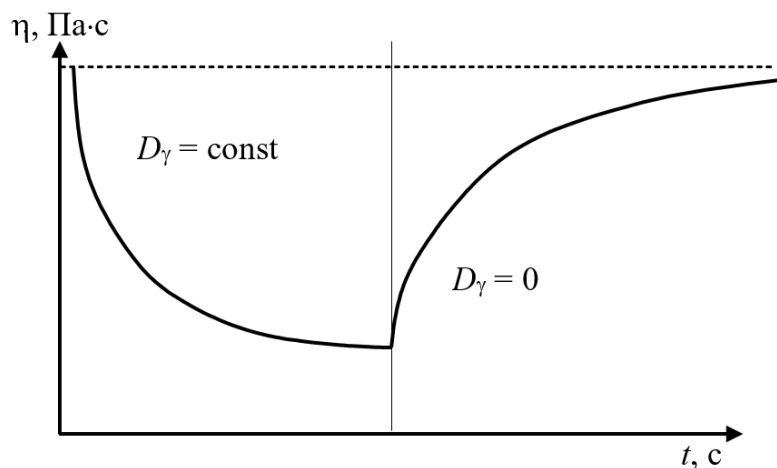


Рисунок 2.10. – Вязкостно-временная кривая

Тиксотропия характерна для многих дисперсных систем. Вязкостно-временная кривая характеризует две фазы превращения: гель быстро переходит в золь или раствор под действием постоянной скорости сдвига, а затем, после снятия нагрузки, золь или раствор превращается обратно в гель. В качестве примера можно привести пластичные смазки, которые должны обладать хорошей смазывающей способностью при приложении нагрузки и в тоже время не вытекать из узлов трения. Сущность явления тиксотропии заключается в восстановлении межмолекулярных связей в системе после снятия напряжения сдвига до состояния, отвечающего минимуму свободной энергии в системе. Тиксотропия является специфическим свойством коагуляционных дисперсных структур, строение и свойства которых будут рассмотрены в теме 3.1.

Контрольные вопросы к теме 2.3

1. Дайте определение понятию «межмолекулярное взаимодействие».
2. Приведите примеры НДС, формирование которых обусловлено главным образом следующими ММВ: ориентационными, дисперсионными, индукционными.
3. Какой вид ММВ преобладает в дисперсной фазе нефтяных остатков?
4. Какой вид ММВ преобладает в моторных топливах?
5. Оказывает ли влияние температура на ММВ? Объясните почему.
6. Какие органические молекулы и почему наиболее склонны к поляризации?
7. Как изменяется энергия ММВ с увеличением расстояния между молекулами?

8. Приведите примеры формирования внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей.
9. Почему температура плавления у пропана ниже, чем у метана и этана?
10. Чем отличаются псевдопластичные жидкости от вязкопластичных жидкостей? Приведите примеры.
11. Дайте определение понятию «структурная вязкость». Почему ассоциированные жидкости и дисперсные системы имеют текучесть, свойственную для неньютоновских жидкостей?
12. Дайте определение термину «тиксотропия». В чём заключается сущность данного явления?

Тема 2.4. Фазовые переходы и концепция экстремальных состояний НДС. Теория регулируемых фазовых переходов

Рассмотрим, каким образом достигается энергетическое равновесие в НДС между фазами с точки зрения З. И. Сюняева.

На ССЕ в дисперсионной среде действуют три силы: силы притяжения ($F_{вз}$) и отталкивания ($F_{от}$) молекул в ядре, а также сила межмолекулярного взаимодействия в дисперсионной среде ($F_{ММВ\ дс}$). Соотношение этих сил определяет состояние ССЕ. Если $F_{вз} - F_{от} - F_{ММВ\ дс} > 0$, то в системе происходит формирование ядра ССЕ при одновременном снижении ширины адсорбционно-сольватной оболочки. При $F_{вз} - F_{от} - F_{ММВ\ дс} < 0$ происходит обратная картина: уменьшение радиуса ядра r и увеличение ширины $h_{асо}$. Постоянное значение r и $h_{асо}$ достигается при равенстве баланса сил в системе, схематически представленной на рисунке 2.10.

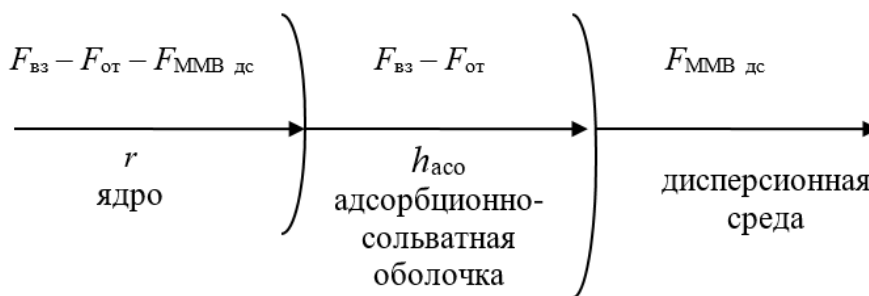


Рисунок 2.11. – Баланс сил, действующих в НДС

При таком подходе, регулируя баланс указанных сил, можно управлять размерами ядра и адсорбционно-сольватной оболочки ССЕ. При этом вводятся такие понятия:

- 1) растворяющая сила – сила, необходимая для перевода единицы вещества дисперсной фазы из ассоциированного состояния в молекулярное;
- 2) агрегирующая сила – сила, с которой дисперсионная среда взаимодействует с ядрами ССЕ, увеличивая их размер;
- 3) диспергирующая сила – сила обратная агрегирующей силе.

Условие равновесия между фазами может быть записано следующим образом:

$$2r(F_{вз} - F_{от} - F_{ММВ\ дс}) = 2h_{асо}(F_{вз} - F_{от}), \quad (2.18)$$

$$\text{откуда } h_{асо} / r = 1 - [F_{ММВ\ дс} / (F_{вз} - F_{от})].$$

Из анализа зависимости (2.18) вытекает следующее:

1) при $F_{ММВ\ дс} = F_{вз} - F_{от}$ наступает первое экстремальное состояние, при котором $h_{асо}$ минимально (фактически равно нулю), а r максимально. В таких условиях начинается процесс дезагрегирования ССЕ;

2) с увеличением относительного значения $F_{ММВ\ дс}$ наступает второе экстремальное состояние, когда $h_{асо}$ максимально, а r минимально. Система наполнена в максимальной степени зародышами. Несмотря на относительное увеличение $F_{ММВ\ дс}$ радиус ядра r уменьшиться до нуля не может. Переход из первого экстремального состояния во второе характеризуется дезагрегированием ядра и увеличением адсорбционно-сольватной оболочки;

3) при $F_{ММВ\ дс} < F_{вз} - F_{от}$ радиус ядра растет, а $h_{асо}$ уменьшается, что сопровождается агрегированием ССЕ;

4) при $F_{ММВ\ дс} > F_{вз} - F_{от}$ радиус ядра уменьшается, а $h_{асо}$ растет, что сопровождается дезагрегированием ССЕ.

На рисунке 2.12 приведена динамика изменения отношения $h_{асо} / r$ в зависимости от изменения баланса сил в дисперсной системе.

Таким образом, регулируя баланс сил, можно в широких пределах изменять геометрические размеры ССЕ и свойства НДС, в том числе и структурно-механические.

Переход НДС в первое или второе экстремальные состояния сопровождается изменением размеров ядра и адсорбционно-сольватной оболочки ССЕ и их составов, что влечет за собой изменение площади поверхности раздела фаз и межфазной поверхностной энергии.

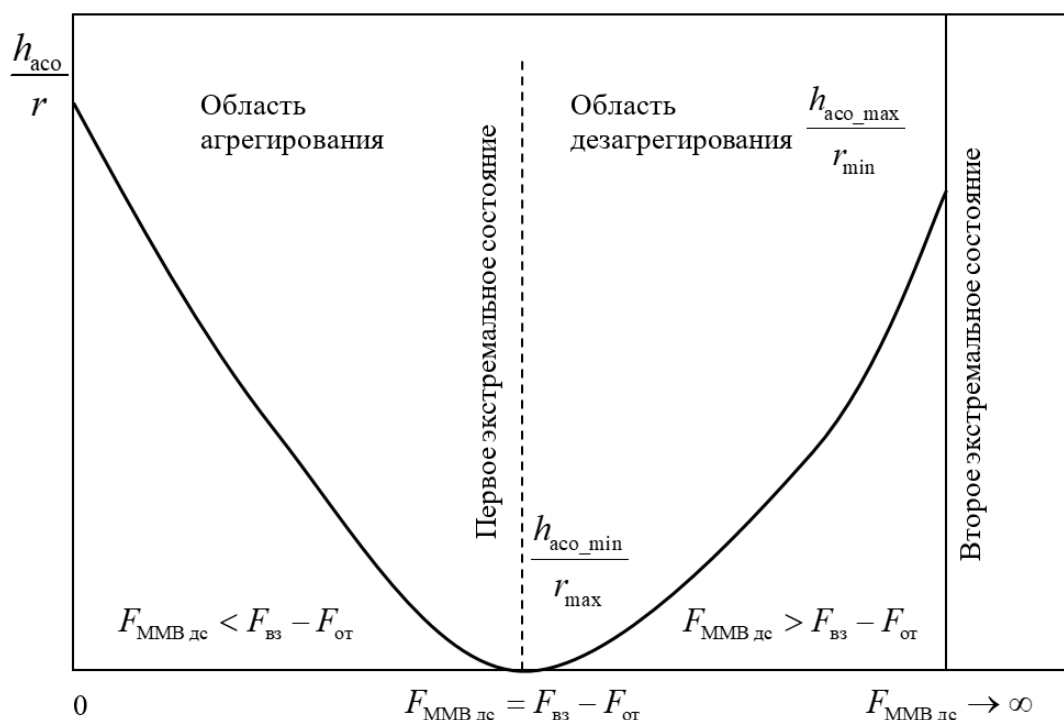


Рисунок 2.12. – Динамика изменения соотношения h_{aco} / r в зависимости от изменения баланса сил в дисперсной системе

Явление экстремального изменения размеров ядра и адсорбционно-сольватной оболочки ССЕ лежит в основе теории регулируемых фазовых переходов, разработанной З. И. Сюняевым.

«Отметим основные положения теории регулируемых фазовых переходов:

1) *переход из одной фазы в другую (например, переход из жидкого состояния в паробразное или твердое) осуществляется только через стадию дисперсного состояния;*

2) *в качестве структурного элемента НДС принимается ССЕ;*

3) *геометрические размеры ССЕ и соответственно физико-химические и технологические свойства НДС под совокупным влиянием внешних воздействий изменяются экстремально или полиэкстремально, если в дисперсионной среде отсутствуют или существуют незначительные препятствия для изменения размеров элементов структуры дисперсной фазы;*

4) *при наличии в НДС макроскопического слоя между гомогенными фазами продолжительность жизни ССЕ в слое составляет от долей секунды до минут (динамическое состояние НДС), при отсутствии слоя она может быть бесконечно большой (статическое состояние НДС);*

5) *по мере изменения размеров ядра происходит непрерывное перераспределение углеводов между макрофазами, что влияет на тепло-*

и массообменные процессы и, в конечном счете – на выход и качество получаемых нефтепродуктов;

б) технологические процессы добычи, переработки нефти необходимо реализовать при оптимальных размерах элемента дисперсной фазы и высоты макроскопического слоя, т. е. в **критических состояниях размеров ССЕ**; такие состояния НДС называются **активными**, а процесс, при котором достигается внешними воздействиями активное состояние, называется **активированием** или **модифицированием** размеров ССЕ;

7) между отношениями размеров ССЕ при фазовых переходах и свойствами (например, между отношениями $r_{заст} / r_{кип}$ и $t_{заст} / t_{кип}$) до и после внешнего воздействия существуют пропорциональные зависимости;

8) активное состояние НДС достигается совокупными внешними воздействиями на неё (смешением в оптимальном соотношении нефтей различной природы, введением оптимального количества добавки в композицию и механическими воздействиями), в результате которых достигается синергетический эффект»⁴.

С практической точки зрения важным является определение экстремального или активного состояния НДС. Это обычно делается в лабораторных условиях. График зависимости размеров ССЕ, физико-химических и технологических свойств от интенсивности внешних воздействий обычно называют экстреграммой. В соответствии с этим различают следующие виды экстреграмм:

1) экстреграммы вида «внешние воздействия – размер», например, зависимость размеров ядра и адсорбционно-сольватной оболочки ССЕ от параметра внешнего воздействия. Внешними воздействиями могут быть: изменение концентрации активирующей добавки, изменение частоты ультразвуковых и электромагнитных колебаний, напряжения магнитного поля, частоты вращения мешалки и т. д.;

2) экстреграммы вида «внешнее воздействие – свойство», например, изменение структурно-механических свойств дисперсной системы под влиянием какого-либо внешнего воздействия;

3) экстреграммы вида «внешнее воздействие – технологический показатель». Этот вид экстреграмм применяется для выдачи окончательных рекомендаций для использования результатов исследований в промышленных условиях. К технологическим показателям относятся: выход, качество продуктов и изменение параметров процесса при внешних воздействиях.

⁴ Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – С. 113–114.

Все эти изменения регистрируются в лабораторных условиях при моделировании того или иного технологического процесса и могут быть использованы также для определения активного состояния.

Все три вида экстреграмм взаимосвязаны друг с другом, могут быть использованы в отдельности или все вместе для контроля правильности выдаваемых рекомендаций.

Следует отметить, что прежде чем использовать для интенсификации любого технологического процесса какое-либо внешнее воздействие необходимо исследовать физико-химические свойства НДС, построить соответствующие экстреграммы и выбрать оптимальные условия. Выбор наугад интенсивности и вида внешних воздействий может привести не к улучшению тех или иных показателей, а, наоборот, к их ухудшению.

Контрольные вопросы к теме 2.4

1. Какие силы действуют на ССЕ в НДС? В каких условиях будет протекать процесс дезагрегатирования ССЕ?
2. Что понимается под экстремальным состоянием ССЕ в НДС?
3. К каким фазовым переходам применима теория регулируемых фазовых переходов З. И. Сюняева?
4. Основные положения теории регулируемых фазовых переходов З. И. Сюняева.
5. Что такое «активное состояние НДС»? Приведите примеры активации НДС в различных технологических процессах.
6. Что понимается под термином «экстреграмма»? Приведите примеры экстреграмм.

Рекомендуемая литература к разделу 2

Основная

1. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 224 с.
2. Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998. – 446 с.

Дополнительная

3. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов. – М.: Химия, 1980. – 336 с.

4. Капустин В. М., Тонконогов Б. П., Фукс И. Г. Технология переработки нефти: в 4-х ч. – М.: Химия, 2014. – Ч. 3: Производство нефтяных смазочных материалов. – 328 с.
5. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника, 2000. – 335 с.
6. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии / Под ред. Р. З. Сафиевой, Р. З. Сюняева. – М.: Институт компьютерных исследований; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. – 580 с.
7. Филенко Д. Г., Дадашев М. Н., Винокуров В. А. Сверхкритическая флюидная технология в нефтепереработке и нефтехимии // Вести газовой науки. – 2011. – № 2(7). – С. 82–92.
8. Волков В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. – СПб.: Лань, 2015. – 672 с.
9. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 416 с.

Раздел 3. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Тема 3.1. Виды нефтяных дисперсных структур и теории их образования

«Дисперсная структура – это неупорядоченная пространственная сетка в дисперсной системе (каркас), образованная частицами дисперсной фазы, соединёнными молекулярными силами различной природы. Формирование дисперсных структур сопровождается загущением (возрастанием структурной вязкости) или отвердеванием первоначально жидкой системы. Структурная сетка может занимать при этом от нескольких сотых долей % до нескольких десятков % от объёма системы, а в некоторых случаях заполнять практически весь объём»⁵.

Дисперсные структуры можно классифицировать:

- по химическому и минералогическому составу;
- по геометрическому строению структуры, включая совокупность параметров, которые характеризуют геометрическое строение, взаимное расположение структурных элементов;
- по виду и структуре связей между различными элементами;
- по характеристикам элементов, определяющим свойства материала.

Согласно П. А. Ребиндеру, структуры в коллоидных и микрогетерогенных системах можно разделить на *коагуляционные* (тиксотропно-обратимые) и *конденсационно-кристаллизационные* (необратимо-разрушающиеся) [1].

К коагуляционным относятся структуры, возникающие в результате понижения агрегативной устойчивости дисперсных систем. При истинной коагуляции, когда частицы полностью теряют фактор устойчивости (двойной электрический слой, сольватную оболочку и т. д.), они слипаются друг с другом, образуя компактные агрегаты. Достигнув определенного размера, эти агрегаты образуют плотный коагулят. Если же происходит неполная потеря фактора устойчивости, в результате слипания частицы образуют пространственную сетку, в петлях которой находится дисперсионная среда. В этом случае происходит образование геля.

На процесс образования гелей влияет ряд факторов. Например, концентрация дисперсной фазы сильно сказывается на скорости образования

⁵ Большая советская энциклопедия. М.: Совет, энцикл., 1969–1986.

геля и его прочности, т. к. с повышением концентрации частиц увеличивается число контактов, приходящихся на единицу объема системы. Уменьшение размеров частиц при постоянной концентрации дисперсной фазы также способствует гелеобразованию.

Большое значение для гелеобразования имеет форма частиц. Образование геля облегчается, если частицы имеют концы, углы и ребра. В этих местах двойные электрические слои или ребра наименее развиты, так что взаимодействие частиц происходит именно по этим участкам. Для образования структуры требуется меньше дисперсной фазы, представляющей собой палочкообразные или пластинчатые частицы, чем дисперсной фазы, состоящей из сферических частиц.

На скорость образования и свойства гелей также влияет температура. С её повышением, в результате увеличения интенсивности броуновского движения, гели могут переходить в золи. Однако возможно и обратное превращение. Например, нефть, находящаяся в состоянии золя, может перейти в гель после повышения температуры на (7–10) °С. Механизм данного перехода, вероятно, состоит в снижении сорбционно-сольватного фактора устойчивости НДС за счёт разрушения адсорбционно-сольватных оболочек, образуемых молекулами смол вокруг асфальтенов. Лишенные этих оболочек, асфальтены приобретают существенную поверхностную активность и начинают играть роль цементирующих агентов в образовании протяженного пространственного каркаса микрокристаллов парафинов, иммобилизирующих молекулы более легких компонентов нефти [2].

Механическое воздействие, например перемешивание, обычно препятствует образованию геля. Однако в некоторых случаях гель при слабом перемешивании может образовываться из агрегативно неустойчивых золь, содержащих сильно ассиметричные частицы. Это явление получило название *реопексии*. Причину реопексии некоторые исследователи видят в том, что параллельная ориентация вытянутых частиц при течении благоприятствует установлению между ними контактов и, следовательно, способствует образованию геля. Другие исследователи считают, что причиной реопексии является возникновение при движении системы слабой турбулентности, разрушающей двойной электрический слой или сольватную оболочку, что облегчает установление контакта между частицами [3].

Специфическим свойством коагуляционных структур является тиксотропия. Сущность данного явления заключается в том, что связи, разрушенные при механическом воздействии, восстанавливаются в результате взаимодействия частиц дисперсной фазы. Тиксотропия имеет место не только, когда система находится в покое, но и при её течении со скоростью меньшей

той, которая обусловила данную степень разрушения первоначальной структуры. При переходе от одного режима течения к другому с большей скоростью обычно, но не всегда (явление дилатансии), наблюдается дополнительное разрушение структуры, что понижает эффективную вязкость и прочность структуры. Наоборот, при переходе от установившегося режима течения к течению с меньшей скоростью, как правило, происходит некоторое восстановление структуры, и, соответственно, эффективная вязкость и прочность системы увеличиваются.

Дилатансия характерна для очень концентрированных агрегативно устойчивых суспензий, у которых нет постоянного контакта между частицами. О. Рейнольдс, открывший это явление, объяснил его тем, что движение системы возможно только при малых напряжениях сдвига и малом изменении относительного положения частиц. При больших напряжениях сдвига происходит сближение частиц и уменьшение свободного пространства для течения, в результате чего оно сильно затрудняется или приостанавливается. Дилатансия может проявляться в битумно-минеральных смесях, например битумных мастиках и асфальтобетонах.

К *конденсационно-кристаллизационным структурам* относятся структуры, возникающие либо в результате образования прочных химических связей между частицами (конденсационные структуры, например нефтяной кокс), либо вследствие сращивания ССЕ в процессе образования новой фазы (кристаллизационные структуры, например структуры, образующиеся в нефтепродуктах при кристаллизации нефтяных парафинов и церезинов). Мельчайшие частицы новой (дисперсной) фазы, возникнув в недрах гомогенной среды, увеличиваются в размерах, срастаются и образуют структурную сетку с прочными фазовыми контактами. Такая дисперсная структура может быть упруго-хрупкой или эластичной (в зависимости от механических свойств составляющей её фазы), но она лишена пластичности и тиксотропии, т. е. разрушается необратимо.

На образование связей, а следовательно, и на свойства этих структур сильное влияние оказывают добавки различных ПАВ, изменяющих форму и размеры формирующихся кристаллов, а также условия их срастания, например скорость нагревания или охлаждения системы.

Структура полидисперсных материалов природного происхождения, в том числе и НДС, имеет, как правило, иерархическое строение. Структура таких материалов представляет собой сложный ансамбль макро- и микро-элементов или частиц (различных по своим физико-химическим свойствам, размерам и формам), распределенных в объёме материала и взаимодействующих между собой.

В настоящее время активно развивается теория о фрактальном строении дисперсных структур, в том числе и нефтяных. Под термином «фрактал» понимается элемент структуры системы, трансляцией которого может быть создан каркас этой структуры [4]. В качестве такого элемента может выступать как отдельная частица дисперсной фазы, так и группа частиц. Из этих частиц формируется фрактальный кластер (агрегат), представляющий собой систему большого числа связанных атомов или молекул, которые внутри этой системы сохраняют свою индивидуальность. Этот термин также распространяется и на системы, состоящие из большого числа связанных микроскопических частиц [5]. Фрактальный кластер может образовываться при коагуляции частиц дисперсной фазы, например, в суспензиях, или их агрегации в аэрозолях, содержащих частицы в твердом агрегатном состоянии.

Главными свойствами фракталов являются самоподобие и иерархичность. Самоподобие – свойство частей быть подобными всей структуре. Самоподобие предполагает, что копирование и масштабирование некоторого «эталонного» образа позволяет природе легко создавать сложную многомасштабную структуру.

Другим важным свойством фракталов является их иерархичность, т. е. способность повторяться в разных масштабах пространства и времени. Однако существует четкий критерий принадлежности объекта к фракталам – объект нельзя считать фрактальным, если он не обладает свойством самоподобия, но можно, если он не иерархичен.

Фрактальные структуры широко распространены в природе. Фрактальны пористые минералы и горные породы, расположение ветвей, узоры листьев, капиллярная система растений, кровеносная, нервная, лимфатическая и другие системы в организмах животных и человека, реки, облака, линия морского побережья, горный рельеф, «морозные» узоры на стекле и многое другое. Фрактальны практически все поверхности твердых тел. Образование фрактальных структур характерно и для НДС. В частности, они обнаружены в нефтяных остатках, пеках и битумах [6; 7]. Фрактальные структуры возникают как устойчивые образования, когда требуется осуществить захват пространства малым числом элементов, в роли которых выступают парамагнитные соединения, содержащиеся в нефтяных остатках [8]. Модель структуры фрактального кластера, полученного в процессе ассоциации твердых частиц, представлена на рисунке 3.1.

Подобные фрактальные кластеры древовидной или дендритной структуры могут образовываться и в НДС, например, из кристаллов парафина. Но для этого в нефтепродукте должны содержаться модификаторы кристаллической структуры парафинов. В качестве таких модификаторов могут

выступать ПАВ, например асфальтены и депрессорные присадки. Механизм действия модификаторов кристаллической структуры парафинов рассмотрен ниже в теме 3.2.

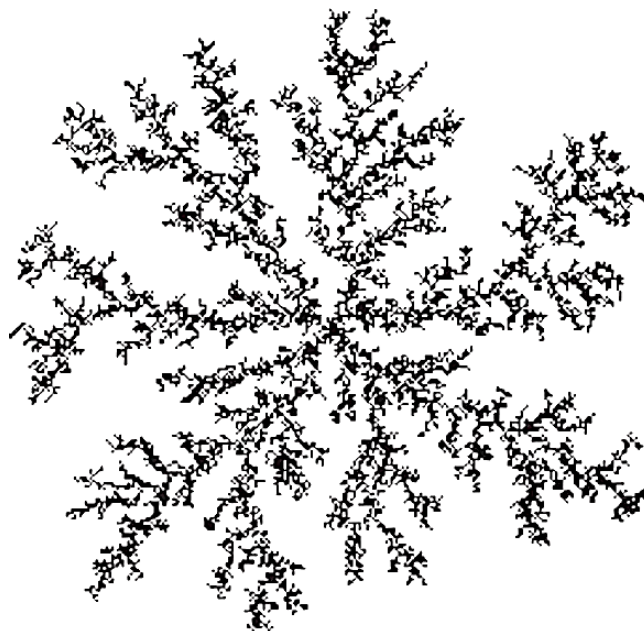


Рисунок 3.1. – Модель фрактального кластера, полученного в процессе ассоциации твердых частиц

Наряду со значимостью самой структуры фрактальных кластеров важную роль играют представления о динамике их образования. В рамках компьютерного моделирования Д. В. Куликов произвел классификацию основных типов макроструктур в НДС и показал, что в нефтяном пеке формируется ряд иерархических структурных уровней, на которых происходит постепенное, ступенчатое сглаживание хаоса и его переход через фрактальные формы в порядок. Для этого процесс трансформации углеводородной смеси при ее карбонизации был разбит на несколько стадий, циклически повторяющихся на каждом из масштабных уровней. На каждом из трех уровней, соответствующих масштабу асфальтеновых ассоциатов, сфероидной и зернистой структур, было выделено по 3 стадии [7]:

1. Химическая трансформация углеводородной системы, при которой происходит накопление концентрации парамагнитных компонентов, инициирующих процесс структурирования. Стадия является длительным физико-химическим процессом. Система достигает гелеобразного состояния, когда все сольватные оболочки частиц дисперсной среды соприкасаются. С этого момента в сольватных оболочках возможно активное химическое преобразование компонентов. Непрерывно возникающие на данном этапе компоненты

парамагнитной фракции продолжают формировать частицы дисперсной фазы. Таким образом, процесс структурирования нефтяной системы не прекращается.

Если достижение очередной критической концентрации парамагнитной фракции не может быть достигнуто за счет химической трансформации несвязанных в кластеры диамагнитной и немагнитной фракций, то возникновение новых масштабных уровней структуры в углеводородной смеси прекращается.

2. Формирование нового масштабного уровня дисперсной фазы, который образуется в момент достижения критической концентрации парамагнитной фракции, когда углеводородная система достигает нестабильного состояния. Эта стадия является кратковременным релаксационным процессом.

3. Масштабное преобразование (скейлинг) позволяет переместить точку зрения исследователя на одну иерархическую ступень выше и рассматривать фрактальные кластеры (частицы дисперсной фазы), сформированные на предыдущей стадии, в качестве отдельных частиц.

Иерархическая последовательность стадии роста дисперсной фазы в нефтяных остатках и битумах в критических точках приведена на рисунке 3.2.

В результате исследований, проведенных Д. В. Куликовым, в нефтяных пеках было выявлено 4 масштаба формирования дисперсной структуры:

- 1) первичные асфальтеновые ассоциаты с размером от 7 до 10 нм;
- 2) сфероидные структуры от 100 до 900 нм;
- 3) зернистая структура с характерным размером зерен до 50 мкм;
- 4) скопление зерен с размером до 0,7 мм.

Одним из типов дисперсных структур, образующихся в НДС, являются *пены* – ячеистые полидисперсные системы, представляющие собой совокупность пузырьков газа (пара), разделённых тонкими прослойками жидкости.

Структура пены определяется соотношением объёмов газовой и жидкой фаз. В зависимости от этого соотношения ячейки пены могут иметь сферическую или многогранную (полиэдрическую) форму. Ячейки принимают сферическую форму в том случае, если объём газовой фазы превышает объём жидкой не более чем в 10–20 раз. В таких пенах пленки пузырьков имеют относительно большую толщину. Чем меньше отношение объёмов газовой и жидкой фаз, тем толщина пленки больше. Ячейки пен, у которых это отношение составляет несколько десятков и даже сотен, разделены тонкими жидкими пленками. Такие ячейки представляют собой многогранники. В процессе старения шарообразная форма пузырьков пены превращается в многогранную вследствие утончения пленок [9].

Пенные плёнки, разделяющие пузырьки, соединяются, образуя утолщения, называемые треугольниками Плато (рисунок 3.3).

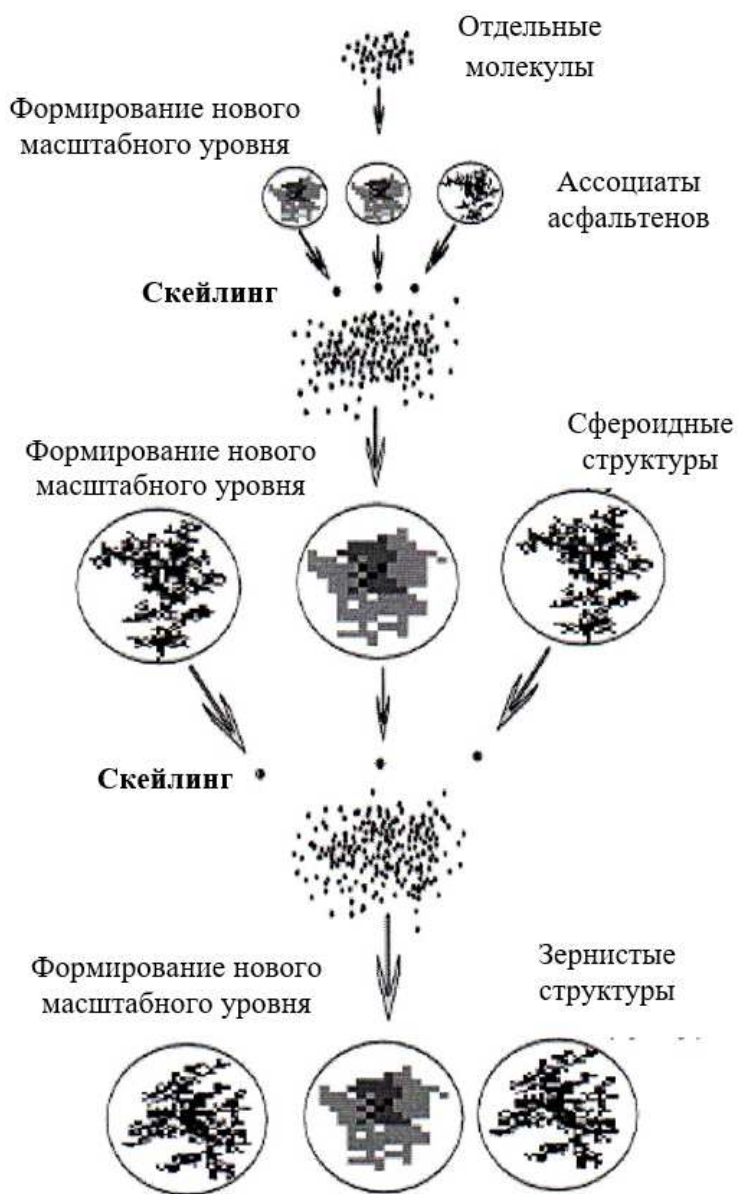


Рисунок 3.2. – Иерархическая последовательность стадий образования дисперсных структур в нефтяных пеках

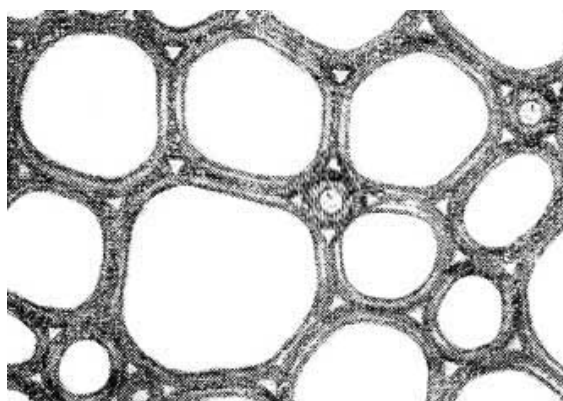


Рисунок 3.3. – Структура пены непосредственно после образования

По данным Ж. Плато многогранная структура пен описывается двумя геометрическими правилами.

1. В каждом ребре многогранника сходится три пленки, углы между которыми равны и составляют 120° . Места стыка пленок (ребра многогранников) характеризуются утолщениями, образующими в поперечном сечении треугольник. Эти утолщения называются каналами Плато-Гиббса. Они представляют собой взаимосвязанную систему и пронизывают всю структуру пены. Аналогичной является система каналов, образуемых плоскими или искривленными пленками, площадь сечения которых меньше, чем каналов Плато. Эти каналы состоят из двух адсорбционных слоев молекул ПАВ и прослойки раствора между ними.

2. В одной точке сходятся четыре канала Плато, образуя одинаковые углы в $109^\circ 28'$.

Пены являются достаточно широко распространенными дисперсными системами как в нефтепереработке (например, пена образуется при перегонке нефти и её фракций, в процессах висбрекинга, коксования нефтяных остатков, производстве битумов и пр.), так и в процессах получения на их основе различных материалов (например, асфальтобетонных смесей, вспененных композиционных материалов, мастик и пр.).

Контрольные вопросы к теме 3.1

1. Дайте определение понятию «дисперсная структура». Какие подходы используются для классификации дисперсных структур?

2. В чём заключается главное отличие коагуляционных и конденсационно-кристаллизационных дисперсных структур?

3. Приведите пример НДС с коагуляционной, конденсационной и кристаллизационной структурой.

4. Какие факторы и как влияют на образование дисперсных структур (гелей) в НДС?

5. В чём сущность явления, носящего название «реопексия»?

6. Сущность теории фракталов. Приведите примеры фрактальных структур в НДС.

7. Какие надмолекулярные структуры выявлены в процессе получения нефтяных пеков? Что такое «скейлинг»?

8. Особенности структуры пены.

Тема 3.2. Способы получения нефтяных дисперсных систем

Существуют следующие способы получения НДС [10]:

- 1) физические способы, при которых НДС образуются в результате фазовых переходов без протекания химических реакций в системе;
- 2) физико-химические способы, при которых основной причиной фазовых переходов в НДС является протекание химических реакций.

Независимо от способа получения НДС они состоят из дисперсных частиц, обладающих большой площадью межфазной поверхности. Такие системы термодинамически неустойчивы и стремятся перейти в более устойчивое состояние. Это достигается за счёт увеличения радиуса ядер частиц и уменьшения их удельной поверхности. В зависимости от природы сырья и способов получения нефтепродуктов дисперсные частицы в различной степени склонны к изменению своих размеров, что влияет на качество готовой продукции.

При высоких температурах в нефтяном сырье одновременно могут формироваться три типа ССЕ (согласно классификации З. И. Сюняева): кристаллит, ассоциат и пузырек. В маловязких дисперсионных средах пузырьки успевают покинуть систему и сформировать новую структуру – пену. При большой вязкости (производство битума, нефтяного углерода) они могут остаться в структуре и влиять на свойства конечного продукта. Причем форма пор, образовавшихся в результате существования пузырьков, может быть самая разнообразная. Наличие пор в объеме твердого вещества сказывается на его свойствах: например, чем больше пор образуется в нефтяном коксе, тем он менее прочен.

Примеры физических способов получения нефтяных дисперсных структур. Образование дисперсных структур в нефти и нефтепродуктах связано с кристаллизацией содержащихся в ней парафинов и церезинов, а также коагуляцией частиц дисперсной фазы. Примерами технологических процессов, в ходе которых образуются дисперсные структуры, являются сольвентная депарафинизация масляных фракций и деасфальтизация нефтяных остатков. Парафины и асфальтены также склонны к сокристаллизации, приводящей к образованию асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) [11].

Индивидуальные *n*-алканы, входящие в состав парафинов, являются полиморфными кристаллическими веществами. В зависимости от температуры кристаллизации и числа атомов углерода они образуют монокристаллы (кристаллы, выросшие из одного центра кристаллизации), относящиеся к четырем различным сингониям: гексагональной, ромбической, моноклинной и триклинной.

Монокристаллом называется кристалл, выросший из одного центра кристаллизации. Все молекулы входящего в монокристалл вещества расположены в строго определенном повторяющемся порядке. Эти молекулы составляют единую молекулярную решетку, независимо от возможных искажений внешней формы кристалла [12].

Молекулы *n*-алканов в кристаллах гексагональной сингонии расположены рядом друг с другом, длинные оси их перпендикулярны плоскости, в которой расположены концы молекул. Молекулы свободно вращаются вокруг своих длинных осей. В кристаллах ромбической сингонии длинные оси молекул *n*-алканов также расположены перпендикулярно плоскости, в которой находятся концы молекул. Однако этот вид упаковки молекул не имеет гексагональной симметрии, поэтому молекулы не могут вращаться вокруг своих осей, а совершают только колебательные движения около своего среднего положения. В кристаллах моноклинной сингонии оси молекул наклонены к плоскости, в которой расположены концы молекул, под углом 73° , а в кристаллах триклинной сингонии – под углом $63^\circ 30'$. Молекулы *n*-алканов в этих кристаллах также могут колебаться только около своего среднего значения. Кристаллы моноклинной и триклинной сингоний характерны только для чистых индивидуальных углеводородов [12].

Кристаллы могут переходить из одной сингонии в другую при кристаллизации *n*-алкана из расплава или раствора, при плавлении и рекристаллизации. Переход кристаллов *n*-алканов из одной сингонии в другую полностью обратим и сопровождается тепловым эффектом.

Кристаллическая структура углеводородов следующая:

- *n*-алканы образуют кристаллы ромбической сингонии. Для них характерна ступенчатая слоистость кристаллов, при которой каждый новый слой молекул располагается на ранее образовавшемся слое;
- кристаллы изоалканов в отличие от *n*-алканов имеют форму тонких длинных игл;
- циклоалканы образуют крупные кристаллы с усеченными гранями;
- для кристаллов ароматических углеводородов характерно мелкоигльчатое строение.

При кристаллизации из растворов алканы, циклоалканы и ароматические углеводороды образуют кристаллы ромбической сингонии.

Большая часть твердых углеводородов нефти относится к изоморфным веществам, способным кристаллизоваться вместе, образуя смешанные кристаллы. Кристаллы гексагональной сингонии являются довольно длинными и относительно крупными. По внешнему виду они напоминают волокна,

заканчивающиеся пирамидами. Кристаллы ромбической сингонии имеют форму вытяженных тонких пластинок с контуром ромбов, а иногда продолговатых шестигранников.

Кристаллизация парафина в виде монокристаллических образований наблюдается тогда, когда в растворах отсутствуют модификаторы кристаллической структуры. Обычно монокристаллические образования характерны для парафинов дистиллятных фракций нефти или прошедших ту или иную очистку. Но если в нефтепродукте содержатся модификаторы кристаллической структуры, в качестве которых выступают ПАВ, например асфальтены и депрессорные присадки, будет наблюдаться дендритная или агрегатная кристаллизация. При этом монокристаллическая основа этих образований будет относиться к гексагональной или ромбической сингонии.

Дендриты представляют собой сросшиеся монокристаллы. Дендриты могут иметь форму ветвистых, перистых или шарообразных образований. Модификаторы кристаллической структуры, адсорбируясь на поверхности кристаллов парафина, создают защитный слой, который препятствует образованию на этой поверхности новых слоев парафина. Присутствие модификатора затрудняет также образование и развитие зародышей кристаллизации, которые при возникновении сразу им блокируются.

В связи с трудностью образования новых зародышей роль центров кристаллизации принимают на себя вершины и ребра ранее возникших кристаллических образований, а также те места на их гранях, которые оказались по какой-либо причине не заблокированными модификаторами кристаллической структуры. На этих центрах начинает нарастать кристаллизующееся вещество в виде монокристаллического образования. Когда нарастание монокристаллического элемента приостанавливается, от его вершин и ребер начинают расти новые монокристаллические образования, составляющие дендритный кристалл.

Явление агрегатной кристаллизации наблюдается в основном у высококипящих мелкокристаллических парафиновых нефтяных продуктов главным образом остаточного происхождения и заключается в следующем. Высокомолекулярные алканы образуют при кристаллизации мелкие кристаллические структуры. Продукты, содержащие взвесь из таких микрокристаллов, характеризуются свойствами, присущими коллоидным системам, в частности, способностью к агрегации. Одной из причин такой агрегации являются электростатические явления. В результате кристаллы парафина начинают собираться вначале в хлопья, а затем в комки, т. е. происходит агрегация этих кристаллов, аналогичная коагуляции дисперсной фазы коллоидного раствора.

Сложная агрегатно-дендритная кристаллизация характерна для мелкокристаллических парафинов, а также вязких остаточных масел, содержащих депрессорную присадку, и для тяжелых смолистых нефтяных продуктов.

Для процессов депарафинизации масляных фракций и обезмасливания гачей важное значение имеет не только форма образующихся кристаллов парафина, но и их размеры. Размеры образующихся кристаллов парафина зависят от условий проведения процесса кристаллизации: скорости охлаждения суспензии, вязкости среды, разбавления растворителем и пр., а также от молярной массы парафина. С повышением молярной массы парафина размеры его кристаллов уменьшаются.

Попадание в раствор крупнокристаллического парафина даже небольшого количества высококипящих мелкокристаллических парафинов или церезинов приведет к резкому уменьшению размеров кристаллов. Это обусловлено тем, что высококипящие парафины, начинают выкристаллизовываться первыми и образуют большое число центров кристаллизации. Последующее выделение крупнокристаллических парафинов, кристаллизующихся при более низких температурах, происходит уже на образовавшихся многочисленных центрах кристаллизации. В результате получается много мелких кристаллов.

Совместная кристаллизация углеводородов различных классов, составляющих нефтяную систему, приводит к образованию неправильных кристаллов, которые при хаотическом сцеплении образуют пространственную сетку с иммобилизованной жидкой фазой, что приводит к формированию коллоидных гелей, в частности, асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) [11].

Основными компонентами АСПО являются асфальтены, смолы, парафины, углеводороды различного группового состава и строения, вода и механические примеси. АСПО не является простой смесью асфальтенов, смол и парафинов, а представляют собой сложную структурированную систему с ярко выраженным ядром из асфальтенов и сорбционно-сольватной оболочки из нефтяных смол. При понижении температуры ниже температуры плавления парафинов, входящих в состав АСПО, происходит их сокристаллизация с алкильными цепочками асфальтенов. В результате такого процесса парафины перераспределяются между множеством мелких центров кристаллизации. Происходит формирование смешанных надмолекулярных структур парафиновых углеводородов и асфальтенов. Внутри таких структур могут находиться углеводороды, вода и механические примеси.

Примеры физико-химических способов получения нефтяных дисперсных структур. Типичным представителем нефтепродуктов, дисперсная

структура которых формируется под действием физико-химических факторов, является нефтяной кокс. Структура нефтяных коксов многообразна и может изменяться от анизотропной (игольчатый кокс) до изотропной (изотропный кокс). Рядовые коксы, как правило, имеют неоднородную структуру [13].

На структуру образующегося кокса оказывают влияние технологические параметры коксования. Формированию игольчатого кокса способствуют умеренные температуры коксования, высокое давление и большой коэффициент рециркуляции. Проведение процесса при высокой температуре одновременно приводит к образованию большого количества зародышей кокса, быстрой потере пластичности коксующейся массы, снижению степени анизотропии образующихся структур. С повышением коэффициента рециркуляции увеличивается концентрация ароматических углеводородов в коксующейся массе. Это способствует улучшению агрегативной устойчивости системы и создает благоприятные условия для формирования мезофазы – промежуточной фазы, образующейся в процессе коксования, для которой характерны жидкокристаллические свойства.

Для получения анизотропных коксов обязательно длительное существование пластического состояния жидкой фазы, т. е. низкая вязкость карбонизирующегося сырья. Чем выше пластичность сырья при температурах коксования, тем больше вероятность роста сфер мезофазы до больших размеров, а также выше их способность деформироваться конвективными потоками и движением пузырьков летучих продуктов коксования через коксующуюся жидкую массу. Снижение пластичности сырья коксования приводит к уменьшению размеров сфер мезофазы. В вязкой массе рост доли мезофазы происходит за счёт возникновения новых, а не за счёт роста уже образовавшихся сфер.

Кроме физических факторов на структуру формирующегося в процессе коксования кокса большое влияние оказывает химический состав сырья. Повышению анизотропности кокса способствует повышение степени ароматичности сырья. Однако не все ароматические углеводороды дают при коксовании игольчатый кокс. Нежелательно наличие в сырье коксования большого количества гетероатомных соединений, являющихся инициаторами образования перекрестных связей. Получение анизотропного кокса затрудняется также при увеличении содержания в сырье коксования количества твердых частиц. Это связано со способностью последних адсорбироваться на поверхности сфер образующейся мезофазы и препятствовать их росту [14]. Наличие в коксующейся массе высокодисперсных твердых частиц, например сажи, способствует образованию изотропного кокса. При этом сырьё

также не должно содержать гетероатомных соединений и иметь высокую ароматичность.

Игольчатые коксы используются для изготовления графитированных электродов, работающих при больших плотностях тока. Ярко выраженная кристаллическая структура игольчатого кокса обеспечивает такие свойства, необходимые для производства графитированных электродов, как низкий коэффициент термического расширения и низкое электрическое сопротивление. Изотропные коксы обладают высокими прочностными свойствами и применяются для производства конструкционных материалов специального назначения.

Структуру кокса можно регулировать путем его термообработки или прокалки, в результате которой «сырой» или «зеленый» кокс превращается в кристаллический материал с трехмерно упорядоченной структурой. Процессы, протекающие при термообработке кокса, сводятся к удалению летучих веществ, серы и других гетероэлементов, изменению микро- и макроструктуры.

При высоких температурах нефтяное сырье может превратиться в разновидности нефтяного углерода необратимой структуры: технический углерод, нефтяной кокс аморфной и кристаллической структуры и пр.

Технический углерод чаще всего получают из концентратов жидких ароматических углеводородов (тяжелый газойль каталитического крекинга) при температурах от 1200 до 1500 °С [15]. Нефтяные коксы рядовой и игольчатой структуры являются широко распространенными продуктами и используются чаще всего в качестве наполнителей в углероднаполненных системах (аноды и электроды для алюминиевой и сталеплавильной промышленности). Для этого нефтяной дисперсный кокс проходит стадию прокаливания при (1100–1400) °С и может подвергаться графитизации при температурах до 2800 °С. При этом из него удаляются различные включения и формируется кристаллическая структура.

Наиболее важными перспективными продуктами переработки нефтяного сырья являются углеродные наноструктуры, которые в научно-технической литературе часто обозначают как «vapor-grown carbon fibers», «carbon nanotubes», «carbon filaments», «carbon fibrils», «волокнистый углерод», «каталитический филаментарный углерод», «волокнистый пироуглерод», «углеродные нанотрубки» или «нановолокна» [16].

Благодаря комплексу свойств углеродные нанотрубки и нановолокна находят применение в качестве сорбентов, армирующих добавок в композиционных материалах, компонента холодных полевых катодов в дисплеях и источниках света нового поколения и, наконец, в углерод-литиевых батареях

и суперконденсаторах. В перспективе они могут найти самое широкое применение и в других областях науки и техники, например: как добавки в металлы для получения сверхпроводящих элементов, как компоненты для увеличения тепло- и электропроводности материалов, как полупроводниковые транзисторы, как носители катализаторов.

Углеродные нанотрубки образуются в результате протекания реакций при пиролизе углеродсодержащих газов (CH_4 , C_2H_4 , CO , паров бензола и пр.) на каталитически активных поверхностях металлов VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева (Fe , Co , Ni и др.) при температурах от 300 до 1500 °С. В зависимости от используемого газа получают графитирующиеся и неграфитирующиеся формы углерода, а в зависимости от природы катализатора образуются неполые и трубчатые формы, например, на железосодержащем катализаторе образуются волокна почти без внутренних полостей, на никеле – трубчатые формы, на кобальтсодержащем катализаторе формируются как пористые, так и непористые структуры. Диаметр нановолокон варьируется в пределах от 0,4 до 500 нм, длина может быть от 1 до нескольких десятков микрометров, при синтезе длинных волокон размер их может достигать нескольких десятков сантиметров.

В зависимости от состава катализатора и исходного сырья, температуры и других факторов нанотрубки могут принимать самые разнообразные формы: от простых прямолинейных или скрученных волокон (в том числе в виде разных спиралей) до весьма причудливых форм, похожих на елочки, праздничные фейерверки и т. п.

Одним из примеров НДС, которые могут быть получены как физическим, так и физико-химическим способом, являются битумные пены, используемые при производстве асфальтобетонных смесей [17]. Вспенивание битума можно рассматривать как способ повышения его активности к взаимодействию с поверхностью минерального материала, направленного использования поверхностно-активных веществ, которые имеются в битуме. Этот способ может обеспечить более высокую адгезию битума с минеральной поверхностью при меньшей длительности перемешивания смеси и более низкой температуре. Все вышеперечисленное позволяет рассматривать технологию вспенивания битума как наиболее экономичный и ресурсосберегающий способ производства битумо-минеральных смесей для строительства и ремонта асфальтобетонных покрытий.

Классификация основных способов получения вспененных битумов представлена на рисунке 3.4.

Диспергационный способ вспенивания битумов основан на совместном добавлении и диспергировании газа или воды и пенообразующих добавок

в жидком горячем битуме. Конденсационный способ предполагает предварительное насыщение битума газом или водой с последующим их вспениванием за счёт объединения мелких газовых пузырьков в более крупные в результате изменения параметров физического состояния системы, например, снижения давления в смесителе. Вспенивание битума также возможно путем совместного введения в него веществ, реагирующих между собой с выделением газа.

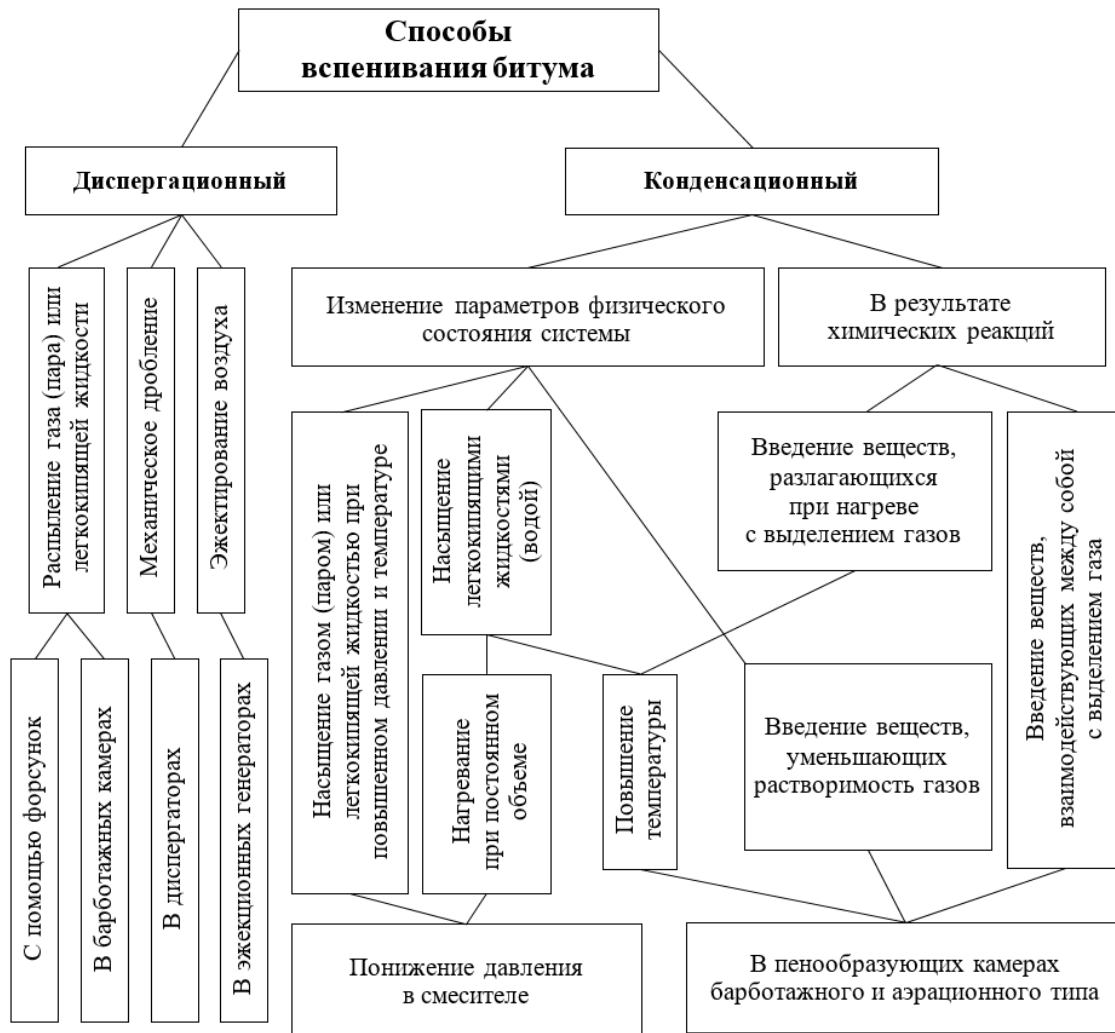


Рисунок 3.4. – Классификация способов вспенивания битумов

Контрольные вопросы к теме 3.2

1. Приведите примеры физических способов получения нефтяных дисперсных структур.
2. Дайте определение понятию «монокристалл». Какую структуру могут иметь монокристаллы парафинов?

3. Какую форму имеют монокристаллы различных углеводородов?
4. Механизм дендритной кристаллизации парафинов.
5. Какие факторы влияют на размер образующихся кристаллов парафина в процессе депарафинизации?
6. Какой компонентный состав и какую структуру имеют АСПО?
7. Приведите примеры физико-химических способов получения нефтяных дисперсных структур.
8. Какие факторы влияют на структуру формирующегося в процессе коксования кокса?
9. Способы получения углеродных нанотрубок.
10. Приведите примеры физических и физико-химических способов получения вспененных битумов.

Тема 3.3. Свойства нефтяных дисперсных систем

Дисперсные системы характеризуются поверхностными и объемными свойствами. К объемным свойствам относится энергия и сила ММВ, обуславливающие возникновение, рост и разрушение дисперсных структур и образующих их элементов и влияющие на такие характеристики системы, как устойчивость против расслоения, массоемкость и реологические свойства (структурная вязкость и пр.). К поверхностным характеристикам дисперсных систем относятся их адсорбционная и реакционная способности [10].

Взаимодействие дисперсной фазы с дисперсионной средой, сопровождающееся увеличением массы дисперсной фазы, называется положительной массоемкостью. То же явление, обуславливающее уменьшение массы дисперсной фазы, принято называть отрицательной массоемкостью.

Под *механической прочностью* понимают способность дисперсной структуры сопротивляться разрушению, происходящему в результате механического напряжения (сжатие, изгиб, растяжение).

По мере перехода от молекулярного состояния к золю, а затем в гелеобразное состояние непрерывно изменяется механическая прочность НДС. На первом этапе образуются частицы с широкими адсорбционно-сольватными оболочками, при этом связи между ССЕ практически отсутствуют. В таком состоянии НДС имеет низкую механическую прочность. Это обусловлено тем, что силы ММВ между дисперсными частицами действуют через сольватные оболочки, а сами дисперсные частицы находятся друг от друга на значительном расстоянии. Чем больше становятся ядра и тоньше сольватные

оболочки, тем сильнее проявляются силы ММВ между дисперсными частицами, тем выше механическая прочность НДС.

Разнообразие реологических свойств дисперсных систем отражается, в частности, в широком наборе возможных значений трех основных параметров: модуля упругости, вязкости и предела текучести [18].

Модуль упругости дисперсных систем с твердой и жидкой фазами определяется условиями взаимодействия частиц дисперсной фазы. Для пористых дисперсных структур глобулярного типа с фазовыми контактами между частицами модуль упругости системы практически не зависит от агрегатного состояния второй фазы и определяется модулем упругости вещества твердой фазы, числом и площадью контактов между частицами. Такие структуры обнаруживают хрупкие свойства, т. е. склонность к необратимому разрушению без заметной предшествующей остаточной деформации.

В коагуляционных дисперсных структурах модуль упругости определяется главным образом формой и степенью ориентации частиц относительно друг друга. Увеличению модуля упругости способствует уменьшение размеров частиц дисперсной фазы.

Упругая деформация обнаруживается также для пен и концентрированных эмульсий. Величина напряжения сдвига определяется в этом случае ростом поверхности раздела фаз или деформации частиц. Механические свойства отвержденных пен и других твердообразных ячеистых структур определяются их дисперсностью, строением каркаса и совокупностью механических характеристик дисперсионной среды и дисперсной фазы.

В отличие от упругости, т. е. способности дисперсных структур сопротивляться изменению объема или формы под воздействием механических напряжений, вязкость характеризует способность текучих тел (золь) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Вязкость золь с низкой концентрацией дисперсной фазы определяется в основном вязкостью дисперсионной среды. Введение в дисперсионную среду частиц дисперсной фазы приводит к увеличению вязкости η , пропорциональному объёмной доле дисперсной фазы φ :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta} = k\varphi, \quad (3.1)$$

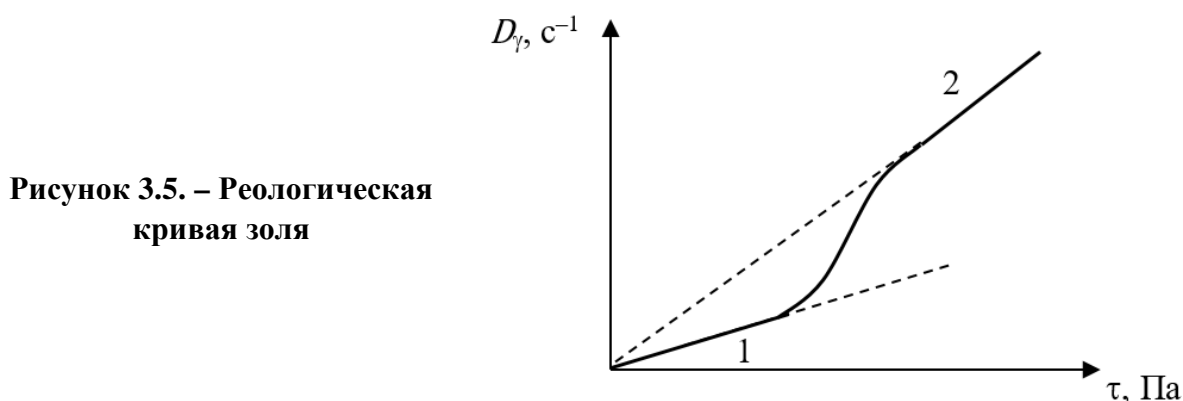
где η, η_0 – динамическая вязкость золя и дисперсионной среды, Па·с;

φ – объёмная доля дисперсной фазы;

k – константа, для сферических частиц равна 2,5.

Изменения вязкости, связанные с ориентацией и деформацией частиц дисперсной фазы в малоконцентрированных системах, обычно невелики.

На рисунке 3.5 показана реологическая кривая золя. При малых скоростях сдвига эффективная вязкость ($h_{\text{эф}} = t / D_{\dot{\gamma}}$) системы максимальна (область 1). Затем она постепенно падает до некоторого минимального значения, не изменяющегося при дальнейшем увеличении напряжения сдвига (область 2), соответствующего течению системы с полностью ориентированными в потоке частицами. Подобным образом ведут себя, например, нефтяные остатки и битумы в расплавленном состоянии, жидкие нефтяные топлива.



Более резко изменяется вязкость систем с коагуляционной структурой. В этом случае можно рассматривать целый спектр состояний между двумя крайними состояниями системы: с неразрушенной и полностью разрушенной структурой. В зависимости от приложенного напряжения или скорости сдвига реологические свойства структурированных дисперсных систем могут меняться от свойств, присущих твердым телам, до свойств, характерных для ньютоновских жидкостей. Это разнообразие в реологическом поведении реальной дисперсной системы с коагуляционной структурой описывается, по П. А. Ребиндеру, полной реологической кривой, приведенной на рисунке 3.6, которая может быть представлена также в виде зависимости вязкости от напряжения сдвига (рисунок 3.7).

При низких напряжениях сдвига система может вести себя как твердообразная с высокой вязкостью, что соответствует участку I. При повышении напряжения сдвига наступает состояние, при котором в системе начинается медленное вязкопластичное течение (участок II). Точка на границе участков I и II характеризует предел текучести системы. На этом участке сдвиг осуществляется за счет процесса разрушения и последующего восстановления коагуляционных контактов, который под действием приложенного напряжения приобретает направленность. Участок III характеризует вязкопластичное

течение жидкости в условиях, когда равновесие между разрушением и восстановлением системы смещается в сторону разрушения тем сильнее, чем выше напряжение сдвига. После полного разрушения структуры дисперсная система при условии ламинарного течения проявляет свойства ньютоновской жидкости.

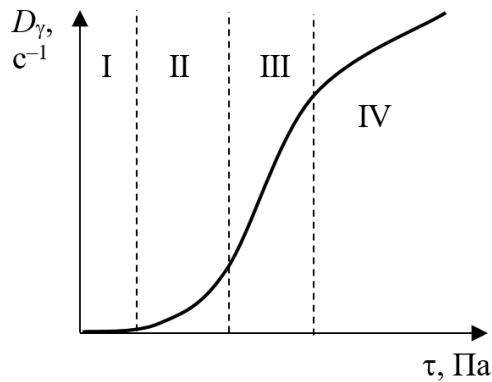


Рисунок 3.6. – Полная реологическая кривая структурированной дисперсной системы

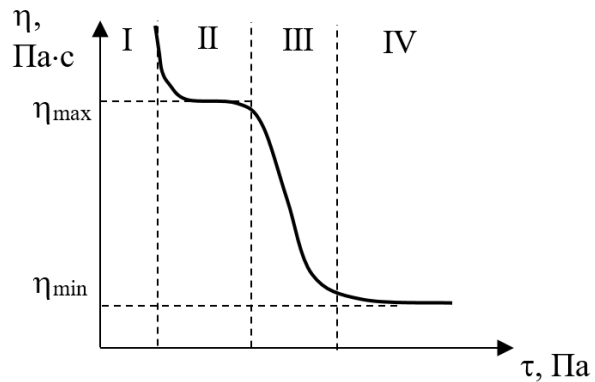


Рисунок 3.7. – Полная реологическая кривая в координатах $\eta - \tau$

При турбулентном течении жидкости вязкость теряет свой обычный смысл и зависит не только от природы жидкости, а становится функцией скорости движения жидкости. В этом случае можно говорить лишь об эффективной или кажущейся вязкости, понимая под ней условную величину, вычисленную при данной скорости сдвига. Наличие в жидкости взвешенных частиц способствует так называемой «ранней турбулентности», т. е. переходу из ламинарного течения в турбулентное при меньших значениях чисел.

Методы определения механических свойств дисперсных систем. Структурно-механические свойства НДС можно измерять с помощью универсальных методов: метода Вейлера – Ребиндера, ротационной вискозиметрии или консистометрии, а также ряда методов, специфических для тех или иных нефтепродуктов, например: для битумов – температура размягчения, пенетрация, температура хрупкости, растяжимость; для коксов – коэффициент упругого расширения, коэффициент релаксации и пр.

Метод Вейлера – Ребиндера или тангенциального смещения пластинки заключается в определении усилия, необходимого для смещения пластинки, погруженной в исследуемую систему. Устройство прибора, при помощи которого осуществляется измерение, схематически показано на рисунке 3.8.

Прямоугольная рифленая пластинка 3 подвешена с помощью жесткой нити 4 к пружинному динамометру 6. Пластинку полностью погружают

в исследуемую дисперсную систему, помещенную в кювету 2 до начала испытания. Кювету с дисперсной системой закрепляют на подъемном столике 1. При опускании с постоянной скоростью столика с кюветой пружина растягивается и в системе возникает напряжение сдвига, которое пропорционально растяжению пружины. Последнее может быть измерено с помощью шкалы 5.

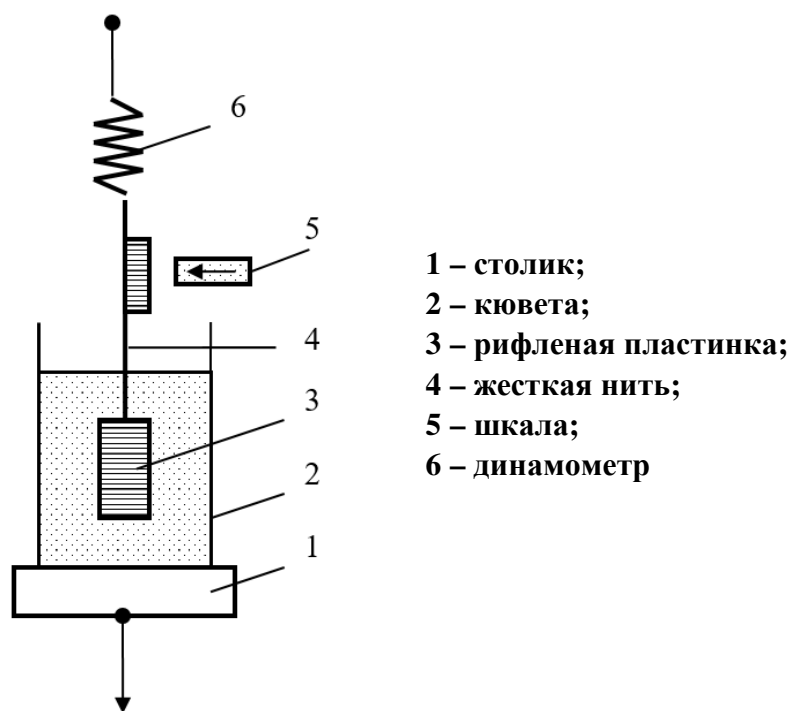


Рисунок 3.8. – Схема прибора Вейлера – Ребиндера для определения структурно-механических свойств дисперсных систем

Напряжение сдвига τ [Па] вычисляют по растяжению предварительно прокалиброванной пружины и соответствующему этому растяжению усилию F по уравнению

$$\tau = \frac{F}{2s}, \quad (3.2)$$

где τ – напряжение сдвига, Па;

F – сила, Н;

s – площадь боковой поверхности пластинки 3, м².

Наиболее широко распространенным методом определения структурно-механических свойств является метод ротационной вискозиметрии. В основу метода положено влияние последовательного разрушения дисперсных структур при переходе от малых градиентов скорости к большим градиентам

и обратно. Динамическая вязкость методом ротационной вискозиметрии определяется согласно ГОСТ 1929-87 «Нефтепродукты. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре».

Ротационные вискозиметры позволяют изучать текучесть исследуемого вещества с выдерживанием физически точно определяемых условий течения, осуществляемого при помощи цилиндрических измерительных устройств типа «цилиндр в цилиндре» или измерительного устройства типа «конус – плита».

В цилиндрических измерительных устройствах исследуемое вещество подвергается сдвигу в кольцевом зазоре между вращающимся внутренним цилиндром и неподвижным наружным цилиндром. В измерительных устройствах «конус – плита» исследуемое вещество подвергается сдвигу в клиновом зазоре между неподвижной плитой и вращающимся конусом.

Ротационные вискозиметры являются универсальным инструментом, позволяющим в лабораторных условиях фиксировать кривые текучести в больших диапазонах напряжений и скоростей сдвига, а также измерять структурную вязкость, дилатансию, тиксотропию и реопексию в широком диапазоне температур.

Вращающий момент передаётся от коробки передач к измерительной системе через измеритель моментов торсионного типа (спиральная пружина), соединённый с реостатным (омическим) датчиком. Силы внутреннего трения между сдвигаемыми слоями образца противодействуют вращающему моменту, передаваемому двигателем, тормозя внутренний цилиндр или конус измерительной системы и вызывая закручивание спиральной пружины. Измерение угла закручивания торсиона осуществляется с помощью датчиков, соединённых с показывающим прибором, проградуированным в единицах крутящих моментов α [Н·м].

Искажение спиральной пружины является прямой мерой вязкости испытуемого образца. Численное значение динамической вязкости рассчитывается по формуле

$$\eta = \frac{c \cdot \alpha}{D_{\gamma}}, \quad (3.3)$$

- где η – динамическая вязкость, Па·с;
 c – постоянная измерительной системы;
 D_{γ} – скорость сдвига, с⁻¹;
 α – крутящий момент, Н·м.

Напряжение сдвига τ [Па] можно рассчитать путем умножения постоянной измерительной системы c на крутящий момент α .

Определение реологических свойств образцов при помощи метода консистометрии основано на определении скорости сдвига образца под действием приложенного напряжения сдвига. Принцип измерения заключается в определении скорости продавливания исследуемого материала через кольцевой зазор между рабочим стаканом и сферическим индентором, который находится под постоянной нагрузкой, создаваемой рычажным приспособлением с грузом. Сопротивление пенетрации индентора складывается из трения исследуемого материала по боковой поверхности и гидростатического давления на дно рабочего стакана (рисунок 3.9).

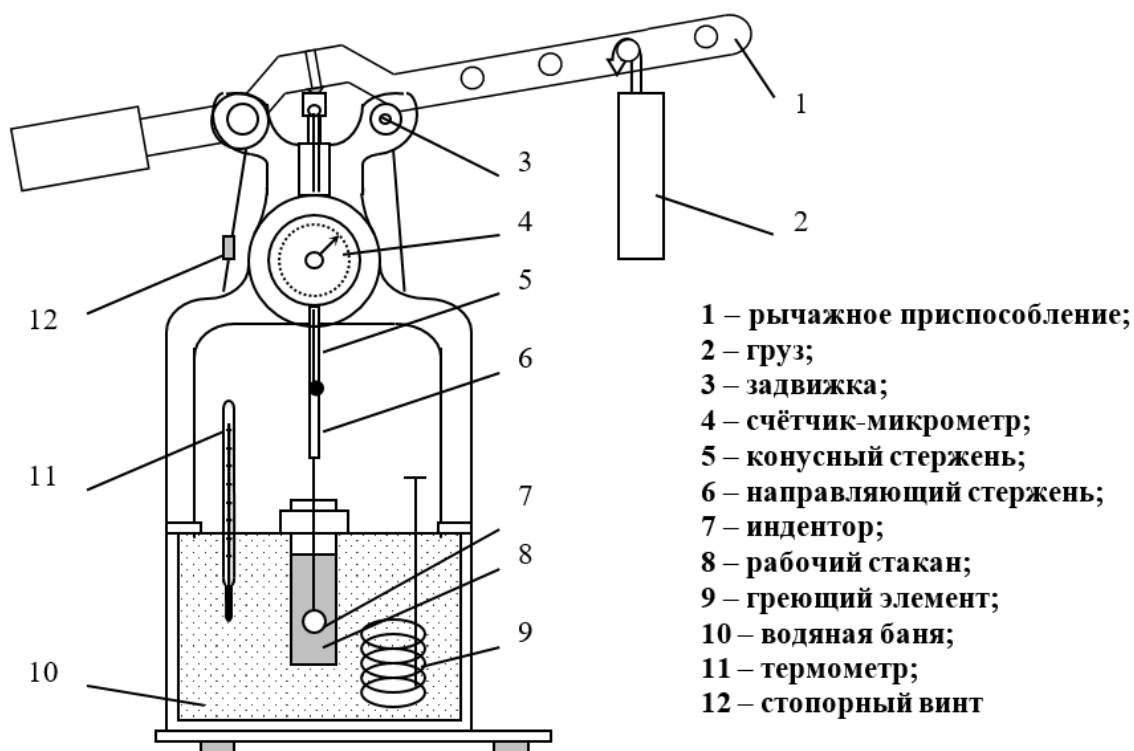


Рисунок 3.9. – Консистометр Гепплера

Методика определения динамической вязкости при помощи консистометра Гепплера заключается в следующем:

- 1) предварительно нагретый расплавленный образец, например нефтяной битум или гудрон, заливается в рабочий стакан (8) до метки;
- 2) затем рабочий стакан с образцом охлаждается 30 мин на воздухе при комнатной температуре и помещается в водяную баню консистометра (10), температура в которой поддерживается с помощью термостата или греющего элемента (9);

3) после достижения заданной температуры испытания в рабочий стакан с образцом устанавливается сферический индентор, который закрепляется направляющим стержнем (6) и выдерживается при заданной температуре 30 мин;

4) устанавливается необходимая нагрузка на индентор путём подвешивания на рычажный механизм (1) стандартных грузов (2), входящих в комплект прибора. Выдвигается задвижка (3). Направляющий стержень (6) опускается до соприкосновения с конусным стержнем (5), поднятым вверх до упора. Счётчик измерительного устройства (4) устанавливается на «0»;

5) включается секундомер и одновременно ослабляется зажим (12) измерительного устройства, дающий возможность индентору свободно погружаться в образец;

6) когда погружение индентора прекратится, о чём будет свидетельствовать остановка стрелки счётчика измерительного устройства (4), секундомер выключается, записывается время движения индентора (t) и отмечается пройденный им путь (l). Отношение пройденного пути к времени движения индентора является скоростью сдвига.

Численные значения динамической вязкости образца и скорости сдвига рассчитываются по формуле

$$\eta = \frac{G_m \cdot K \cdot t}{l}, \quad (3.4)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с;

G_m – нагрузка на индентор, кг;

l – путь, пройденный индентором, м;

t – время движения индентора, с;

K – постоянная прибора.

Ниже рассмотрена сущность методов, используемых для определения структурно-механических свойств битумов.

1. *Температуру размягчения* определяют по методу кольца и шара (ГОСТ 11506-73 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару»). За температуру размягчения принимают температуру, при которой размягчённый образец, находящийся в кольце, под действием шарика коснётся нижней площадки прибора. Данный показатель качества битумов характеризует температуру, при которой происходит их переход при стандартной нагрузке, создаваемой шариком, из упругоэластичного в вязкотекучее состояние.

2. *Пенетрация* битума, или его свойство оказывать сопротивление проникновению иглы при стандартной нагрузке и заданной температуре, определяется в соответствии с ГОСТ 11501-78 «Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы». Данный показатель является условным показателем твердости битума.

3. *Температура хрупкости по Фраасу* определяется по ГОСТ 11507-78 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу». Сущность данного метода заключается в охлаждении и периодическом изгибе образца битума или мастики и определении температуры, при которой появятся сплошные трещины или образец сломается. Температура хрупкости битумов характеризует температуру, при которой происходит их переход из вязкопластичного в хрупкое состояние.

4. *Растяжимость*, или *дуктильность*, определяют по ГОСТ 11505-75 «Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости». Сущность метода заключается в определении длины, на которую может растянуться без разрыва образец, залитый в форму, раздвигаемую с постоянной скоростью при заданной температуре. Растяжимость характеризует пластичность битумов, или их способность под действием внешних сил необратимо деформироваться без нарушения сплошности.

5. *Эластичность* битумно-полимерных композиций характеризует их сопротивление растяжению. Определяют эластичность при помощи дуктилометра по следующей методике. Приготавливают образцы испытуемого материала согласно ГОСТ 11505, затем термостатируют в ванне дуктилометра при заданной температуре, растягивают на длину 20 см и разрезают посередине при помощи ножниц. После этого образцы оставляют в покое в ванне дуктилометра на 1 ч при температуре опыта. По истечении часа при помощи линейки измеряют длину нитей битума каждой половинки образца. Эластичность в % рассчитывают по формуле

$$\mathcal{E} = 100 - \left[\frac{l_1 + l_2 - l_0}{200} \right] \cdot 100, \quad (3.5)$$

где l_1, l_2 – длина нитей половинок образца от полураковины до конца нити после испытания, мм;

l_0 – начальное расстояние между двумя полураковинами «восьмёрками» прибора, для стандартного прибора равно 30 мм.

Твердые дисперсные структуры, такие как нефтяной кокс, обладают следующими механическими свойствами: устойчивостью к истиранию в стандартном барабане и размолоспособностью по Хардгроу, пластичностью и упругостью.

Упругие свойства кокса характеризует *коэффициент упругого расширения*, который определяется следующим образом. Навеску кокса после измельчения насыпают в специальную форму и прессуют. При достижении требуемого удельного давления замеряют высоту h_1 спрессованного столбика кокса. Испытание при этом давлении продолжается 5 мин. Затем давление полностью снимают и вновь замеряют высоту столбика кокса h_2 . Коэффициент упругого расширения рассчитывают в % по формуле

$$K_{\text{у.р.}} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} 100, \quad (3.6)$$

где h_1 – высота столбика кокса до испытания, м;

h_2 – высота столбика кокса после испытания, м.

Коэффициент упругого расширения имеет и практическое приложение: например, этот показатель характеризует растрескиваемость углеродных электродов. При $K_{\text{у.р.}}$ не более (7–8) % спрессованные изделия не растрескиваются. При больших значениях этого коэффициента происходит расслоение изделия с образованием трещин.

Пластические свойства кокса характеризует *коэффициент релаксации*. Эти свойства являются проявлением внутреннего трения, возникающего в результате перемещения вещества под нагрузкой. Коэффициент релаксации определяют на том же приборе, что и коэффициент упругого расширения, с тем отличием, что после создания необходимого внешнего давления на столбик кокса пуансон фиксируется в определенном положении в течение 5 мин.

За это время в результате течения вещества под нагрузкой происходит перераспределение уплотненных частиц кокса, сопровождающееся снижением давления внутри столбика кокса, которое и регистрируется в конце опыта. Коэффициент релаксации $K_{\text{рел}}$ рассчитывается в % по формуле

$$K_{\text{рел}} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} 100, \quad (3.7)$$

где P_1 – начальное давление на столбик кокса, МПа;

P_2 – конечное давление, которое устанавливается в массе кокса через 5 мин выдержки под нагрузкой, МПа.

Чем выше коэффициенты релаксации кокса, тем лучше качество (больше однородность и плотность) изготовленной из него электродной продукции. Коэффициент релаксации зависит от удельного давления, при котором

проводится испытание. При давлении 20 МПа нефтяные коксы имеют коэффициент релаксации (4,5–10,0) %. Повышение давления до 100 МПа приводит к снижению коэффициента релаксации до (2,5–6,0) %.

К основным поверхностным характеристикам дисперсных систем относятся: поверхностное или межфазное натяжение (рассмотрено в теме 2.1), адсорбционная и реакционная способность.

Адсорбционная способность, или способность концентрировать вещество в пограничном слое на границе контакта фаз, и реакционная способность, или способность вступать в химическую реакцию, наиболее характерны для НДС с дисперсной фазой, находящейся в твердом агрегатном состоянии, в частности, для суспензий и порошков. Адсорбционные свойства частиц дисперсной фазы в суспензиях зависят от величины их удельной поверхности и межфазного натяжения. Реакционные свойства дисперсной фазы определяются склонностью частиц к химическим превращениям, например, окислению, гидрированию, крекингу, конденсации под действием высоких температур, в том числе в присутствии катализаторов и пр. Такие явления характерны при проведении процессов получения окисленных битумов, термического и каталитического крекинга, гидрокрекинга, а также коксования нефтяных остатков.

Одним из примеров НДС с выраженными поверхностными свойствами являются порошки, полученные при измельчении нефтяного кокса.

Адсорбционная способность кокса является мерой его поверхностной активности, которая повышается с увеличением температуры его прокалики. Это объясняется, прежде всего, ростом удельной поверхности кокса и удалением веществ, которые покрывают активные участки и пассивируют их. Нефтяные коксы из сернистых нефтей имеют большую адсорбционную способность, чем малосернистые коксы. Вероятно, это связано с наличием поверхностно-активных серосодержащих групп в сернистых коксах.

Реакционная способность кокса зависит прежде всего от его молекулярной и кристаллической структуры, а затем от степени его пористости и дисперсности.

Важным свойством нефтяного кокса является его способность окисляться кислородом воздуха и восстанавливать различные окислы. Непрокаленные нефтяные коксы имеют высокую реакционную окислительную способность (92–99) %. Методика определения реакционной способности кокса заключается в следующем: в трубчатый нагреватель, открытый с обеих сторон, помещали лодочку с навеской кокса и выдерживали при 500 °С в течение 3 ч. Предварительно кокс измельчают до размеров частиц (0,5–1) мм. Через наклонно расположенный нагреватель должен свободно циркулировать

воздух, которым окисляется кокс. По уменьшению массы кокса при прокалке судят о величине его реакционной способности. В результате прокалки реакционная способность кокса снижается. Сера, содержащаяся в коксе, увеличивает его способность к окислению.

Реакционную восстановительную способность кокса можно определить путем пропускания через измельченный кокс при высокой температуре углекислого газа. Восстановительная способность кокса при этом выражается количеством образовавшейся окиси углерода. Непрокаленные коксы из тяжелых нефтяных остатков обладают высокой реакционной восстановительной способностью. Прокалка коксов приводит к снижению их реакционной способности [13].

Контрольные вопросы к теме 3.3

1. Какими поверхностными и объёмными свойствами характеризуются нефтяные дисперсные системы? Приведите примеры.
2. Какими реологическими свойствами характеризуются нефтяные дисперсные структуры?
3. В чём заключается сущность изучения реологических свойств образцов методом ротационной вискозиметрии и консистометрии?
4. Какие методы используются для определения реологических свойств битумов?
5. Какими механическими свойствами обладает нефтяной кокс?

Рекомендуемая литература к разделу 3

Основная

1. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
2. Евдокимов И. Н., Лосев А. П. Комплект учебных пособий по программе магистерской подготовки «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений». Ч 1: Материалы научно-технических конференций (2003–2006 гг., на русском языке): учеб. пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. – 58 с.
3. Круглицкий Н. Н. Основы физико-химической механики. – Киев: Вища школа, 1975. – 268 с.
4. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника, 2000. – 335 с.
5. Кулак М. И. Фрактальная механика материалов. – Минск: Выш. шк., 2002. – 303 с.

6. Ткачев С. М. Иерархическая структура строения нефтяных остатков и битумов // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2006. – № 4. – С. 150–156.

7. Куликов, Д. В. Структурная иерархия нефтяных пеков: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 1998. – 183 л.

8. И. Р. Кузеев, Абызгильдин Ю. М., Мухаметзянов И. З. Фазовые переходы в нефтяных системах при термоллизе с образованием твердого углеродистого вещества: учеб. пособие. – Уфа: УГНТУ, 1990. – 119 с.

9. Волков В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. – СПб.: Лань, 2015. – 672 с.

10. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 224 с.

11. Тронов В. П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1969. – 192 с.

12. Переверзев А. Н., Богданов Н. Ф., Рощин Ю. Н. Производство парафинов. – М.: Химия, 1973. – 224 с.

13. Красюков А. Ф. Нефтяной кокс (Производство, свойства). – М.: Химия, 1966. – 264 с.

14. Гимаев Р. Н., Шипков Н. Н., Горпиненко М. С. и др. Нефтяной игольчатый кокс. Структура и свойства. – Уфа: Изд-во Башкир. ун-та. – 1996. – 212 с.

15. Ахметов С. А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие. – Уфа: УГНТУ, 1997. – Ч. 2. – 304 с.

16. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – М.: Бином: Лаб. знаний, 2006. – 293 с.

17. Баринев Е. Н. Основы теории и технологии применения асфальтобетонов на вспененных битумах. – Л.: ЛГУ, 1990. – 175 с.

18. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.

Дополнительная

19. Ахметов М. М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. – 180 с.

20. Физико-химические особенности термоллиза сложных углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология / Валявин Г. Г. и др.; ред. М. Ю. Доломатов. – СПб.: Недра, 2017. – 352 с.

21. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья / Г. Г. Валявин, Р. Р. Суюнов, С. А. Ахметов и др.; под ред. С. А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2010. – 224 с.

Раздел 4. ВИДЫ УСТОЙЧИВОСТИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТИ

Тема 4.1. Виды устойчивости нефтяных дисперсных систем

Устойчивость НДС играет важную роль в процессах добычи, транспорта, переработки, хранения и применения нефти и нефтепродуктов. Под устойчивостью НДС понимают их способность сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы во всем объеме в течение определенного времени.

Разработка критериев устойчивости нефтяного сырья при осуществлении различных технологических процессов является важной научной и прикладной задачей. В одних случаях, например при хранении, транспорте, компаундировании сырья, его нагреве в трубчатых печах и т. п., необходимо иметь нефтяные системы с высокой устойчивостью. В других – наоборот, целесообразно ускорять процесс расслоения системы. Это необходимо в процессах деасфальтизации, депарафинизации, кристаллизации и др.

Особую важность приобретает устойчивость при подготовке сырья для переработки путем смешения различных нефтей, нефтяных фракций и газовых конденсатов. Такие системы подвержены расслоению не только в процессах переработки, но и транспорта и хранения. Таким образом, устойчивость против расслоения является одним из показателей, характеризующих качество подобных смесей и определяющих оптимальную концентрацию их смешения.

Различают два вида устойчивости дисперсных систем: *кинетическую*, или седиментационную, и *термодинамическую*, или агрегативную.

Кинетическая или седиментационная устойчивость определяет способность системы противостоять оседанию или всплыванию частиц дисперсной фазы в определенных условиях под действием силы тяжести. Седиментационная устойчивость является функцией размеров частиц дисперсной фазы и понижается с укрупнением коллоидных частиц.

Агрегативная устойчивость связана с термодинамической неравновесностью, возникающей в системах с большим запасом свободной поверхностной энергии, которую система стремится самопроизвольно уменьшить либо за счет соединения, укрупнения частиц и, таким образом, сокращения суммарной поверхности, либо за счет снижения поверхностного натяжения частиц дисперсной фазы.

Нарушение агрегативной устойчивости системы может быть связано с тремя основными процессами:

1) коалесценцией, т. е. слиянием соседних капель дисперсной фазы с образованием одной частицы большего размера;

2) коагуляцией или флокуляцией, при которой две или несколько взаимодействующих частиц соединяются по периферийным точечным контактам, образуя более крупную пространственную коагуляционную структуру, называемую флоккулой или коагулятом. Центры точечных контактов возникают на участках дисперсной фазы, где сольватирующее силовое поле твердой фазы ослаблено, например, вследствие кривизны и неоднородности поверхности, анизометрической формы и наличия гидрофобных участков частиц;

3) изотермической перегонкой, заключающейся в разрушении дисперсной системы путем переноса вещества от малых частиц к более крупным при одновременном уменьшении дисперсности системы. Такой перенос, согласно эффекту Кельвина, происходит вследствие разности химических потенциалов, который у мелких частиц меньше, чем у крупных. В результате в системе уменьшаются или вовсе исчезают мелкие частицы и растут крупные.

Процессу коагуляции предшествует флокуляция частиц дисперсной фазы. Сущность флокуляции заключается в сближении частиц и фиксации их на некотором расстоянии друг от друга через прослойки дисперсионной среды.

Рост числа и размеров флоккул за счет сцепления частиц дисперсной фазы в системе приводит к образованию коагуляционных структур в виде звеньев, цепочек, друз и т. п., связывающихся в конечном итоге в сплошной коагуляционный каркас, отличающийся подвижностью за счет жидких прослоек при невысоких уровнях сдвиговых усилий на систему.

Характерной особенностью коагуляционных и конденсационных структур является возможность их дальнейшего сжатия и уплотнения с выделением части иммобилизованной, интермицеллярной жидкости. Особенности образования и строения коагуляционных и конденсационных дисперсных структур рассмотрены в теме 3.1.

Рассматривая свойства поверхностных слоев, окружающих дисперсные частицы, природу этих слоев и механизм их взаимодействия с окружающей дисперсионной средой, выделяют термодинамические и кинетические факторы, оказывающие влияние на устойчивость дисперсных систем. Термодинамические факторы, как правило, связывают с изменением поверхностного натяжения на границе раздела фаз в системе. Так, например, при неизменности размеров суммарной поверхности частиц дисперсной фазы можно

повысить устойчивость системы путем уменьшения поверхностного натяжения на границе их раздела с дисперсионной средой.

Кинетические факторы связаны в общем случае с гидродинамическими свойствами дисперсионной среды и соответствующим поведением дисперсной фазы. Например, вязкостно-температурные характеристики среды оказывают влияние на сближение и взаимодействие частиц, прочность прослоек между ними, выделение иммобилизованной жидкой фазы. Термодинамические и кинетические факторы, определяющие устойчивость дисперсных систем, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. – Факторы, влияющие на устойчивость дисперсных систем [1]

Факторы	Сущность воздействия на дисперсную систему
<i>Термодинамические</i>	
Электростатический	Уменьшение межфазного натяжения вследствие появления электрического потенциала и двойного электрического слоя, обусловленного поверхностной диссоциацией электролитов и адсорбцией, на межфазной поверхности
Сорбционно-сольватный	Уменьшение межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой с изменением характеристик сорбционно-сольватной оболочки
Энтропийный	Действует в ультрамикрорегетерогенных системах, для дисперсной фазы которых характерно броуновское движение и стремление через взаимодействие к равномерному распределению по объему системы
<i>Кинетические</i>	
Структурно-механический	Образование на поверхности частиц дисперсной фазы сорбционно-сольватной оболочки, обладающей упругостью и механической прочностью, разрушение которой требует определенной энергии и времени. Усиливается в процессе «старения» НДС, например эмульсий
Гидродинамический	Регулирование устойчивости путем изменения вязкости и плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы. Описывается законом Стокса

Электростатический фактор играет главную роль в обеспечении устойчивости дисперсной фазы в таких НДС, как прямые эмульсии, например нефть в воде и битумные эмульсии, а также пены. Сорбционно-сольватный фактор устойчивости характерен для НДС, устойчивость дисперсной фазы в которых обеспечивается образованием сорбционно-сольватной оболочки, например, у асфальтенов в нефтяных остатках, обратных эмульсий типа «вода

в нефти». Энтропийный фактор является основным фактором устойчивости аэрозолей, например дыма, тумана, коксовой пыли и т. п. Значительный вклад энтропийный фактор вносит в устойчивость высокодисперсных эмульсий и суспензий и возрастает с уменьшением размера частиц дисперсной фазы. Структурно-механический фактор устойчивости возрастает с увеличением механической прочности и ширины адсорбционно-сольватной оболочки у ССЕ в НДС. Его действие усиливается при длительном хранении стабилизированных сорбционно-сольватным фактором устойчивости эмульсий и суспензий за счёт формирования связей между молекулами в адсорбционно-сольватной оболочке или добавления в НДС компонентов, способствующих увеличению её ширины. Действие гидродинамического фактора устойчивости снижается при увеличении разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, уменьшении вязкости дисперсионной среды, увеличении размера частиц дисперсной фазы и ускорении свободного падения.

Как правило, на устойчивость реальных дисперсных систем оказывают влияние несколько факторов одновременно. Наивысший эффект при регулировании устойчивости системы достигается при смешанном воздействии термодинамических и кинетических факторов.

Устойчивость НДС зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются химическая природа и состав компонентов дисперсной системы, а также параметры ее состояния. Варьированием указанных параметров можно регулировать устойчивость НДС в широких пределах [2].

По аналогии с коллоидными системами различают термодинамическую и кинетическую устойчивость НДС. НДС считается устойчивой, если она сохраняет свою однородность в течение длительного времени, то есть частицы дисперсной фазы не коагулируют и не оседают.

В лабораторной практике используют различные методы для определения устойчивости НДС при низких и высоких температурах, в статических условиях и в динамическом режиме на проточных установках, с использованием растворителей и без них.

Методы определения устойчивости НДС. Методы определения устойчивости с применением растворителей используются, как правило, для изучения склонности к расслоению асфальтенодержащих НДС. Для этой цели применяют метод, основанный на центрифугировании разбавленной заданным растворителем нефтяной системы и определении с помощью фотоэлектроколориметра концентрации асфальтенов в верхнем A_B , и нижнем A_H

слоях центрифугата. По результатам испытаний рассчитывается фактор устойчивости Φ нефтяной дисперсной системы:

$$\Phi = \frac{A_B}{A_H}. \quad (4.1)$$

Осуществление метода связано с построением серии калибровочных графиков для определения концентрации асфальтенов, что является достаточно трудоемкой операцией.

Другая модификация метода определения устойчивости НДС с применением растворителей основана на частичном осаждении асфальтенов за счет 10-кратного разбавления испытуемого образца смесью толуола с *n*-гептаном в соотношении 3 : 1, центрифугировании полученной смеси и определении массы промытого и высушенного осадка асфальтенов. В этом случае фактор устойчивости Φ определяют по отношению массы асфальтенов, оставшихся в растворе, к их содержанию в исходной анализируемой нефтяной системе:

$$\Phi = \frac{A - A_0}{A}, \quad (4.2)$$

где A – содержание асфальтенов в испытуемом нефтепродукте, г;
 A_0 – масса осадка асфальтенов, г.

Описанные методы применимы для оценки склонности нефтяного сырья к расслоению при нормальных условиях, например в процессах транспорта и хранения.

Для определения устойчивости НДС помимо вышерассмотренных методов может быть использован метод, основанный на определении вязкости верхнего и нижнего слоев исследуемого образца, полученных путем его отстаивания или центрифугирования.

Для определения агрегативной устойчивости НДС может быть использован метод нефелометрии, основанный на уравнении Геллера

$$D_\lambda = K \cdot \lambda^{-\alpha} \quad (4.3)$$

где D_λ – оптическая плотность при определенной длине волны падающего света λ ;

K – постоянная, не зависящая от длины волны;

α – коэффициент, величина которого меняется от 1 до 4 в соответствии с диаметром частиц;

λ – длина волны падающего света, нм.

Уравнение Геллера применимо для систем, диаметр частиц которых меньше длины волны падающего света, но больше 1/10 ее величины. Эта зависимость имеет большое практическое значение, так как позволяет по экспериментально определенным величинам D_λ при нескольких значениях λ определить размеры частиц золя. Для этого достаточно построить прямую в координатах $\lg D_\lambda - \lg \lambda$; тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту α . Это легко показать, прологарифмировав основное уравнение:

$$\lg D_\lambda = \lg K - \alpha \lg \lambda. \quad (4.4)$$

Далее по калибровочной кривой находят средний диаметр частиц исследуемой системы. Показатель α можно определить, используя всего два светофильтра. Для этого необходимо получить два значения D_λ для двух длин волн. Желательно, чтобы различие в величинах λ , было насколько возможно большим. Затем, используя соотношение (4.5), находят величину α :

$$\frac{D_{\lambda_1}}{D_{\lambda_2}} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^\alpha. \quad (4.5)$$

Нефелометрия основана на способности коллоидных систем рассеивать свет. При нефелометрическом методе измеряют интенсивность светового потока, рассеянного под углом 90° к падающему свету.

Суть метода заключается в определении оптической плотности образцов, предварительно разбавленных вакуумным масляным дистиллятом или толуолом, с помощью фотоэлектроколориметра-нефелометра при двух длинах волн.

Условно принимая частицы дисперсной фазы сферическими, можно рассчитать их средний относительный поверхностный диаметр $d_{\text{п}}$ [нм] по формуле

$$d_{\text{п}} = \frac{6000}{\rho \cdot S}, \quad (4.6)$$

где ρ – плотность частиц дисперсной фазы, г/см³. Для асфальтенов она составляет от 1,16 до 1,25 г/см³, для смол – от 1,05 до 1,10 г/см³;

S – удельная межфазная поверхность, м²/г:

$$S = 8,08 \cdot 10^3 \frac{\lg D_{\lambda_1} - \lg D_{\lambda_2}}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad (4.7)$$

где D_{λ_1} и D_{λ_2} – оптические плотности при длинах волн λ_1 и λ_2 .

Исследования проводят при длинах волн 530 и 680 нм. Метод позволяет определить размеры частиц в диапазоне от 100 до 2000 нм. Погрешность метода составляет до 3 % [7].

Одной из проблем, возникающих при смешивании различных нефтей и тяжелых нефтепродуктов, является их «несовместимость», связанная с нарушением коллоидной устойчивости содержащихся в них асфальтенов. Следствием является неконтролируемое образование осадка при перевозке нефтей в танкерах, сбой режима работы технологического оборудования, забивка перекачивающих трубопроводов, теплообменников предварительного подогрева нефти, контактных устройств атмосферных и вакуумных колонн и т. д.

Для количественной оценки устойчивости нефтей и нефтепродуктов к выпадению твердых коллоидов используются следующие методики: ASTM D4740-20 «Стандартный метод определения чистоты и совместимости нефтяных топлив с помощью испытания методом пятна», ГОСТ 33365-2015 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения стабильности и совместимости по пятну», СТБ ISO 10307-1-2009 «Нефтепродукты. Определение общего осадка остаточных нефтяных топлив методом горячего фильтрования», СТБ ISO 10307-2-2009 «Нефтепродукты. Определение общего осадка остаточных нефтяных топлив с использованием методик ускоренного старения» и пр.

Под общим осадком понимается сумма нерастворимых в парафиновом растворителе (*n*-гептане) органических и неорганических веществ, которые отделяются от образца при его фильтровании при 100 °С на специальном фильтре (СТБ ISO 10307-1). Интенсифицировать процесс образования осадка можно термическим и химическим способом. Под термическим старением понимается термостатирование образца в течение 24 ч при 100 °С. Химическое старение – изменение свойств образца в течение 1 ч при 100 °С после разбавления гексадеканом (цетаном) (СТБ ISO 10307-2).

Сущность метода определения совместимости компонентов при смешивании методом пятна заключается в следующем. Каплю предварительно нагретого и тщательно перемешанного образца смеси равных объемов остаточного топлива и базового компонента смешивания наносят на бумагу для испытания, помещают бумагу в сушильный шкаф при температуре 100°С на 1 ч. Затем удаляют бумагу из шкафа и проверяют пятно на наличие твердых взвешенных веществ, совместимость оценивают по виду и окраске образовавшегося пятна, сравнивая со справочным листком пятен (таблица 4.2).

Таблица 4.2. – Описание пятен, приведенных в эталонной карте

Номер пятна	Характерные признаки
1	Однородное пятно (без внутреннего пятна)
2	Внутреннее кольцо с бледными или нечеткими краями
3	Внутреннее тонкое кольцо с четкими краями, немного темнее фона
4	Внутреннее тонкое кольцо с четкими краями, толще кольца пятна номер 3 и более темного фона
5	Очень темная, сплошная или почти сплошная область в центре. Центральная область намного темнее фона

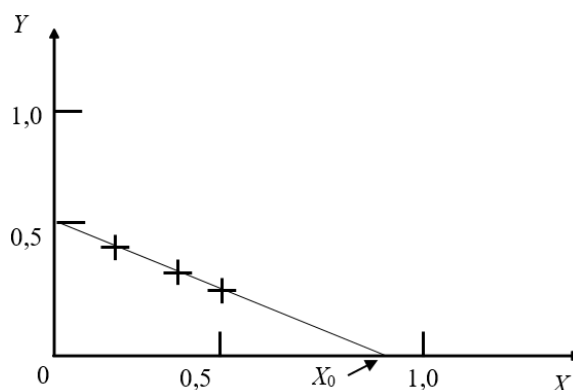
Несовместимой считают смесь остаточного топлива с компонентом, при испытании которой пятно оценивают номером 3 и более.

В настоящее время имеются тесты, позволяющие прогнозировать потенциальные проявления несовместимости в смесях нефтей (нефтепродуктов) планируемой рецептуры по известным характеристикам исходных компонентов [3].

Первая группа тестов основана на разработанном для асфальтов методе титрования Хейтхауза. Одной из характеристик степени потенциальной «несовместимости» нефти (нефтепродукта) является «*P*-значение» (*P-value*, *reptization value*). Для определения этого значения подготавливают стандартные растворы исследуемой нефти в ароматическом растворителе, например в ксилоле. В растворах асфальтены переводят в коллоидное состояние путем дозированного пошагового добавления парафинового осадителя (чаще всего, *n*-гептана). После каждого добавления проводят «капельный тест» и регистрируют начало осаждения коллоидов по возникновению концентрических колец. Возможна также регистрация начала осаждения оптическими методами.

Раствор, в котором начинается осаждение, характеризуют массой исходной нефти M_H [г], объемом ксилола $V_{\text{ксил}}$ [мл] и объемом *n*-гептана $V_{\text{гепт}}$ [мл]. После этого вычисляют значения условных координат $Y = V_{\text{ксил}} / (V_{\text{ксил}} + V_{\text{гепт}})$, $X = M_H / (V_{\text{ксил}} + V_{\text{гепт}})$ и строят график зависимости $Y = f(X)$ для стандартных растворов (рисунок 4.1).

Рисунок 4.1. – График для определения координаты X_0 в методе Хейтхауза



Как показано на рисунке, путем экстраполяции графика находят величину условной координаты X_0 для исходной нефти и определяют для нее такую характеристику потенциальной «несовместимости», как P -значение:

$$P = 1 + \frac{1}{X_0}. \quad (4.8)$$

«Совместимыми» (стабильными по отношению к смешению) обычно считают нефти, у которых P более 4. «Несовместимость» в смесях (дестабилизация коллоидов) может быть присуща нефтям с P менее 2.

Один из вариантов описанного теста включен в стандарт ASTM D 6703 «Стандартный метод испытаний по способу автоматизированной титриметрии Хейтхауза». Для проведения тестов в соответствии с ASTM D 6703 используются специальные автоматические тетриметры, которые в зависимости от модели способны определить условия начала осаждения асфальтенов либо температуру начала кристаллизации парафинов в случае исследования парафинистой нефти в широком интервале температур и при повышенном давлении. Это позволяет проводить исследования цельных проб нефти и их смесей в условиях, приближенных к реальным параметрам работы оборудования при добыче, транспортировке и переработке нефти [3].

Вышеперечисленные методы применимы для оценки изменения устойчивости нефтяных систем при введении в них различных добавок.

Например, для регулирования устойчивости нефтяных эмульсий в их состав вводят специальные ПАВ – эмульгаторы или деэмульгаторы. Для повышения устойчивости остатков термодеструктивных процессов, например остатка висбрекинга, в них добавляют концентраты ароматических соединений, например экстракты селективной очистки масел или асфальты процесса деасфальтизации гудрона, компоненты которых образуют широкие сольватные оболочки вокруг частиц дисперсной фазы, повышая их устойчивость.

Определение устойчивости НДС в условиях повышенных температур. Для определения устойчивости НДС в условиях высокотемпературных (400–500) °С технологических процессов разрабатываются специальные методы. Вследствие непрерывных превращений в нефтяной системе, например в реакционной массе, происходит изменение состава дисперсионной среды и, как правило, повышение концентрации дисперсной фазы. В частности, повышение концентрации асфальтенов до определенного значения, называемого пороговой концентрацией, приводит к резкому карбоидообразованию

и расслоению системы, что часто является причиной закоксовывания змеевиков трубчатых печей. В зависимости от химического состава дисперсионной среды пороговая концентрация асфальтенов колеблется от 5 до 30 % мас.

Методы оценки склонности НДС к расслоению при высоких температурах основаны на установлении времени до начала карбоидообразования.

Проведение испытаний в статических условиях заключается в установлении изменения группового химического состава образца, выдерживаемого в заданных условиях температур определенное время. Результаты испытаний представляются в виде графических зависимостей «концентрация компонентов – время», по которым сравниваются испытываемые нефтепродукты. Групповой химический состав оказывает определяющее влияние на устойчивость нефтяного сырья против расслоения.

Пороговая концентрация асфальтенов, при которой система начинает расслаиваться на фазы с последующим карбоидообразованием, зависит от содержания в сырье смол, ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов [4].

Наибольшее влияние на значение пороговой концентрации асфальтенов оказывают смолы. Высокая концентрация в нефтяном сырье парафино-нафтеновых углеводородов или асфальтенов способствует карбоидообразованию на ранних стадиях термических превращений сырья. Повышенное содержание ароматических углеводородов приводит к значительному образованию карбоидов после достижения пороговой концентрации асфальтенов. Ароматические углеводороды и смолы способствуют пептизации асфальтенов, то есть в данном случае переводу в коллоидный раствор слипшихся частиц дисперсной фазы. Парафиновые углеводороды, наоборот, вызывают их коагуляцию.

Для качественной характеристики степени гомогенности асфальтено-содержащих нефтяных остатков пользуются коэффициентом дисперсности Тракслера, выражаемым формулой

$$K_A = C_A + \frac{C_{CM}}{5C_{AP}} + C_{ПН}, \quad (4.9)$$

где C_A , C_{CM} , C_{AP} , $C_{ПН}$ – содержание в нефтяном остатке соответственно асфальтенов, смол, ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов, % мас.

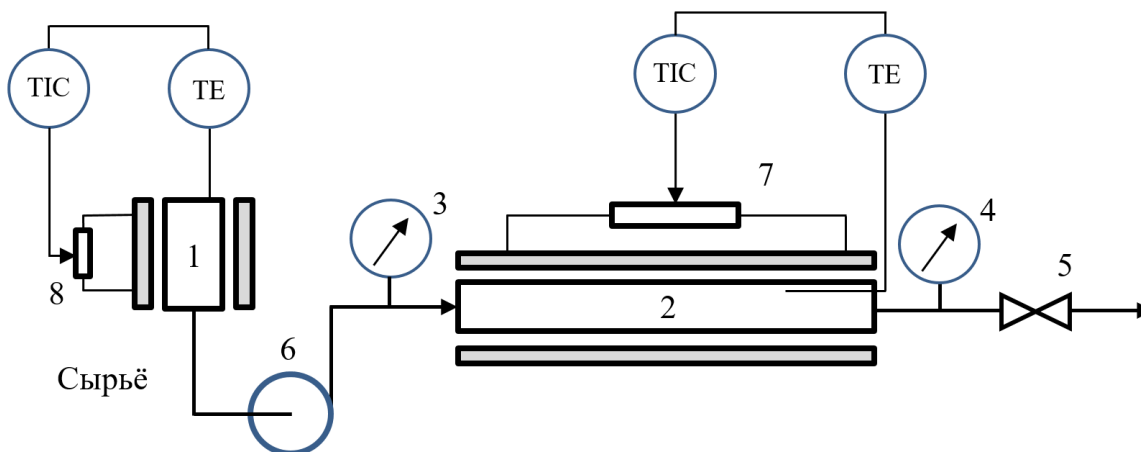
Чем выше коэффициент дисперсности, тем выше фактор устойчивости нефтяной системы. Эффективным методом повышения устойчивости нефтяного сырья является добавление в малых количествах специальных диспергирующих реагентов, приводящих к увеличению пороговой концентрации асфальтенов.

Определение высокотемпературной устойчивости НДС проводят на установках проточного типа. Данные методы применяют, как правило, для исследования устойчивости против расслоения тяжелых нефтяных остатков в условиях динамического нагрева. При этом оценивают склонность нефтяного сырья к образованию коксовых отложений на внутренней поверхности змеевиков трубчатых печей и нагретых трансферных линий.

Испытания проводят на установке непрерывного действия, упрощенная схема которой показана на рисунке 4.2.

Склонность нефтяного сырья к расслоению оценивается по степени закоксованности реактора, определяемой по изменению давления либо температуры продуктов на выходе из реактора.

При испытании по первому варианту за счет поддержания необходимой температуры внешней стенки реактора обеспечивается постоянство температуры продуктов на выходе из реактора. За счет коксоотложения на внутренней поверхности реактора 2 давление на выходе сырьевого насоса 6, фиксируемое манометром 3, повышается при неизменном показании манометром 4 давления на выходе из реактора. За критерий устойчивости испытуемого образца принимается время от начала опыта до возрастания давления на выходе сырьевого насоса до 300 кПа при давлении на выходе из реактора 200 кПа.



1 – сырьевая емкость с регулируемым обогревом; **2** – реактор с регулируемым обогревом; **3** – манометр на входе в реактор; **4** – манометр на выходе из реактора; **5** – вентиль; **6** – насос; **7, 8** – лабораторные трансформаторы; **ТЕ** – термопара; **ТЭС** – измерительный показывающий и регулирующий прибор

Рисунок 4.2. – Схема установки для изучения высокотемпературной устойчивости нефтяных систем [1]

По второму варианту температура внешней стенки реактора задается и поддерживается постоянной. Вследствие коксоотложения на внутренней

поверхности реактора и ухудшения теплопередачи от стенки реактора к сырьевому потоку температура продуктов на выходе из реактора понижается до некоторого постоянного значения, при котором, очевидно, прекращается процесс коксоотложения и, следовательно, дальнейшего расслоения системы не происходит. Это значение температуры, считающейся максимально допустимой температурой нагрева сырья, не приводящей к закоксовыванию реактора, принимается за критерий устойчивости испытываемой системы.

Регулировать устойчивость нефтяного сырья против расслоения на фазы при ведении высокотемпературных технологических процессов можно путем специальной подготовки нефтяного сырья, а именно компаундированием, введением специальных реагентов и пр.

Определение устойчивости НДС при пониженных температурах. Низкотемпературная устойчивость НДС связана с их фазовым переходом из жидкого состояния в твердое за счет кристаллизации углеводородов в системе и образования новой фазы.

Если у индивидуальных химических соединений переход из жидкого состояния в твердое совершается при определенной температуре, то у нефтей и нефтепродуктов этот переход происходит во времени: нефтепродукт густеет и постепенно теряет свою подвижность. Таким образом, температура плавления по отношению к нефтепродуктам является условным показателем и в общем случае не может быть их физической характеристикой.

В этих условиях более характерным показателем может явиться устойчивость нефтяной системы к структурированию и потере подвижности при понижении температуры. К нефтепродуктам вполне применимо *определение температуры текучести и застывания*. Сущность методов заключается в предварительном нагревании образца испытываемого нефтепродукта с последующим охлаждением его с заданной скоростью до температуры, при которой образец становится неподвижным. Указанную температуру принимают за температуру застывания. Наиболее низкую температуру, при которой наблюдается движение нефтепродуктов в условиях испытания, принимают за температуру текучести.

Высоковязкие нефти и нефтепродукты целесообразно анализировать в динамических условиях, фиксируя каким-либо способом *потерю их текучести* или *момент потери подвижности*. Для определения потери текучести нефтей и нефтепродуктов при понижении температуры используется специальная лабораторная стендовая установка, включающая в себя дозирующий насос переменной производительности, специальные датчики давления, запорную и регистрирующую аппаратуру.

Принцип действия стенда и сущность метода состоят в определении давления на входе и выходе из постепенно охлаждаемого змеевика, по которому с определенной скоростью прокачивается испытуемый нефтепродукт. Моменту потери текучести соответствует резкий рост давления на входе в змеевик либо постоянство показаний давления на выходе из змеевика.

Повышение низкотемпературной устойчивости НДС является актуальной задачей главным образом при добыче нефти, транспортировке нефти и нефтепродуктов, в том числе по топливопроводам автотранспорта, а также некоторых технологических процессах, связанных с применением низких температур, например, в процессе сольвентной депарафинизации масел.

Контрольные вопросы к теме 4.1

1. Дайте определение термину «устойчивость дисперсной системы».
2. Приведите примеры технологических процессов, в которых необходимо иметь НДС с высокой и низкой устойчивостью.
3. Дайте определение понятию «седиментационная устойчивость дисперсных систем».
4. Дайте определение понятию «агрегативная устойчивость дисперсных систем».
5. Сущность электростатического фактора устойчивости дисперсных систем. Приведите пример НДС, в которых определяющим является данный фактор устойчивости.
6. Сущность сорбционно-сольватного фактора устойчивости дисперсных систем. Приведите примеры НДС, в которых определяющим является данный фактор устойчивости.
7. Сущность энтропийного фактора устойчивости дисперсных систем. Приведите примеры НДС, в которых определяющим является данный фактор устойчивости.
8. Сущность структурно-механического фактора устойчивости дисперсных систем. Приведите примеры НДС, в которых определяющим является данный фактор устойчивости.
9. Сущность гидродинамического фактора устойчивости дисперсных систем. Приведите примеры НДС, в которых определяющим является данный фактор устойчивости.
10. Какими методами можно оценить седиментационную и агрегативную устойчивость НДС в различных диапазонах температур?

Тема 4.2. Физико-химическая технология нефти

Физико-химическая технология нефти (ФХТН) представляет собой совокупность физических и химических методов воздействия на нефть с целью изменения её состояния, состава и свойств при перемещении в пласте в процессе её добычи, при транспортировке нефти, а также её переработке и потреблении нефтепродуктов [4]. Научной основой ФХТН является подход, базирующийся на теории регулируемых внешними воздействиями ММВ и фазовых переходов. Принципы ФХТН могут быть применены:

- для интенсификации процесса бурения (применение буровых растворов и специальных жидкостей на нефтяной основе с регулируемой устойчивостью против расслоения);
- для увеличения добычи нефти путем повышения коэффициента нефтеотдачи с применением реагентов и способов, основанных на теории регулируемых фазовых переходов;
- для улучшения транспорта фазообразующих видов сырья;
- для подготовки нефтяного сырья к фазообразованию в условиях нефтеперерабатывающего завода;
- для компаундирования нефти и нефтяных компонентов на различных стадиях их переработки и получения товарных нефтепродуктов;
- для оптимизации технологических процессов переработки нефти;
- для разработки методологических основ приборов и средств контроля за технологическими процессами;
- для решения экологических проблем.

В рамках ФХТН применяются следующие способы воздействия на НДС:

- физические: механические, тепловые, акустические, электрические, электромагнитные;
- физико-химические: введение ПАВ, высокомолекулярных соединений и других добавок поверхностного, объемного и комплексного действия;
- комбинированное воздействие различных способов.

Введение в систему добавок в различном агрегатном состоянии в виде активных центров адсорбции позволяет интенсифицировать процессы фазообразования за счёт повышения свободной энергии системы. Действие веществ, модифицирующих структуру образующихся частиц дисперсной фазы, заключается в создании стерических затруднений для роста надмолекулярных образований и регулировании характера формирующихся дисперсных структур.

Различные внешние воздействия на систему создают условия формирования в ней частиц дисперсной фазы за счёт:

- создания локальных участков метастабильной фазы;
- изменения удельной поверхности и свободной энергии в системе;
- изменения сил ММВ и интенсификации массообменных процессов.

Физико-химическая технология добычи нефти. Особенности дисперсного строения и межфазные явления в нефтегазовых системах определяют эффективность методов увеличения нефтеотдачи пласта. Существуют три основные группы методов увеличения степени извлечения нефти [5]:

- 1) термические – закачка в пласт пара и горячей воды, внутрипластовое горение;
- 2) газовые – подача в пласт низкокипящих углеводородов, азота, углекислого газа и пр.;
- 3) химические – подача в пласт мицеллярных и полимерных растворов, обработка скважин различными реагентами.

Используются следующие методы интенсификации притока жидкости и приемистости скважин [5]:

– *кислотная обработка* призабойных зон нагнетательных и добывающих скважин (соляной, серной, плавиковой, уксусной, сульфаминовой кислотами, смесями органических и неорганических кислот). Кислотные растворы часто содержат дополнительные модифицирующие компоненты, улучшающие их свойства (реагенты-эмульгаторы для получения прямых и обратных эмульсий; структурирующие агенты, которые увеличивают вязкость кислотного раствора; присадки, уменьшающие поверхностное натяжение, увеличивающие скорость проникновения кислоты в пласт и предотвращающие образования эмульсий; реагенты-пенообразователи, которые применяют для получения пенокислотных растворов, замедлители (ингибиторы) химической реакции кислоты с породой; комплексирующие реагенты, которые предотвращают выпадение в осадок вторичных продуктов реакции кислот с железом, алюминием, кальцием и др.);

– *пенокислотная обработка* карбонатных пород и песчаников, заключающаяся в продавливании в призабойную зону пласта смеси раствора соляной кислоты, ПАВ, воздуха или газа. При этом увеличивается глубина проникновения кислоты в пласт, что способствует более полной очистке поровых каналов;

– *полимеркислотная обработка* для выравнивания профиля приемистости и для более равномерного воздействия как на высокопроницаемые

пласты, так и на низкопроницаемые. При этом часть полимера адсорбируется в поровом пространстве на поверхности пород пласта, снижая эффективную его проницаемость по воде и, как следствие, обводненность нефти;

– *обработка пенообразующими составами* – самогенерирующими пенными системами (СГПС) с целью улучшения очистки призабойной зоны от загрязнений и отложений. СГПС включает в себя газообразующие вещества (нитрит натрия и хлорид аммония), пенообразователь и инициатор;

– *воздействие нефтерастворимыми растворителями* (легкая нефть, керосин, бензин, дизтопливо, нефрасы, гексановая фракция, толуол, бензол, широкая фракция лёгких углеводородов (ШФЛУ) и пр.) *и водорастворимыми жидкостями* (спирты, кетоны, гликоли). В результате обработок нефтерастворимыми растворителями происходит растворение и удаление АСПО, разрушение вязких водонефтяных эмульсий, гидрофобизация пород пласта и повышение фазовой проницаемости для нефти;

– *обработка водными или углеводородными растворами ПАВ*, такими как низкомолекулярные соединения дифильного характера, имеющие гидрофильную и гидрофобную части, или ВМС, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, распределенные по всей длине полимерной цепи. При обработке призабойных зон скважин растворами ПАВ последние концентрируются на границе раздела фаз, снижая поверхностное натяжение на границе раздела «нефть – вода», «нефть – порода», «вода – порода», проявляют отмывающие и гидрофобизирующие свойства, способствуя фазовой проницаемости для нефти, эффективному удалению из пласта глинистых частиц и других кольямантантов, в т. ч. АСПО, одновременно снижают набухаемость глин и водонасыщенность пород, препятствуют образованию стойких водонефтяных эмульсий;

– *обработка гидрофобизаторами* (гидрофобизирующие составы на основе ПАВ и воды, ПАВ и раствора кислоты, ПАВ и неполярных растворителей). При обработке призабойных зон скважин гидрофобизаторами снижается набухаемость глин, удаляется слабосвязанная вода, уменьшается скорость реакции кислоты с породой, увеличивается адсорбция ПАВ и замедляется скорость фильтрации водных растворов в пласт;

– *закачка ингибиторов отложений солей* (сульфосоединения, этиленгликоль и пр.) с целью предупреждения образования АСПО. Данные реагенты классифицируются по механизму действия на смачиватели, депрессанты и модификаторы. Смачивающие агенты образуют защитную гидрофильную пленку на поверхности нефтепромыслового оборудования, которая препятствует образованию АСПО. Депрессанты снижают температуру начала кристаллизации

парафина, смол и асфальтенов, затрудняют образование АСПО. Модификаторы снижают силы адгезии и когезии и позволяют удерживать парафин во взвешенном состоянии на всем пути движения нефти;

– *закачка химических реагентов или составов, растворяющих АСПО.*

Данные реагенты представляют собой смесь предельных и ароматических углеводородов с добавками ПАВ, диспергаторов и модификаторов. Для повышения эффективности растворения АСПО растворитель подогревают и добавляют кислоты;

– *термогазохимическое воздействие* с целью удаления АСПО, заключающееся в обработке призабойной зоны скважин реакционной массой, получаемой при взаимодействии горячей соляной кислоты с магнием или сплавами на его основе;

– *обработка глинистых растворов добавками ионогенных и неионогенных ПАВ* для уменьшения вредного влияния фильтратов буровых растворов на проницаемость призабойной зоны продуктивных пластов, понижения твердости горных пород, термостойкости глинистых растворов, эмульгирования нефти в буровых растворах;

– *закачка бактерицидов* в призабойную зону нагнетательных скважин с целью подавления жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий – виновников коррозионного разрушения скважинного и наземного оборудования за счет образования сероводорода в продуктивных пластах.

Однако, перед тем как использовать тот или иной метод физико-химической интенсификации нефтеотдачи пласта для повышения эффективности работы скважин, в каждом конкретном случае необходимо провести исследования по выявлению оптимальных режимов применения выбранных реагентов или физических воздействий. Кроме этого, часто возникает ситуация, когда по результатам в лабораторных условиях прогнозируется высокая эффективность действия исследуемых реагентов, а на промыслах их эффективность оказывается незначительной, а иногда и отрицательной. Это связано в первую очередь с различными режимами протекания процессов фазообразования в лабораторных и естественных условиях. Поэтому при проведении исследований важно учитывать термо- и гидродинамический режимы введения реагентов.

Например, закачка газа в пласт для увеличения нефтеотдачи требует изучения влияния содержания газов на устойчивость нефтей при условиях в пласте и подъеме на поверхность, поскольку возможная деасфальтизация нефти может сильно осложнить процесс её добычи.

Основной характеристикой нефтей в промысловых условиях является температура их насыщения парафином. При соответствующем изменении

термобарических условий выпадение парафина в пластах и добывающих скважинах наблюдается как для нефтей с высоким содержанием парафина (от 20 % и более), так и для нефтей с малым его содержанием (от 3 % и менее). Одним из самых эффективных способов предупреждения выпадения парафина из нефтей при их добыче является применение депрессаторов и ингибиторов отложения парафинов.

При использовании присадок необходимы исследования по установлению оптимальных условий их применения в связи с тем, что возможны синергетические и антагонистические эффекты их влияния на структуру и количество парафиновых отложений от присутствия в смеси естественных антидепрессантов и синтетических присадок. Как правило, эффективность депрессорных присадок повышается с увеличением температуры их ввода в нефть. Однако изменение депрессорного эффекта присадки от её содержания в системе часто носит экстремальный характер.

Физико-химическая технология транспортировки нефти. Использование физико-химических технологий при транспортировке нефти направлено на подготовку нефти к транспортировке, снижение образования парафинистых отложений и АСПО в емкостях и трубопроводах, повышение эффективности работы магистральных трубопроводов, разработку методов транспортировки высоковязких и тяжелых нефтей, решение экологических проблем [6].

Подготовка нефти к транспортировке заключается в удалении из неё компонентов, которые могут затруднить её транспортировку и дальнейшую переработку. Промысловая подготовка нефти включает в себя стабилизацию – уменьшение содержания газов, отмывку солей путем промывания пресной водой и обезвоживание. Последняя стадия проводится с применением специальных реагентов – деэмульгаторов, особенности применения и механизм действия которых будут рассмотрены в теме 5.1.2 «Способы разрушения эмульсий». Для интенсификации разрушения промысловых эмульсий может быть использован метод их магнитной и вибрационной обработки, приводящий к снижению структурно-механического фактора устойчивости эмульсий.

При перевозке в цистернах и транспортировке по трубопроводам кинетически неустойчивых нефтей возможно выпадение осадка, образование парафинистых отложений и АСПО.

Для улучшения транспортировки высокопарафинистых нефтей и тяжелых нефтепродуктов используются депрессорные присадки, являющиеся модификаторами структуры кристаллов парафинов. При введении в нефть

присадки способны изменять её реологические свойства, особенно вязкость и напряжение сдвига за счёт влияния на процесс образования кристаллов парафина. Это выражается в повышении степени дисперсности, изменении формы и увеличении агрегативной устойчивости кристаллов парафина.

Для влияния на поверхностную энергию образующихся кристаллов и уменьшения их склонности к оседанию в емкостях и трубопроводах используют диспергирующие присадки. Однозначного механизма действия диспергирующих присадок нет, однако существует теория, согласно которой на поверхности зародившихся кристаллов образуются электрические заряды, благодаря которым кристаллы отталкиваются друг от друга и не укрупняются. Считается также, что депрессоры совместно с диспергаторами способствуют кристаллизации и образованию поляризованных мелких кристаллов. За счет электростатических сил отталкивания (электростатического фактора устойчивости) кристаллы равномерно распределяются по всему объему.

Депрессорные и диспергирующие присадки чаще всего используются совместно в виде композиций – депрессорно-диспергирующих присадок. Депрессорный компонент отвечает за понижение температуры застывания нефти. Диспергирующий компонент предотвращает объединение кристаллизующихся *n*-алканов в крупные агрегаты и тем самым способствует сохранению агрегативной устойчивости НДС. Следует иметь в виду, что для каждой нефти или топлива существует своя наиболее оптимальная композиция «депрессор – диспергатор», приводящая к взаимному усилению функциональных свойств. При отклонении от оптимального соотношения возможен антагонизм между депрессорным и диспергирующим компонентами присадок. Механизм действия депрессорных присадок таков, что они эффективны только при введении в нефть при условии отсутствия в ней уже сформированных кристаллов парафина. В присутствии воды вышеуказанные присадки способствуют повышению стабильности эмульсий.

Помимо введения присадок, повысить эффективность процесса транспортировки нефти можно путем регулирования реологических характеристик нефтей методом их компаундирования в оптимальном соотношении.

Одним из способов повышения эффективности и снижения энергозатрат при перекачке нефти является использование специальных полимерных присадок, снижающих гидравлическое сопротивление за счет гашения турбулентности вдоль стенок трубопровода. При введении всего нескольких граммов на тонну нефти гидравлическое сопротивление может снизиться на (30–50) %. На эффективность противотурбулентной присадки влияет вид полимера, его молярная масса и концентрация в растворе [6].

Эффект снижения сопротивления трения проявляется только в области турбулентного течения жидкости, начиная с некоторого порогового значения числа Рейнольдса, величина которого зависит от вида полимера, его концентрации и диаметра трубопровода. При увеличении диаметра трубопровода эффект проявляется при больших числах Рейнольдса. При высоком содержании парафина и воды в нефти эффективность противотурбулентных присадок снижается. При снижении вязкости перекачиваемой нефти эффективность данных присадок возрастает.

Для перекачки высоковязких нефтей может использоваться метод, основанный на эффекте пристеночного скольжения. В результате лучшего смачивания внутренней стенки трубопровода водой между движущимся потоком нефти и стенкой образуется кольцевой слой воды, который обеспечивает скольжение нефти. Для предотвращения всплытия нефти, находящейся в кольце, потоку придают вращение, используя, например, спиральные трубы.

Сущность метода перекачки нефти эмульсионным способом с водным раствором ПАВ заключается в том, что создается устойчивая в динамических условиях прямая эмульсия типа «нефть в воде», а стенкам трубопровода придают гидрофильные свойства. В результате этого вязкость эмульсии становится значительно ниже, чем вязкость исходной нефти. Применяя то или иное ПАВ, можно найти оптимальный вариант смачивания внутренней поверхности трубопровода. С увеличением вязкости исходной нефти эффективность применения этого способа повышается.

Использование физико-химических технологий при транспортировке и хранении нефти для решения экологических проблем направлено на утилизацию нефтешламов и совершенствование систем очистки сточных вод.

Разработка эффективных присадок к нефти, используемых при её транспортировке, является многопараметрической задачей, т. к., выполняя свою целевую функцию, они не должны ухудшать коллоидную устойчивость дисперсной фазы, содержащейся в нефти, и не оказывать негативного влияния на технологические процессы переработки нефти.

Физико-химическая технология переработки нефти. С позиций физико-химической технологии все технологические процессы переработки нефти можно разделить на две группы [4]:

– физические, при которых в адсорбционно-сольватной оболочке ССЕ НДС происходит обмен молекул с дисперсионной средой без изменения их структуры. К таким процессам относятся ректификация, сепарация, экстракция, низкотемпературная кристаллизация, адсорбция;

– физико-химические, в которых происходит обмен молекул между адсорбционно-сольватной оболочкой ССЕ и дисперсионной средой, сопровождающийся специфическими явлениями в поле действия адсорбционных сил и существенными изменениями в структуре молекул.

Физико-химические процессы отличаются по способу появления ССЕ в системе. В термических процессах (пиролиз, коксование, производство технического углерода, термический крекинг) происходит самопроизвольное формирование ССЕ при высоких температурах и деструкция молекул НДС. При термокаталитических процессах нефтяное сырьё контактирует с катализатором, на поверхности которого происходит адсорбция с последующим каталитическим превращением молекул. При этом также могут формироваться дисперсные системы, например, при выделении газообразных продуктов крекинга образуются газовые эмульсии, а при формировании продуктов уплотнения, в частности, кокса, – органосуспензии.

Принципы физико-химической технологии подготовки нефтяного сырья для проведения дальнейших процессов его переработки основываются на регулировании баланса сил ММВ и фазовых переходов, перевода содержащихся в сырье НДС в активное состояние. Это достигается путем компаундирования, введения присадок и добавок, использования магнитного и электрического полей, ультразвука, механического и других воздействий. Наиболее эффективно комплексное воздействие различных факторов, в результате чего достигается синергетический эффект. В качестве примера можно привести процесс обессоливания и обезвоживания нефти (ЭЛОУ), где нефтяная эмульсия подвергается совокупному воздействию ряда факторов: температуры, давления, электрического поля, подачи промывной воды, ПАВ (деэмульгатора).

Для увеличения выхода дистиллятных фракций перегонку нефти и нефтепродуктов следует проводить при нахождении ССЕ в первом экстремальном состоянии, когда ширина сольватных оболочек минимальна, а радиус ядра дисперсной фазы максимален. Первое экстремальное состояние при перегонке может быть достигнуто совокупностью следующих внешних воздействий:

- компаундированием нефтей различного типа в оптимальном соотношении;
- введением в систему в оптимальном количестве ПАВ и различных добавок;
- изменением давления в системе до оптимального значения;
- воздействием различного типа полей (механического, акустического, ультразвукового, электрического и др.);
- изменением скорости нагрева.

В качестве добавок в процессе перегонки могут использоваться индивидуальные соединения (спирты, кислоты, фенолы), а также концентраты веществ (экстракты процесса селективной очистки масляных фракций, крекинг-остатки, смолы пиролиза и др.).

В физико-химических процессах, влияя на объёмные и поверхностные характеристики НДС, можно регулировать энергию активации процесса. При проведении термокаталитических и гидрогенизационных процессов необходимо использовать комплексный подход к системе «сырьё – катализатор». Введение различных добавок (промогаторов) или предварительная подготовка (например, осернение катализаторов гидрогенизационных процессов), позволяет регулировать активность и селективность катализаторов, повышать их устойчивость к дезактивации. Путём регулирования размеров ССЕ, содержащихся в перерабатываемом сырье, можно влиять на процессы диффузии компонентов сырья в порах катализатора.

Одним из методов интенсификации процессов в жидкостях является их ультразвуковая обработка, позволяющая изменять коллоидно-дисперсные свойства НДС и влиять на её реологические характеристики. Ультразвуковая обработка в кавитационном режиме приводит к локальному выделению энергии во всём объёме жидкости и, как следствие, значительному повышению скорости химических реакций за счёт образования свободных радикалов и интенсификации процессов массообмена в НДС. Энергия, выделяющаяся при схлопывании кавитационных пузырьков, достаточна для разрыва химических связей высокомолекулярных соединений нефти и нефтепродуктов.

Контрольные вопросы к теме 4.2

1. На чем основаны принципы физико-химической технологии нефти?
2. Где могут найти применение принципы физико-химической технологии нефти?
3. Какие способы воздействия на НДС могут быть использованы в рамках физико-химической технологии нефти?
4. Какие физико-химические технологии используются для интенсификации процесса добычи нефти? Их сущность.
5. Какие физико-химические технологии используются при транспортировке нефти? Их сущность.
6. Приведите пример комплексного воздействия различных факторов на технологический процесс подготовки нефти к переработке.

7. Приведите примеры комплексного воздействия различных факторов на технологические процессы переработки нефти. В каком экстремальном состоянии ССЕ желательно проводить процессы разрушения нефтяных эмульсий, висбрекинга, получения битумных эмульсий и пр.? (См. термин «Активное состояние НДС»).

Рекомендуемая литература к разделу 4

Основная

1. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника, 2000. – 335 с.

2. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии / Под ред. Р. З. Сафиевой, Р. З. Сюняева. – М.: Институт компьютерных исследований; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. – 580 с.

3. Евдокимов И. Н. Комплект учебных пособий по программе магистерской подготовки «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений». Ч. 4: Проблемы несовместимости нефтей при их смешивании: учеб. пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2008. – 93 с.

4. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 224 с.

5. Митюк Д. Ю., Винокуров В. А., Фролов В. И. Физико-химические основы процессов добычи нефти: учеб. пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2006. – 190 с.

6. Мастобаев Б. Н., Шаммазов А. М., Мовсумзаде Э. М. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти. – М.: Химия, 2002. – 295 с.

Дополнительная

7. Гелязетдинов Л. П., Аль-Джомаа М. Определение параметров тёмных частиц дисперсной фазы в нефтяных системах // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 3. – С. 27–29.

8. Охотникова Е. С., Барский Е. Е., Ганеева Ю. М. и др. Особенности совместимости высоковязких нефтей // Химия и технология топлив и масел. – 2015. – № 1. – С. 17–20.

9. Федянин Н. П., Симанова Т. А. Стабильность и совместимость остаточных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 3. – С. 29–32.

10. Глаголева О. Ф., Капустин В. М. Физико-химические аспекты технологии первичной переработки нефти (Обзор) // Нефтехимия. – Т. 58. – 2018. – № 1. – С. 3–10.

11. Прачкин В. Г., Галяутдинов А. Г., Баранов Д. А. Изменение коллоидно-дисперсных свойств нефтяных систем с использованием ультразвукового воздействия // Нефтепромысловое дело. – 2015. – № 6. – С. 58–63.

12. Капустин В. М. Технология переработки нефти: в 4 ч. / Под ред. О. Ф. Глаголевой. – М.: КолосС, 2012. – Ч 1: Первичная переработка нефти. – 456 с.

13. Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти: в 4-х ч. – М.: Химия, 2015. – Ч. 2: Физико-химические процессы. – 400 с.

14. Капустин В. М., Тонконогов Б. П., Фукс И. Г. Технология переработки нефти: в 4-х ч. – М.: Химия, 2014. – Ч. 3: Производство нефтяных смазочных материалов. – 328 с.

15. Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем: материалы VI Международной научно-технической конференции / Под ред. О. Ф. Глаголевой и Е. А. Чернышевой. – М.: Техника: ТУМА ГРУПП, 2011. – 192 с.

16. Ануфриев Р. В. Влияние ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства и состав нефтяных дисперсных систем: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2017. – 170 л.

17. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М.: Химия, 1988. – 256 с.

Раздел 5. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ. СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ

Тема 5.1. Нефтяные эмульсии

5.1.1. Классификация, способы получения и свойства эмульсий

Образование и формирование НДС сопровождается протеканием процессов межфазного массообмена, а также процессов коагуляции и коалесценции, приводящих к укрупнению частиц и разрушению дисперсных систем, и процессов диспергирования, пептизации и солубилизации, приводящих к увеличению дисперсности и коллоидной устойчивости системы.

Рассмотрим классификацию, методы получения, механизм образования нефтяных эмульсий, факторы, влияющие на устойчивость эмульсий, способы получения битумных эмульсий и методы регулирования их свойств.

Классификация эмульсий. При добыче и переработке нефть дважды смешивается с водой, образуя эмульсии: при выходе с большой скоростью из скважины вместе с сопутствующей ей пластовой водой и в процессе обессоливания, т. е. промывки пресной водой для удаления растворенных в ней солей.

Эмульсии представляют собой дисперсные системы двух жидкостей, не растворимых или малорастворимых друг в друге, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек.

Наиболее распространены в природе эмульсии, образованные водой и какой-либо органической жидкостью. Если вода образует сплошную фазу (является дисперсионной средой), то эмульсию называют *прямой*, или эмульсией типа «масло в воде», для НДС – «нефть в воде». Если вода является дисперсной фазой, то эмульсию называют *обратной*, или эмульсией типа «вода в масле», для НДС – «вода в нефти».

Прямые эмульсии можно достаточно легко отличить от обратных, т. к. они хорошо смешиваются с водой, не смачивают гидрофобные поверхности, например парафин, и имеют высокую электропроводность. В частности, измерение электропроводности эмульсии положено в основу метода, позволяющего определить уровень раздела фаз в экстракционной колонне установки фенольной очистки масел.

Эмульсии, как и все дисперсные системы, классифицируются по размерам и концентрациям частиц дисперсной фазы (см. тему 1.1).

К основным характеристикам нефтяных эмульсий относят степень разрушения за определенный период времени, эффективную (в ряде случаев

структурную) вязкость, средний поверхностно-объемный диаметр эмульгированных капель водной фазы. В совокупности эти параметры отражают интенсивность эмульгирования нефти, ее физико-химические свойства и адсорбцию эмульгатора.

Об интенсивности разрушения обратной эмульсии можно судить по разности между плотностями воды и нефти $\Delta\rho$, а также отношению суммарного содержания асфальтенов (C_{ac}) и смол (C_{cm}) к содержанию парафинов ($C_{пн}$) в нефти, т. е. $(C_{ac} + C_{cm}) / C_{пн}$. Последний показатель предопределяет способ деэмульгирования нефтяных эмульсий. Показатель $\Delta\rho$ соответствует движущей силе гравитационного отстаивания. Оба показателя являются качественными характеристиками эмульсий и позволяют разделять их на две группы.

1. В зависимости от соотношения плотностей воды и нефти эмульсии классифицируют следующим образом:

- трудно расслаиваемые – $\Delta\rho$ от 0,200 до 0,250 г/см³;
- расслаиваемые – $\Delta\rho$ от 0,250 до 0,300 г/см³;
- легко расслаиваемые – $\Delta\rho$ от 0,300 до 0,350 г/см³.

2. По показателю $(C_{ac} + C_{cm}) / C_{пн}$ нефти подразделяют:

- на смешанные – $(C_{ac} + C_{cm}) / C_{пн}$ от 0,951 до 1,400;
- смолистые – $(C_{ac} + C_{cm}) / C_{пн}$ от 2,759 до 3,888;
- высокосмолистые – $(C_{ac} + C_{cm}) / C_{пн}$ от 4,774 до 7,789.

Методы получения эмульсий. *Конденсационные методы* получения эмульсий включают в себя метод конденсации жидкой фазы из паров и метод понижения растворимости одной жидкости в другой, или метод замены растворителя.

Метод конденсации из паров заключается в инжектировании пара под поверхностью жидкости – дисперсионной среды. В таких условиях пар становится пересыщенным и конденсируется в виде капель размером порядка 1 мкм. Затем капли дисперсной фазы стабилизируются содержащимися в жидкости эмульгаторами.

Метод замены растворителя заключается в следующем. Вещество, которое в будущей эмульсии должно находиться в виде капель, растворяют в «хорошем» растворителе. Если затем в раствор ввести другой растворитель, обладающий значительно меньшей растворяющей способностью чем первый, то растворенное вещество будет объединяться в капли, образуя эмульсию. В качестве примера можно привести образование эмульсии из раствора бензола в этаноле при добавлении к нему воды.

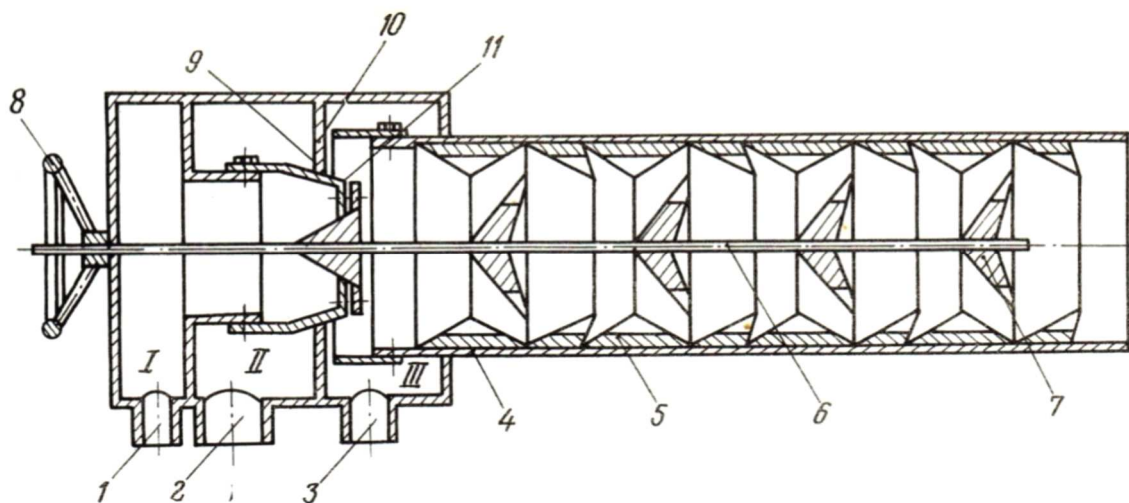
Диспергационные методы получения эмульсий основаны на дроблении грубодисперсной системы при помощи ряда методов.

1. Механическое диспергирование:

– непрерывное встряхивание или пульсация потока, позволяет получать эмульсии с размером капель от 50 до 100 мкм;

– при помощи смесителей разнообразных конструкций с мешалками пропеллерного, турбинного типов, коллоидных мельниц, гомогенизаторов (устройств, в которых диспергирование жидкости достигается пропусканием её через мелкие отверстия при высоком давлении).

Устройство для смешивания нефти с водой и деэмульгатором приведено на рисунке 5.1.



I – камера раствора деэмульгатора;

II – камера нефти; III – камера промывной воды;

1 – штуцер подачи раствора деэмульгатора; 2 – штуцер подачи нефти;

3 – штуцер подачи промывной воды; 4 – труба для перемешивания и отвода эмульсии; 5 – диффузор; 6 – вал; 7 – завихрители; 8 – маховик;

9 – кольцевая щель; 10, 11 – кольцевые щели

Рисунок 5.1. – Устройство для смешивания нефти с водой и деэмульгатором

Данный смеситель предназначен для непрерывного получения водо-нефтяной эмульсии требуемой дисперсности на установках обессоливания нефти, а также для обеспечения ввода деэмульгатора в зону смешения нефти с водой. Конструктивно смеситель выполнен в виде единого узла, состоящего из трех сообщающихся между собой цилиндрических камер смесителя (I, II, III), имеющих подводящие патрубки для ввода деэмульгатора 1, нефти 2, промывной воды 3 и трубы 4 для перемешивания и отвода получаемой эмульсии.

В отрезке трубы за камерой *III* смонтирован ряд последовательно установленных диффузоров 5, в центре которых на общем валу 6 размещены завихрители 7. Вал снабжен маховиком 8, предназначенным для изменения степени дисперсности эмульсии.

В камере *III* происходит равномерное смешение компонентов, которое осуществляется следующим образом. Нефть, протекая через кольцевую щель 9, равномерно захватывает с собой через кольцевую щель 10 промывную воду, а через кольцевую щель 11 – деэмульгатор. Смесь поступает в трубу 4, где происходит перемешивание воды, деэмульгатора и нефти. Принцип перемешивания основан на разбиении общего потока на отдельные струи с последующим приданием большой скорости, изменении направления течения и переходе потока на конических поверхностях диффузоров в турбулентный режим течения.

2. *Эмульгирование ультразвуком большой мощности с частотой (20–50) кГц.* Метод основан на использовании вторичных эффектов кавитации – высоких локальных давлений и температур, возникающих при захлопывании кавитационных каверн (пустот). Метод используется для получения водно-топливных эмульсий, например: мазут – вода, дизельное топливо – вода.

3. *Электрическое дробление*, наблюдающееся при повышении напряженности переменного электрического поля E (В/м) выше критического значения $E_{кр}$, определяемого по формуле

$$E_{кр} = A \sqrt{\frac{2\sigma}{\varepsilon \cdot d}}, \quad (5.1)$$

где σ – коэффициент межфазного поверхностного натяжения, Н/м;

d – диаметр капли, м;

ε – диэлектрическая проницаемость эмульсии (для сырой нефти при (90–120) °С $\varepsilon = (0,5 - 12) \cdot 10^8$);

A – коэффициент пропорциональности (зависит от концентрации эмульсии), для одиночной капли равен 380, а при концентрации эмульсии 5, 10, 20 % об. величина A равна соответственно 382, 391 и 403.

Электрические методы применимы только для получения обратных эмульсий в связи с тем, что их электропроводность значительно ниже, чем у прямых эмульсий. Дисперсионная среда прямых эмульсий (например, соленой воды в эмульсии «нефть в воде») хорошо проводит электричество. Пропускание тока высокого напряжения через такую эмульсию приведет к короткому замыканию.

Механизм образования эмульсий. Эмульсии образуются в результате двух конкурирующих процессов: дробления, или диспергирования, и коалесценции, или слияния, капель дисперсной фазы. В зависимости от соотношения этих процессов либо эмульсия становится всё более мелкодисперсной, либо капли дисперсной фазы будут укрупняться. При равенстве скоростей дробления и коалесценции капель эмульсия будет находиться в состоянии динамического равновесия.

Механизм образования обратной эмульсии (дробления водной фазы) по П. А. Ребиндеру заключается в следующем. Вначале в поле сдвиговых деформаций происходит вытягивание водной глобулы (она приобретает цилиндрическую форму), которое сопровождается увеличением межфазной поверхности контакта воды и масла (нефти). Достигнув критической длины, обычно исчисляемой двумя диаметрами первоначальной глобулы, глобула цилиндрической формы «рвется» на более мелкие капли разных диаметров.

Такой механизм дробления капель имеет место в тех случаях, когда причиной деформации являются вязкие напряжения, действующие по сечению капель. При турбулентном течении распад капель под действием этих напряжений происходит, когда диаметр капель меньше микромасштаба турбулентности. На каплю большего диаметра значительное влияние оказывает пульсация потока. Капля воды в потоке нефти принимает неправильные формы и при совпадении частоты наложенной пульсации с частотой собственных колебаний рвется на более мелкие составляющие.

Ввиду большого разброса размеров капель нефтяных эмульсий (от одного до сотен мкм), а также различия режимов потока эмульгирование происходит как под действием вязких, так и динамических сил.

Факторы, влияющие на устойчивость эмульсий. Поскольку водонефтяные эмульсии представляют собой неустойчивую систему, тяготеющую к образованию минимальной поверхности раздела фаз, можно ожидать наличия у нее склонности к расслоению. Однако в реальных условиях эксплуатации нефтедобывающего оборудования во многих случаях образуются эмульсии, обладающие высокой устойчивостью. Это в значительной степени определяет выбор технологии их дальнейшей обработки, а также глубину отделения водной фазы от нефти. Агрегативную устойчивость эмульсий измеряют временем их существования до полного разделения образующих эмульсию жидкостей. В случае эмульсий, полученных из разных нефтей, их устойчивость может составлять от нескольких секунд до года и более. К причинам, обуславливающим агрегативную устойчивость нефтяных эмульсий, относят:

- 1) образование структурно-механического слоя эмульгаторов на межфазной границе глобул;

2) образование двойного электрического слоя на поверхности раздела в присутствии ионизированных электролитов;

3) термодинамические процессы, протекающие на поверхности глобул дисперсной фазы;

4) расклинивающее давление, возникающее при сближении глобул дисперсной фазы, покрытых адсорбционно-сольватными оболочками.

Адсорбция эмульгаторов на поверхности раздела фаз, формирование защитного слоя, всегда протекает во времени (т. е. для этого требуется определенное время), поэтому эмульсия типа «вода в нефти» со временем становится более устойчивой, т. е. происходит ее «старение». Из-за этого свежие эмульсии разрушаются легче и быстрее. В связи с этим, чем раньше начать разрушать эмульсию, тем будет легче это сделать.

Вещества, стабилизирующие эмульсии, называются *эмульгаторами*. Эмульгаторы – это вещества, имеющие дифильную структуру молекул и способные к частичному растворению в полярных и неполярных жидкостях, соединяя их друг с другом. В состав нефти входят следующие вещества, способные выступать в роли естественных эмульгаторов: асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты, порфирины, гетероатомные соединения нефти, мелкодисперсные твердые минеральные частицы.

Механизм действия эмульгаторов заключается в следующем. Благодаря дифильному строению молекулы эмульгатора концентрируются на поверхности раздела фаз и определенным образом ориентируются (полярной группой в сторону воды, а неполярной в сторону нефти) и создают сольватную оболочку, защищающую капли воды от слияния при столкновениях (рисунок 5.2).

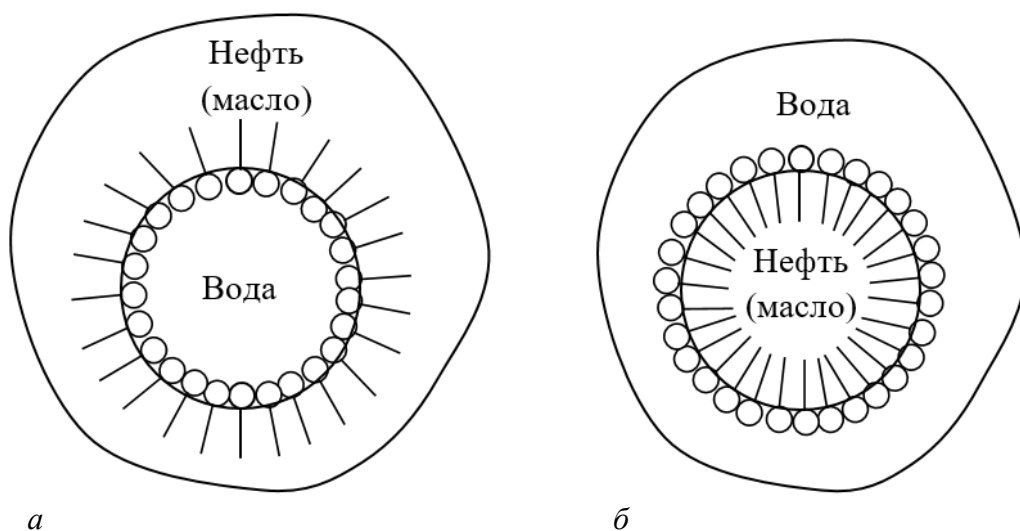


Рисунок 5.2. – Строение сольватной оболочки, образующейся вокруг частиц дисперсной фазы в обратной (а) и прямой (б) эмульсиях

Стабилизирующее действие эмульгатора заключается в снижении межфазного натяжения на границе раздела фаз.

Термодинамическая устойчивость эмульсий повышается благодаря образованию вокруг капель двойного электрического слоя, который препятствует их коагуляции и коалесценции (рисунок 5.3).

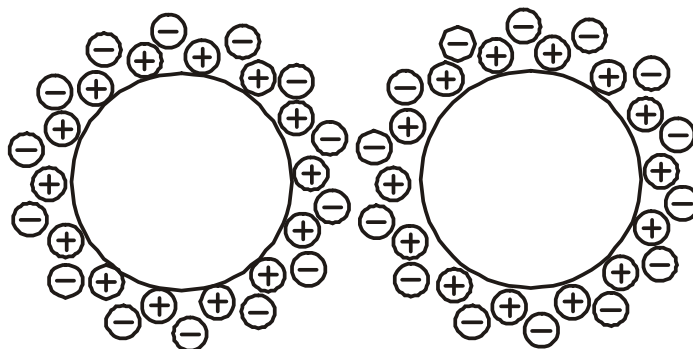


Рисунок 5.3. – Двойной электрический слой на глобулах нефти в водной среде (прямая эмульсия с катионоактивным ПАВ)

Помимо наличия эмульгаторов, на устойчивость нефтяных эмульсий влияют: температура, минерализация и кислотность воды, концентрация капель дисперсной фазы и их размеры, плотность и вязкость нефти и водной фазы.

При повышении *температуры* вязкость системы уменьшается, что приводит к снижению устойчивости эмульсии. Объяснить это можно тем, что при повышении температуры в менее вязкой среде возрастает *подвижность* частиц дисперсной фазы, это приводит к увеличению частоты их столкновений. Одновременно при повышении температуры уменьшается механическая прочность сольватных оболочек.

Минерализация и солевой состав водной фазы, несомненно, влияют на устойчивость и тип нефтяных эмульсий. Однако нужно отметить две особенности:

1) это влияние косвенное, через образование химических соединений с полярными компонентами нефти. Например, нафтеновые кислоты нефтей, обладающие высокими поверхностно-активными свойствами, могут взаимодействовать с ионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} , находящимися в воде. При этом нафтенаты калия и натрия способствуют образованию эмульсий типа «нефть в воде», так как хорошо растворимы в воде, и снижают устойчивость эмульсий типа «вода в нефти», стабилизированных смолисто-асфальтеновыми веществами. Соли нафтеновых кислот, содержащие ионы магния, железа и алюминия, в отличие от солей с Na^+ и K^+ , обладают большей растворимостью в нефтяной фазе и сами по себе способны стабилизировать эмульсию

обратного типа «вода в нефти». Но в сочетании со смолисто-асфальтеновым природным эмульгатором ослабляют его действие, вероятно, за счет снижения сил межмолекулярного взаимодействия молекул смолисто-асфальтеновых веществ между собой;

2) характер влияния зависит от углеводородного состава нефтей и содержания асфальтенов в объеме нефти. Для многих нефтей повышение минерализации ведет к увеличению устойчивости эмульсии.

pH воды. При кислой и нейтральной реакциях воды ($pH \leq 7$) адсорбционные слои на глобулах воды жесткие, твердообразные, что способствует образованию устойчивых эмульсий типа «вода в нефти». В щелочной среде ($pH > 7$) формируются жидкообразные пленки, т. е. устойчивость эмульсии снижается.

При дальнейшем увеличении pH (до сильнощелочной среды) наблюдается резкое снижение межфазного натяжения и образование эмульсии прямого типа «нефть в воде».

При изменении pH водной фазы возможно выпадение солей, в частности $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$, которые сами могут являться стабилизаторами (эмульгаторами) эмульсий прямого или обратного типа.

Таким образом, pH эмульгированной воды влияет на реологические свойства адсорбционно-сольватных оболочек капель, чем выше pH, тем ниже устойчивость обратных эмульсий.

Нефть с относительно небольшим содержанием воды образует более стойкие эмульсии. С увеличением содержания воды стойкость эмульсий снижается. Наиболее стойкие эмульсии образуют высоковязкие нефти. Повышенная *вязкость* дисперсионной среды препятствует столкновению глобул воды и их укрупнению. Вязкость нефтяной эмульсии зависит от её дисперсности. Уменьшение размеров капель до некоторой величины не влияет на вязкость. После достижения порогового значения (зависящего, в свою очередь, от объемной концентрации дисперсной фазы) дальнейшее уменьшение размера капель ведет к появлению и последующему усилению зависимости вязкости от размера капель.

Вязкость обратной эмульсий η_{\ominus} может быть рассчитана по формуле Тейлора:

$$\eta_{\ominus} = \eta_{\text{H}} \left[1 + 2,5\phi \frac{\eta_{\text{B}} + \frac{2}{5}\eta_{\text{H}}}{\eta_{\text{B}} + \eta_{\text{H}}} \right], \quad (5.2)$$

где ϕ – объемная доля воды в эмульсии;

$\eta_{\text{В}}$ – динамическая вязкость воды (дисперсной фазы), Па·с;

$\eta_{\text{Н}}$ – динамическая вязкость нефти, Па·с.

Примером обратных эмульсий являются водотопливные эмульсии (ВТЭ), используемые в качестве топлив для дизельных двигателей [1] и на тепловых электростанциях [2].

К достоинствам использования ВТЭ в качестве топлив для дизельных двигателей следует отнести увеличение экономичности, снижение температуры процесса горения, уменьшение нагаро- и дымообразования за счёт увеличения полноты сгорания топлива в результате газификации частиц углерода.

К недостаткам использования ВТЭ следует отнести увеличение коррозии топливной аппаратуры и деталей двигателя. Исследования коррозионной активности показали, что основная опасность для деталей топливной аппаратуры возникает при расслоении фаз ВТЭ. Тонко диспергированная устойчивая ВТЭ не обладает коррозионной активностью.

Сравнительные данные о горении безводного и эмульгированного топлива показывают, что эмульгированное топливо сгорает значительно быстрее безводного. Скорость горения возрастает за счет увеличения поверхности горения топлива, что достигается благодаря вторичному диспергированию капли ВТЭ в результате микровзрыва.

Качество ВТЭ характеризуется в основном тремя показателями: содержанием воды, дисперсностью и равномерностью распределения капель воды в объёме топлива. Размеры дисперсной фазы (воды) зависят от технологии приготовления, вязкости, физико-химических свойств топлива и колеблются в пределах от 1 до 70 мкм.

5.1.2. Способы разрушения эмульсий

Условно можно выделить четыре группы методов разрушения нефтяных эмульсий: механические, химические, электрические, термические. Каждый из методов приводит к коалесценции капель воды, что способствует более интенсивной потере агрегативной устойчивости и расслоению эмульсии. Выбор метода определяется типом нефтяной эмульсии и ее стойкостью.

К механическим способам разрушения эмульсии относятся отстаивание, центрифугирование и фильтрация [3].

Отстаивание. Этот способ применяют при высокой обводненности нефти и осуществляют путем гравитационного осаждения диспергированных капель воды. В качестве отстойников периодического действия обычно используют сырьевые резервуары, при заполнении которых сырой нефтью происходит осаждение воды в их нижнюю часть. В аппаратах непрерывного

действия отделение воды происходит при непрерывном прохождении обрабатываемой смеси через отстойник.

Скорость осаждения капель воды при отстаивании обратной нефтяной эмульсии определяется по закону Стокса (справедливо при ламинарном режиме течения жидкости):

$$u = \frac{d^2 g (\rho_B - \rho_H)}{18\nu_H \rho_H}, \quad (5.3)$$

где u – скорость осаждения капель воды, м/с;

ρ_B, ρ_H – плотность воды и нефти при температуре отстаивания, кг/м³;

ν_H – кинематическая вязкость нефти при температуре отстаивания, м²/с;

d – наименьший диаметр капель воды, м;

g – ускорение свободного падения, м/с².

Нагрев эмульсии при отстое ускоряет их разрушение, т. к. при этом уменьшается прочность адсорбционно-сольватных оболочек, увеличивается интенсивность движения и частота столкновения глобул воды, уменьшается вязкость среды и увеличивается разность плотностей. Применение деэмульгатора и магнитная обработка эмульсии интенсифицируют процесс её распада за счет уменьшения прочности адсорбционно-сольватных оболочек на поверхности капель воды.

Центрифугирование. Эффективным способом разрушения эмульсий является центрифугирование. Его производят в центрифуге, которая представляет собой вращающийся с большой скоростью ротор. Эмульсия подается в ротор по полуму валу и под действием сил инерции разделяется, т. к. вода и нефть имеют разные значения плотности.

При центрифугировании вода и механические примеси выделяются из нефти под действием ускорения *центробежной силы* (g_a). Центробежная сила, действующая на каплю жидкости, может быть больше силы тяжести во столько раз, во сколько ускорение центробежной силы больше ускорения свободного падения. Отношение этих ускорений называется фактором разделения центрифуги. Значение фактора разделения большинства промышленных центрифуг около 3000, т. е. движущая сила процесса осаждения в центрифугах на 3 порядка больше, чем в отстойниках. Поэтому эффективность центрифуг выше, чем отстойников, и в них можно эффективно отделять мелкие частицы размером порядка 1 мкм.

Скорость осаждения капель воды при центрифугировании можно рассчитать по уравнению Стокса (5.3), заменив в нем ускорение свободного падения g на g_a :

$$g_a = \omega^2 r, \quad (5.4)$$

где ω – угловая скорость частицы дисперсной фазы, рад/с;
 r – радиус вращения капли, м.

При этом нужно учитывать, что угловая скорость частицы дисперсной фазы будет определяться её радиусом вращения. Для частицы, находящейся на расстоянии r от оси вращения, мгновенная скорость в радиальном направлении составит

$$\omega = \frac{2\pi^2 n^2 r d^2 (\rho_B - \rho_H)}{9\eta_H}, \quad (5.5)$$

где n – число оборотов центрифуги, об/мин;
 η_H – динамическая вязкость нефти, Па·с.

Разделение водонефтяных эмульсий в центрифугах – исключительно эффективный метод, однако практического применения для деэмульгирования нефтей не нашел из-за малой пропускной способности центрифуг и высоких эксплуатационных затрат. Число оборотов промышленных центрифуг – от 3500 до 50 000 об/мин. Чем больше число оборотов, тем больше разделительная способность центрифуги, но меньше ее производительность.

Фильтрация. Нестойкие эмульсии успешно расслаиваются при пропускании их через фильтрующий слой, например, из древесины, гравия или песка, металлических стружек, стекловаты, битого стекла и пр.

При фильтрации деэмульсация нефтей основана на явлении *селективного смачивания*. Если взаимодействие молекул жидкости с поверхностью твердого вещества сильнее, чем между собой, то жидкость растекается по поверхности, т. е. смачивает ее. Если молекулы жидкости взаимодействуют между собой сильнее, чем с твердым веществом, то жидкость собирается на поверхности в каплю, т. е. смачивания не происходит.

Смачивание жидкостью поверхности твердого тела можно рассматривать как результат действия сил *поверхностного натяжения*, т. е. жидкость тем лучше смачивает твердое тело, чем меньше взаимодействие между ее молекулами. Неполярные жидкости, в частности нефть, обладают малым поверхностным натяжением и обычно хорошо смачивают твердую поверхность. Вода, имея высокое поверхностное натяжение, обладает значительно худшей смачивающей способностью.

Метод фильтрации для разрушения эмульсий самостоятельного применения не нашел из-за громоздкого оборудования, малой производительности, необходимости часто менять фильтры, но встречается в сочетании с электрическими методами разрушения эмульсий и отстаиванием. Для реализации данного метода применяются специальные фильтры, называемые коалесцирующими насадками (фильтрами), или коалесцерами.

Коалесцирующий фильтр-отстойник, в зависимости от используемого фильтровального материала, может применяться для разрушения как прямых, так и обратных эмульсий. Для разрушения обратных эмульсий в качестве фильтровального материала может использоваться кварцевый песок, силикатное стекло, глина, древесина и природные волокна, которые хорошо смачиваются водой. Для разрушения прямых эмульсий используются фильтры из полиэтилена и полистирола. При прохождении эмульсии через фильтр происходит механическое разрушение адсорбционно-сольватной оболочки у капель, их слияние и последующая седиментация. Данный метод целесообразно применять при большой обводненности нефти, а также незначительной разности плотностей воды и нефти (нефтепродукта).

Химические методы разрушения эмульсий заключаются в применении специальных реагентов – деэмульгаторов, и являются самыми эффективными методами разрушения нефтяных эмульсий.

Деэмульгаторы представляют собой ПАВ, которые, концентрируясь на поверхности раздела фаз, вызывают снижение поверхностного (межфазного) натяжения. Поверхностная активность деэмульгатора должна быть значительно выше поверхностной активности природных эмульгаторов.

Различают ионогенные и неионогенные, водорастворимые, водонепетрастворимые и нефтестрастворимые деэмульгаторы.

Ионогенные деэмульгаторы диссоциируют в растворе на ионы, один из которых поверхностно-активен, а другой – нет. В зависимости от знака заряда иона ПАВ делят на анионные, катионные и амфотерные. К ионогенным деэмульгаторам относятся соли карбоновых кислот, соли водорастворимых сульфокислот и пр.

Неионогенные деэмульгаторы не диссоциируют в растворе на ионы. Их получают присоединением окиси этилена к органическим веществам с подвижным атомом водорода: кислотам, спиртам, фенолам и др. Изменяя число присоединенных молекул окиси этилена или пропилена, т. е. длину полиоксиэтиленовой или полиоксипропиленовой цепи, можно регулировать деэмульгирующую способность неионогенных деэмульгаторов, т. к. при удлинении оксиэтиленовой или оксипропиленовой цепи растворимость ПАВ

в воде повышается за счет увеличения гидрофильной (водорастворимой) части молекулы.

К водорастворимым относятся оксиэтилированные жирные органические кислоты, спирты, алкилфенолы. При обработке нефтяной эмульсии такими деэмульгаторами они на (75–85) % переходят в соленую воду. Водонерастворимыми деэмульгаторами являются блок-сополимеры этилен- и пропиленоксидов. К ним относятся такие промышленные деэмульгаторы, как диссольван 3359, проксанол 305, проксамин 385, сепарол WF-25 и др. При добавлении этих деэмульгаторов в нефтяную эмульсию они переходят в соленую воду на (30–60) %. Нефтерастворимые деэмульгаторы практически не растворимы в воде. К ним относятся дипроксамин 157, оксафор 1107, прошенор 2258 и пр. При добавлении их в эмульсию в водную фазу переходит только (10–15) % этих деэмульгаторов.

Теории, объясняющие *механизм действия* деэмульгаторов, разделяют на две группы:

1) физическая, предполагающая протекание адсорбции молекул деэмульгатора на коллоидных частицах, разрыхляющее и модифицирующее действие деэмульгаторов на межфазный слой, которое способствует вытеснению и миграции молекул (частиц) природного стабилизатора в ту или иную фазу;

2) химическая, основанная на предположении о преобладающей роли хемосорбции молекул деэмульгатора на компонентах защитного слоя с образованием прочных химических связей, в результате чего природные стабилизаторы нефти теряют способность эмульгировать воду.

Согласно общепринятой в настоящее время теории, разработанной под руководством академика П. А. Ребиндера, при введении ПАВ в нефтяную эмульсию на границе раздела «нефть – вода» протекают следующие процессы: деэмульгатор, обладая большей поверхностной активностью, вытесняет природные эмульгаторы с поверхности раздела фаз, адсорбируясь на коллоидных или грубодисперсных частицах природных стабилизаторов нефтяных эмульсий; молекулы деэмульгаторов изменяют смачиваемость, что способствует переходу этих частиц с границы раздела в объем водной или нефтяной фаз. В результате облегчается процесс коалесценции капель воды.

Схематически механизм действия водорастворимых и нефтерастворимых деэмульгаторов представлен на рисунках 5.4 и 5.5.

При использовании нефтерастворимых деэмульгаторов на поверхности раздела фаз образуется менее плотная пленка из молекул деэмульгатора, чем при использовании водорастворимого деэмульгатора, что также облегчает процесс коалесценции капель воды при их столкновении.

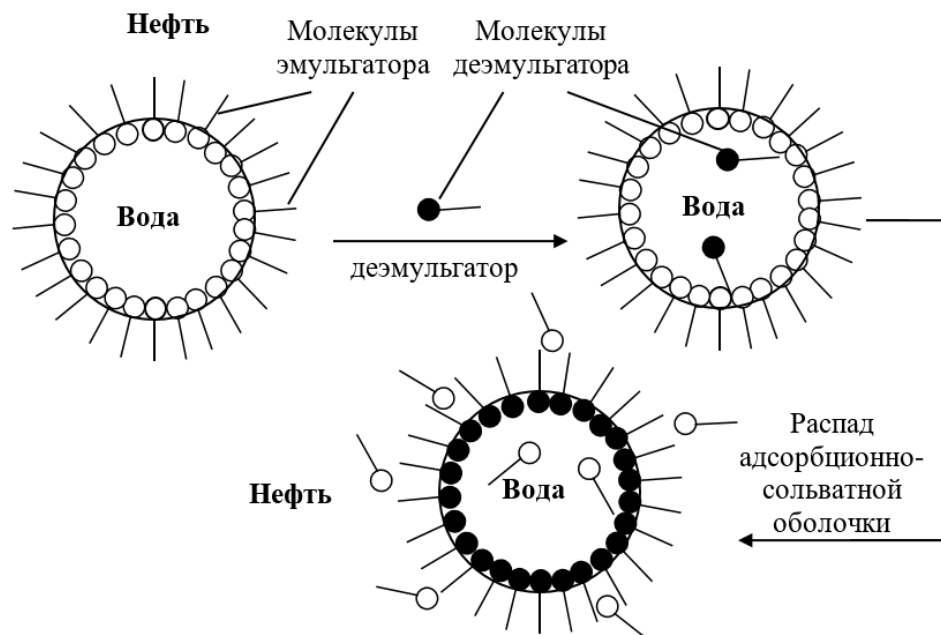


Рисунок 5.4. – Модель механизма действия водорастворимого деэмульгатора

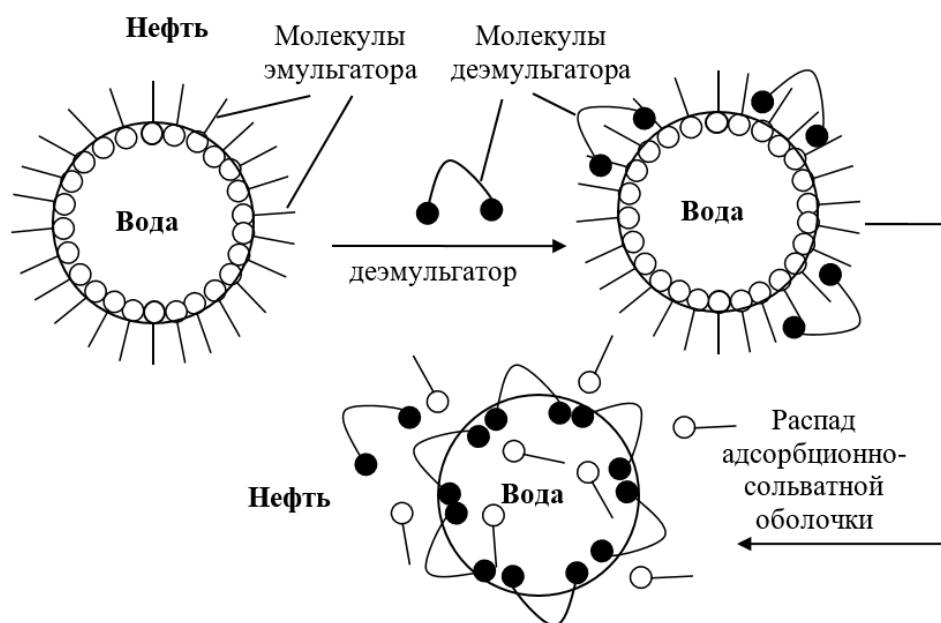


Рисунок 5.5. – Модель механизма действия нефтерастворимого деэмульгатора

Эффективность работы деэмульгатора существенно зависит от свойств обрабатываемой эмульсии. Для снижения расхода деэмульгатора и для повышения эффективности его работы требуется индивидуальный подбор деэмульгаторов для каждого типа нефтей и конкретных условий его применения. Как правило, подбор деэмульгатора осуществляют экспериментальным путем. Это обусловлено тем, что в зависимости от технологии добычи и подготовки нефти,

ее химического состава, физико-химических свойств и обводненности, минерализации пластовой воды, наличия в ней механических примесей и других факторов к деэмульгатору предъявляются специфические требования.

Процесс разрушения нефтяных эмульсий является в большей степени физическим, чем химическим, и зависит:

- 1) от компонентного состава и свойства защитных слоев природных стабилизаторов;
- 2) от типа, коллоидно-химических свойств и удельного расхода применяемого деэмульгатора;
- 3) от температуры, интенсивности и продолжительности перемешивания нефтяной эмульсии с деэмульгатором.

Адсорбция молекул реагента деэмульгатора на поверхности капель снижает межфазное натяжение на границе раздела «нефть – вода», поэтому требуется дополнительное воздействие на капли, обеспечивающее их столкновение.

На эффективность применения деэмульгатора для разрушения эмульсий нефти влияют:

- 1) температура ведения процесса;
- 2) интенсивность и длительность перемешивания эмульсии;
- 3) время до разделения эмульсии;
- 4) длительность действия и напряженность электрического поля;
- 5) длительность и интенсивность перемешивания эмульсии с промывной водой в процессе обессоливания.

Электрические методы разрушения эмульсий. Относительно механизма воздействия электрического поля на процесс обезвоживания нефти нет единого мнения. Согласно одной гипотезе под действием электрического поля капля воды превращается в диполь с искривленной поверхностью. В результате этого изменяется поверхностное натяжение, что способствует слиянию капель. Согласно другой точке зрения при сближении двух диполей (воды) статическое электрическое поле между ними резко возрастает и наступает пробой. В образовавшийся тонкий канал между каплями устремляется внутренняя среда капелек и происходит их слияние.

Под действием электрического поля капли воды поляризуются, вытягиваются вдоль силовых линий поля и начинают направленно двигаться. Если электрическое поле переменное, то направление движения капель будет постоянно изменяться. При этом будет изменяться их полярность, направление движения и форма. Под действием сил электрического поля происходит

сближение капель на такое расстояние, когда начинают действовать межмолекулярные силы притяжения, достигающие при малых расстояниях между каплями значительной величины.

Зависимость силы притяжения между диполями от их размера и расстояния между ними описывается уравнением

$$F = 6\epsilon E^2 \frac{r^6}{l^4}, \quad (5.6)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, Ф/м;
 E – напряженность электрического поля, В/м;
 r – радиус капли, м;
 l – расстояние между центрами капель, м.

Таким образом, под действием сил притяжения адсорбционно-сольватные оболочки капель воды сдавливаются и разрушаются, частицы коалесцируют, укрупняются и оседают под действием сил тяжести.

Помимо заряда, наведенного (индуцированного) внешним электрическим полем, частицы дисперсной фазы могут приобретать собственный заряд, например, при контакте с электродом. В этом случае частицы, перезарядившись, начинают двигаться с большой скоростью к противоположному электроду и на этом пути сталкиваются с другими частицами. Если их кинетическая энергия достаточна, то при столкновении адсорбционно-сольватные оболочки частиц разрушаются и они сливаются.

Таким образом, электрическое поле можно использовать, когда требуется разделить две фазы, одна из которых – не электропроводная дисперсионная среда, а другая – электропроводная дисперсная фаза, т. е. оно применимо только к эмульсиям типа «вода в нефти». Электрическое поле позволяет преодолеть сопротивление коалесценции, обусловленное наличием адсорбционно-сольватных оболочек на каплях воды, в результате чего мелкодиспергированные капли быстро укрупняются до размеров от 150 до 200 мкм и оседают под действием силы тяжести.

На процесс разрушения эмульсии в электрическом поле оказывают влияние следующие факторы:

1. *Температура.* Её повышение приводит:
 - к снижению вязкости дисперсионной среды, что облегчает осаждение частиц дисперсной фазы;
 - к увеличению разности плотностей фаз;
 - к снижению устойчивости нефтяных эмульсий.

Но при повышении температуры увеличивается электропроводность среды, что может привести к нарушению электрического режима в аппарате, к увеличению давления насыщенных паров. Следовательно, процесс необходимо проводить в аппаратах, рассчитанных на повышенное давление.

2. Напряженность электрического поля E [В/м] – отношение напряжения на электродах к расстоянию между ними.

Напряженность поля между электродами определяется:

- напряжением, приложенным к электродам;
- расстоянием между электродами;
- формой электродов.

Рабочая напряжённость электрического поля в межэлектродном пространстве электродегидраторов находится в пределах от 550 до 4400 В/см и определяется по формуле

$$E = \frac{U}{l}, \quad (5.7)$$

где l – расстояние между электродами, 10 – 40 см;

U – напряжение, подводимое к электродам, В; в промышленных электродегидраторах напряжение может быть равно 22; 27,5; 33; 38,5; 44 кВ.

Взаимодействие между каплями воды можно увеличить, если повысить напряженность поля. Однако при чрезмерном повышении напряженности поля возможно электрическое диспергирование капель. По мере роста величины E длина капли увеличивается и при достижении критической напряженности происходит ее диспергирование на множество мельчайших капель радиусом от 0,1 до 0,01 мкм.

В электродегидраторах должно выполняться условие $E < E_{кр}$, в противном случае необходимо либо уменьшить напряжение на электродах, либо увеличить расстояние между ними. Критическую напряженность поля $E_{кр}$ можно определить по уравнению (5.1).

На нефтегазодобывающих предприятиях также нашел применение такой метод предотвращения образования стойких эмульсий, как метод искусственного увеличения обводненности нефти. Сущность метода заключается в возврате на прием насоса некоторой части добываемой воды, расслоившейся в отстойной расширительной камере или в поле центробежных сил. Вязкость образовавшейся прямой эмульсии в десятки и сотни раз меньше вязкости обратных эмульсий. В соответствии с этим резко снижается и стойкость прямых эмульсий, что создает благоприятные условия для отделения водной фазы и возвращения некоторого ее объема на прием насоса.

Разрушению прямых эмульсий способствует их замораживание, в процессе которого зарождаются кристаллы, которые затем растут, захватывая воду. Капли масла (нефти) при этом сжимаются. При размораживании прямые эмульсии, как правило, разрушаются. Наличие прочных адсорбционно-сольватных оболочек на поверхности капель нефти увеличивает стойкость эмульсий при замораживании.

Таким образом, механизм разрушения нефтяных эмульсий можно разбить на три элементарные стадии: столкновение глобул воды, слияние, или коалесценция, их в более крупные капли и разделение фаз. Сравнение методов разрушения водонефтяных эмульсий по эффективности приведено в таблице 5.1.

Таблица 5.1. – Сравнение методов воздействия на различных стадиях разрушения водонефтяных эмульсий

Стадия разрушения эмульсии	Значимость метода по эффективности воздействия
1. Разрушение адсорбционно-сольватных оболочек	1. Химические методы – применение деэмульгаторов. 2. Термические методы – замораживание. 3. Электрические методы – воздействие электрического поля высокого напряжения
2. Слияние капель	1. Электрические методы – воздействие электрического поля высокого напряжения. 2. Физические методы – фильтрация с использованием коалесцирующих насадок
3. Разделение фаз	Физические методы: 1. Центрифугирование. 2. Отстаивание

Необходимым условием для коалесценции сблизившихся капель является отсутствие на их поверхности эмульгаторов. При введении в эмульсию деэмульгатора его молекулы вытесняют молекулы эмульгатора с поверхности раздела фаз или нейтрализуют их, снижая поверхностное натяжение. Таким образом, наиболее эффективным способом разрушения адсорбционно-сольватных оболочек является использование химических реагентов – деэмульгаторов. Наиболее эффективным способом укрупнения капель является воздействие электрического поля высокого напряжения. Наиболее эффективным способом разделения фаз является центрифугирование, но наиболее технологичным и простым – гравитационное отстаивание.

5.1.3. Битумные эмульсии

Битумные эмульсии применяются в дорожном строительстве:

- для подгрунтовки основания или старого дорожного покрытия перед нанесением на них асфальтобетона;
- приготовления холодных асфальтобетонных смесей;
- поверхностной обработки дорожных покрытий;
- устройства тонких защитных слоёв покрытий;
- ямочного ремонта дорог и т. д.

Опыт показывает, что применение холодных технологий с использованием битумных эмульсий в дорожном строительстве обеспечивает экономию битума на 30 % и снижает энергозатраты почти в 1,5 раза. Кроме этого, битумные эмульсии используют для гидроизоляции зданий и сооружений, а также для устройства и ремонта мягких кровель.

По сравнению с горячими битумами битумные эмульсии имеют следующие преимущества:

- 1) не требуют подогрева при применении, что существенно снижает энергетические и трудовые затраты на производство дорожных работ;
- 2) обеспечивают экономию битума за счёт малой вязкости, хорошей смачиваемости и обволакивания минерального материала;
- 3) могут наноситься на влажные поверхности, что позволяет проводить дорожные работы с ранней весны до поздней осени;
- 4) не пожароопасны, т. к. представляют собой смесь битума и воды.

Битумная эмульсия представляет собой жидкость тёмно-коричневого цвета, получаемую путем диспергирования битума в воде с добавлением эмульгатора. По виду используемого эмульгатора битумные эмульсии подразделяют на два вида: анионные (ЭБА) и катионные (ЭБК) [4].

Битумные эмульсии относятся к эмульсиям типа «масло в воде», где битум распределен в воде в виде капель с размером частиц от 0,001 до 0,01 мм. Содержание битума определяется предполагаемым применением эмульсий, но обычно колеблется в пределах от 40 до 70 % об.

Имеется верхний предел содержания битума в эмульсии, который в основном определяется относительным объемом двух фаз. При достижении предела объем не в состоянии вместить большее число капель без их деформации. Капли «упаковываются» настолько плотно, что они частично прилипают друг к другу и при этом вода, попавшая между каплями, превращается в капли воды. В результате получается обратная эмульсия типа «вода в масле», т. е. происходит обращение, или инверсия, фаз. Такая эмульсия обладает высокой вязкостью и другими свойствами, характерными для нефтяного битума.

Предел содержания битума находится в диапазоне от 70 до 90 % об. и зависит в основном от дисперсности капель битума.

Получение битумных эмульсий. Установка для изготовления битумной эмульсии может быть периодического или непрерывного действия. Принципиальная блок-схема получения катионной битумной эмульсии приведена на рисунке 5.6.

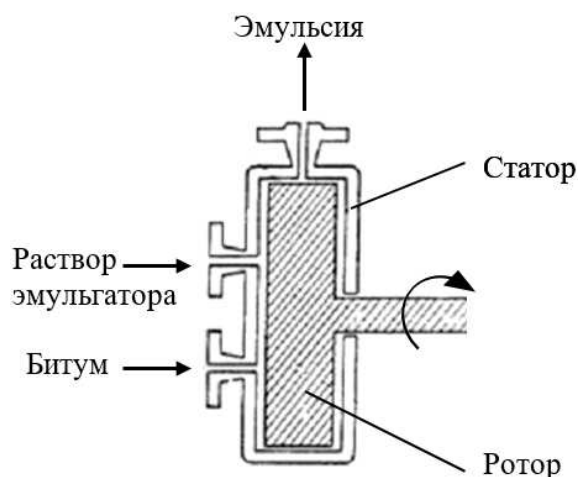


Рисунок 5.6. – Блок-схема получения катионной битумной эмульсии

При осуществлении технологического процесса раствор эмульгатора и битум проходят через коллоидную мельницу, где происходит эмульгирование. Раствор эмульгатора состоит из воды, эмульгатора, кислоты и, если требуется, стабилизатора. Используется чистый битум или битум, смешанный с разжижителем, например дизельным топливом.

Основными деталями коллоидной мельницы являются статор и ротор. Зазор между ними обычно составляет от 0,2 до 0,6 мм (рисунок 5.7).

Рисунок 5.7. – Принципиальная схема коллоидной мельницы

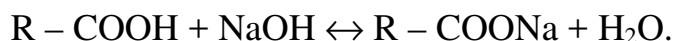


Ротор вращается с высокой скоростью: от нескольких тысяч оборотов в минуту в больших мельницах и свыше 10 000 оборотов в минуту в лабораторных мельницах. Большинство мельниц оборудовано каким-либо простым перемешивающим устройством на входе, где битум диспергируется в форме капель. Это делается для предотвращения проникновения чистого битума в зазор. Для улучшения размола в некоторых роторах на поверхности предусмотрены канавки.

В процессе изготовления температура эмульсии не должна превышать 100 °С. Рекомендуемая температура колеблется в пределах от 85 до 95 °С. Для предотвращения местного перегрева перепад температур между битумом и раствором эмульгатора должен поддерживаться как можно меньшим.

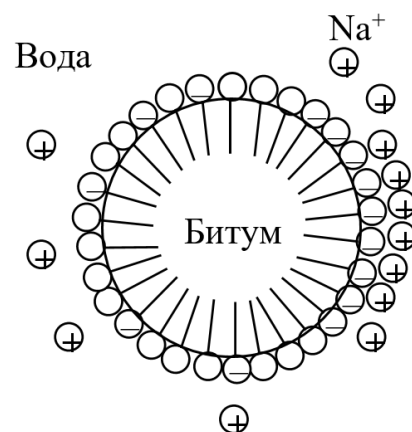
Виды и механизм действия эмульгаторов, используемых при получении битумных эмульсий. Капли битума в эмульсии отделены друг от друга благодаря действию ионизированных молекул эмульгатора, которые ориентируются относительно поверхности капель, образуя электростатическое силовое поле. Стабильность эмульсии в значительной степени определяется напряженностью этого силового поля. Если эмульгатор катионного типа, капли заряжены положительно (катионная эмульсия), в то время как с анионным эмульгатором заряд будет отрицательным (анионная эмульсия).

Анионные эмульгаторы обычно представляют собой производные жирных кислот. Раствор эмульгатора готовится взаимодействием анионного эмульгатора с гидроксидом натрия. Показатель pH анионной эмульсии выше 7, т. к. она обычно содержит избыток гидроксида натрия, который вступает в реакцию с любыми кислотными соединениями, содержащимися в битуме. Реакция между карбоновой кислотой и гидроксидом натрия приведена ниже:



Жирная кислота содержит углеводородную цепь с 9 – 21 атомом углерода. Анион $R - COO^-$, образующийся при диссоциации натриевой соли карбоновой кислоты, является поверхностно-активной частью эмульгатора. На рисунке 5.8 приведена принципиальная схема образования двойного электрического слоя на поверхности капли битума, обеспечивающего электростатический фактор устойчивости анионной битумной эмульсии.

Рисунок 5.8. – Принципиальная схема образования двойного электрического слоя в анионной битумной эмульсии



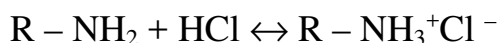
Катионные эмульгаторы представляют собой алкиламины и нитросоединения с длинными углеводородными цепями, содержащими от 8 до 22 атомов углерода. Некоторые из наиболее распространенных катионоактивных эмульгаторов, применяемых при получении битумных эмульсий, представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. – Некоторые типичные катионоактивные эмульгаторы

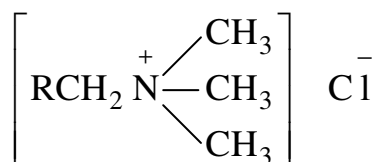
Тип соединения	Характеристика
Моноамины	Состояние при комнатной температуре: паста. Редко используется отдельно как эмульгатор. Необходимо вступление в реакцию с кислотой
Диамины	Состояние при комнатной температуре: паста или жидкость. Высокоэффективное средство, используемое отдельно или в комбинации с другими соединениями. Необходимо вступление в реакцию с кислотой
Четвертичные аммонийные соединения	Состояние при комнатной температуре: жидкость. Используются отдельно или в комбинации с другими соединениями. Вступление в реакцию с кислотой не требуется
Алкооксилированные амины	Состояние при комнатной температуре: жидкость. Требуется вступление в реакцию с кислотой. Как правило, используются в сочетании с другими эмульгаторами
Амидоамины	Состояние при комнатной температуре: паста или жидкость. Могут использоваться отдельно или в комбинации с другими соединениями. Необходимо вступление в реакцию с кислотой

Функциональное действие катионных эмульгаторов обеспечивается вступлением их в реакцию с кислотой. Кислота, как правило, хлористоводородная, вступает в реакцию с азотом аминогруппы и образует ионы соли алкиламмония. Регулирование pH выполняется после введения и растворения всего эмульгатора добавлением дополнительного количества кислоты

до получения необходимого значения рН (обычно менее 3,5 – 4). Реакция между амином и хлористоводородной кислотой представлена ниже:



Четвертичное соединение аммония, например алкилтриметиламмоний хлорид, является солью.



При растворении в воде эта соль образует ионы и не требует какой-либо реакции с кислотой. Однако, если необходимо, регулирование рН может быть также выполнено с помощью HCl.

ПАВ образуют двойной электрический слой на поверхности капли битума, обеспечивающий электростатический фактор устойчивости битумной эмульсии. Принципиальная схема образования двойного электрического слоя в катионной битумной эмульсии показана на рисунке 5.9.

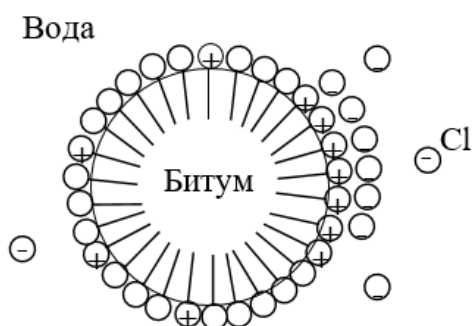


Рисунок 5.9. – Принципиальная схема образования двойного электрического слоя в катионной битумной эмульсии

Помимо анионных и катионных эмульсий, существуют также неионные эмульсии, которые иногда используются для получения исключительно стабильных эмульсий, в первую очередь для холодных смесей, содержащих большие количества мелкозернистого наполнителя.

Свойства битумных эмульсий. Битумные эмульсии характеризуются такими основными свойствами, как вязкость, расслоение, скорость разрушения, адгезия.

Битумные эмульсии характеризуются *условной вязкостью* – временем истечения определенного объема эмульсии через отверстие заданного диаметра. Условная вязкость битумных эмульсий определяется при помощи вискозиметра типа ВУБ-1Ф (рисунок 5.10).

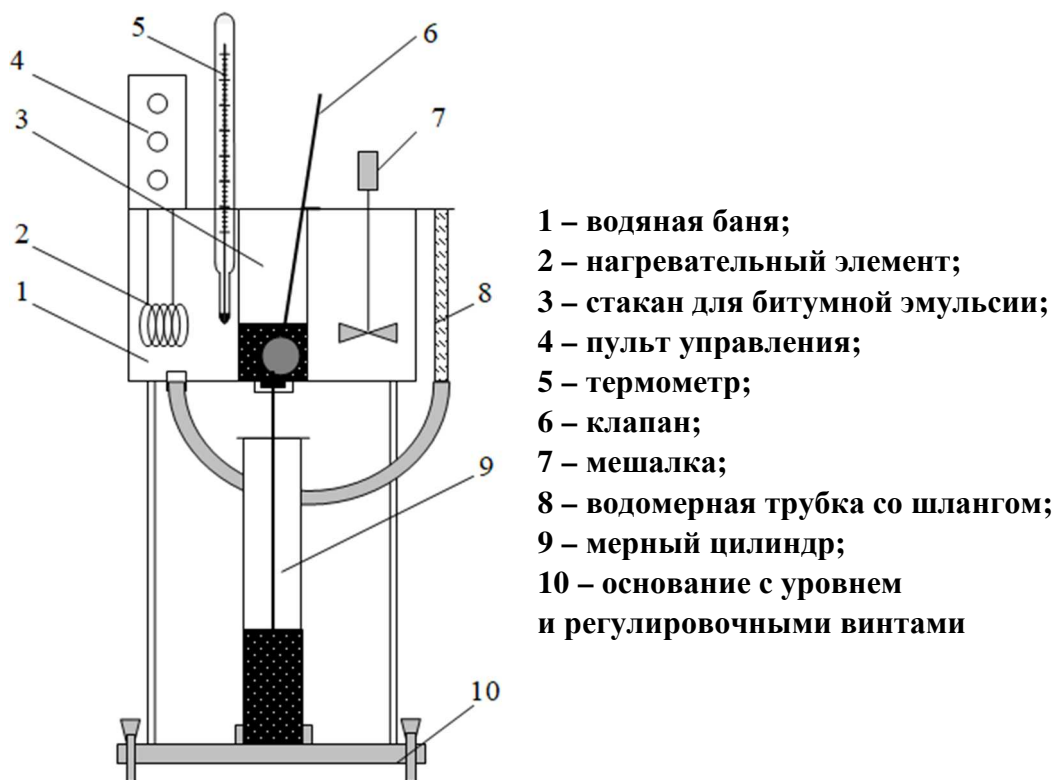


Рисунок 5.10. – Устройство вискозиметра ВУБ – 1Ф

Условная вязкость численно равна времени истечения 50 мл эмульсии через отверстие диаметром 3 мм при 20 °С (ГОСТ 18659-2005 «Эмульсии битумные дорожные. Технические условия»). Вязкость битумной эмульсии должна оставаться в установленных пределах в течение всего срока её хранения. Наиболее важные факторы, влияющие на вязкость эмульсий, – это содержание битума, температура и дисперсность. Другими факторами, оказывающими влияние на вязкость, являются тип и дозировка эмульгатора, стабилизатора и содержание соли в битуме. Влияние различных факторов на условную вязкость катионных эмульсий представлено в таблице 5.3.

Таблица 5.3. – Влияние различных факторов на вязкость катионных эмульсий

Факторы Свойство	Содержание			Дисперсность битума	Температура эмульсии	рН
	битума	эмульгатора	стабилизатора			
Вязкость						

Очень высокий показатель рН (5 и выше) может привести к получению неустойчивых эмульсий, частичной коагуляции (слипанию) капель битума

или даже их слиянию (коалесценции), что приводит к увеличению вязкости. Использование стабилизаторов, в качестве которых чаще всего применяется водный раствор хлорида кальция, уменьшает вязкость. Условная вязкость эмульсии при 20 °С должна быть не более 35 с.

Расслоение эмульсии – это процесс, при котором битумная фаза или часть ее перемещается ко дну сосуда, если плотность битума больше плотности воды, или, наоборот, всплывает, если плотность битума меньше плотности воды.

Расслоение эмульсии происходит под действием силы тяжести и разницы плотностей между двумя фазами. Скорость перемещения капли уменьшается с увеличением содержания битума в эмульсии. Укажем некоторые из методов, позволяющих уменьшить или предотвратить расслоение:

- 1) снижение плотности битумной фазы добавлением растворителя;
- 2) увеличение вязкости водной фазы добавлением загустителя (стабилизатора);
- 3) предотвращение коагуляции капель изменением концентрации стабилизатора и эмульгатора или изменением pH;
- 4) уменьшение размеров капель, например, за счет улучшенного диспергирования;
- 5) улучшение условий хранения.

Влияние различных факторов на расслоение катионных эмульсий представлено в таблице 5.4.

Таблица 5.4. – Влияние различных факторов на расслоение катионных эмульсий

Факторы Свойство	Содержание			Дисперс- ность битума	Темпера- тура эмульсии	pH
	битума	эмульга- тора	стабилиза- тора			
Расслоение						

С повышением температуры устойчивость к расслоению у битумных эмульсий повышается. При этом их нельзя нагревать выше 85 °С. Температура хранения эмульсии должна быть не ниже 5 °С.

Факт расслоения эмульсии необязательно означает, что она неустойчива. Плавное перемешивание часто возвращает эмульсию в исходное состояние.

Если, однако, эмульсия неустойчива, то расслоение может привести к коалесценции и разрушению эмульсии, и в этом случае перемешивание уже не в состоянии восстановить её качество. Скорость расслоения эмульсии является показателем, характеризующим ее устойчивость при хранении.

Расслоение эмульсий сопровождается изменением дзета-потенциала. Дзета-потенциал является важнейшей характеристикой двойного электрического слоя и определяет относительную скорость перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды. При движении частицы двойной электрический слой разрывается. Происходит декомпенсация заряда поверхности частицы дисперсной фазы, что приводит к появлению потенциала на плоскости скольжения, которая находится на границе между диффузным слоем (в катионной эмульсии это ионы амина, находящиеся в дисперсионной среде) и адсорбционным слоем (в катионной эмульсии это противоионы хлора, компенсирующие заряд поверхности частицы).

Изменение дзета-потенциала с увеличением содержания эмульгатора в эмульсии уменьшается. Чем меньше изменение данной электрокинетической характеристики дисперсной системы во времени, тем система более устойчива. Для битумных эмульсий катионного типа дзета-потенциал находится в пределах от 10 до 100 мВ.

Скорость разрушения, или скорость распада, эмульсии характеризует её стабильность при вступлении в контакт с заполнителем. В зависимости от скорости разрушения битумные эмульсии подразделяются на эмульсии быстрого, среднего и медленного структурирования. Эмульсии быстрого структурирования характеризуются быстрым осаждением связующего вещества при вступлении в контакт с дорожным покрытием и заполнителем. Эмульсии среднего структурирования имеют скорость разрушения, обладающую достаточной задержкой для обеспечения смешивания с крупным заполнителем или заполнителем с прерывистым гранулометрическим составом. Эти эмульсии используются как холодными, так и горячими. Эмульсии медленного структурирования имеют скорость осаждения связующего вещества, которая обеспечивает достаточную задержку для возможности осуществления смешивания с мелким и (или) пористым заполнителем. Эти эмульсии обычно используются холодными.

При выборе типа и марки битумной эмульсии прежде всего следует принимать во внимание назначение эмульсии. При принятии решения необходимо учитывать свойства заполнителя и способность эмульсии покрывать его поверхность. Следует проверить пригодность катионной или анионной эмульсии для соответствующего заполнителя. Обычно катионные эмульсии

обладают более универсальными свойствами. Эмульсии среднего и медленного структурирования, будучи более стабилизированными, в меньшей степени зависят от выбора типа заполнителя.

Если стабильность эмульсии в присутствии каменных материалов (в рабочих условиях) оказывается недостаточной для желаемой области применения, к эмульсии (после или в процессе изготовления) добавляют стабилизатор и эмульгатор. В качестве соединений, способствующих увеличению времени распада эмульсии на поверхности, используются как неорганические (NaCl , CaCl_2), так и органические (хлоргидраты полиаминов или оксиэтилированных аминов) стабилизаторы. В настоящее время в качестве стабилизатора битумных эмульсий наиболее широко применяется хлорид кальция в виде (30 – 35) %-го водного раствора, вводимого в дисперсионную среду.

Рассмотрим механизм разрушения битумной эмульсии на поверхности минерального заполнителя. Эмульсии содержат ионы эмульгатора как в водной фазе, так и на поверхности капель битума. Если концентрация ионов эмульгатора высокая, то они образуют мицеллы. Как правило, в водной дисперсионной среде образуются мицеллы Гартли. В стабильной эмульсии между ионами в растворе и ионами на поверхности капель существует равновесное состояние, которое нарушается удалением ионов эмульгатора из раствора и восстанавливается высвобождением ионов из мицелл, если такие имеются, или ионами, высвобождаемыми с поверхности капель. В последнем случае стабильность эмульсии снижается. Это может оказаться достаточным для начала процесса коалесценции, что приводит к разрушению эмульсии. Так происходит тогда, когда эмульсия наносится на поверхность минерального заполнителя. Электрические заряды на поверхности минерала быстро поглощают определенное число ионов эмульгатора из водной фазы эмульсии, уменьшая таким образом число ионов эмульгатора на каплях до такого уровня, при котором начинается процесс разрушения.

Поглощение ионов эмульгатора на поверхности заполнителя изменяет природу его поверхности с переходом от гидрофильной к олеофильной. В результате этого высвобождаемый в процессе разрушения битум может легко прилипнуть к поверхности заполнителя.

Минеральными заполнителями, используемыми в дорожном строительстве, чаще всего являются щебень, песок и минеральный порошок, в качестве которого используется доломит. Доломит – это заполнитель основного типа. Гранитный щебень и кварцевый песок являются кислыми заполнителями. Большая часть минеральной части асфальтобетонных смесей, как правило, состоит из гранитного щебня и песка, т. е. заполнителей кислотного типа. Отрицательные заряды на их поверхности притягивают положительные

заряды, находящиеся на поверхности капель катионной эмульсии, поэтому катионные эмульсии являются более подходящими для применения, чем анионные эмульсии.

Разрушение анионной эмульсии на отрицательно заряженном заполнителе тоже может иметь место, но этот процесс происходит по причине испарения водной фазы или вследствие её поглощения пористым заполнителем. При уменьшении объема дисперсионной среды в эмульсии происходит сокращение расстояния между каплями битума. По достижении определенной точки испарения отталкивающие силы между каплями уже не в состоянии разделять их и препятствовать коалесценции. В результате этого некоторая часть водной фазы окажется внутри битумной фазы и образует капли воды. В эмульсии произойдет инверсия фаз и по внешнему виду она будет напоминать битум, т. к. он становится дисперсионной средой. Уловленная вода медленно испаряется, и, после того, как она окончательно испарится, битум вновь приобретет первоначальные свойства. Этот процесс может занять от двух часов при высокой температуре до нескольких дней при исключительно низких температурах.

Помимо температуры окружающей среды на испарение водной фазы оказывают влияние такие климатические факторы, как относительная влажность и скорость ветра. Разрушение может быть ускорено воздействием механических сил, например, вибрациями, сотрясениями и пр.

Влияние, оказываемое заполнителем, не ограничивается его химической природой. Физическая форма также оказывает существенное влияние на скорость разрушения. Заполнитель с высоким содержанием мелких фракций приведет к значительно более быстрому разрушению, чем заполнитель с более крупными частицами. Это объясняется тем, что большая поверхность мелких частиц создает большое число электрических зарядов.

Влияние различных факторов на скорость распада катионных эмульсий представлено в виде таблицы 5.5.

Таблица 5.5. – Влияние различных факторов на скорость разрушения катионных эмульсий

Факторы Свойство	Содержание			Дисперс- ность битума	Темпера- тура эмульсии	pH
	битума	эмульга- тора	стабилиза- тора			
Скорость разрушения						

Скорость разрушения эмульсий характеризуется таким показателем, как индекс распада, или количество граммов песка, необходимого для разрушения одного грамма эмульсии. Индекс распада определяют по следующей методике. В чашку Петри берут навеску эмульсии в количестве 20 г. Взвешивают чашку с эмульсией и с фарфоровой ложечкой, с помощью которой в эмульсию вводят частицы минерального компонента при постоянном перемешивании до её разрушения. О распаде эмульсии судят по выделению воды при нажатии фарфоровой ложечкой на смесь «эмульсия – минеральный наполнитель». После распада эмульсии чашку взвешивают вновь вместе с фарфоровой ложечкой и рассчитывают количество введенного в эмульсию песка путём вычитания из полученной величины массы чашки, ложечки и эмульсии.

Индекс распада эмульсии IR рассчитывается по формуле

$$IR = \frac{m_{\text{песка}}}{m_{\text{эмульсии}}} \cdot 100, \quad (5.8)$$

где $m_{\text{песка}}$ – масса песка, г;

$m_{\text{эмульсии}}$ – масса эмульсии, г.

Индекс распада эмульсии быстрого структурирования составляет менее 80, среднего – от 81 до 120, медленного – более 120.

Адгезия, или сцепление, битума с минеральным материалом в местах контакта их поверхностей является логическим результатом разрушения эмульсии. Для анионной эмульсии с кислотным наполнителем, например кремнезёмом, на поверхности кремнезёма имеет место поглощение неорганических катионов (K^+ или Na^+), содержащихся в эмульгаторе. Эти катионы не придают лиофильных свойств поверхности, которой они поглощаются и, более того, не активируют её. В связи с этим, результирующая адгезия мала.

В то же время разрушение катионной эмульсии на кислотном наполнителе приводит к усиленному поглощению его поверхностью органических катионов ($R-NH_3^+$). Эти катионы придают поверхности лиофильные свойства и оказывают водовытесняющее воздействие. В результате на поверхности наполнителя образуется прочная адгезионная пленка битума. Таким образом, катионные эмульгаторы действуют как добавки, повышающие сцепление битума с наполнителем после разрушения эмульсии. Для достижения наилучших результатов в системах, где в качестве эмульгирующей добавки используются катионоактивные ПАВ, рН должно быть менее 4,5, поскольку стабильность эмульсии при хранении определяется почти полной ионизацией ПАВ, что возможно только при рН ниже 4,5. При очень низком рН

протоны свободной хлористоводородной кислоты стремятся нейтрализовать отрицательно заряженные участки поверхностей заполнителя, в результате чего адгезия уменьшается. Уменьшению адгезии катионной эмульсии к минеральным материалам способствует высокая концентрация стабилизатора, в частности, CaCl_2 . Вероятно, это связано с адсорбцией молекул хлорида кальция на поверхности минералов, что снижает прочность сцепления с ней битума.

В таблице 5.6 обобщены результаты, полученные для катионных и анионных эмульсий с кислотным и щелочным заполнителями.

Таблица 5.6. – Результаты для катионных и анионных эмульсий с двумя типами заполнителей

Тип эмульсии	Тип заполнителя	Характер изменения свойств эмульсии	
		Скорость разрушения	Адгезия
Анионная	Кислотный	Медленная	Слабая
Анионная	Щелочной	Средняя	Хорошая
Катионная	Кислотный	Высокая	Отличная
Катионная	Щелочной	Высокая	Хорошая

Влияние различных факторов на адгезию битума, выделившегося после разрушения эмульсии, представлено в виде таблицы 5.7.

Таблица 5.7. – Влияние различных факторов на адгезию битума, выделившегося после разрушения эмульсии

Факторы Свойство	Содержание			Дисперсность битума	Температура эмульсии	рН
	битума	эмульгатора	стабилизатора			
Адгезия битума	—	↗	↘	—	—	↗

Битумные эмульсии хранятся при температуре от 5 до 85 °С, в зависимости от температуры их применения. Эмульсии нельзя нагревать выше 85 °С. Не допускается замерзание эмульсий. В противном случае она не может быть использована по назначению, т. к. замораживание и последующее оттаивание приводят к разрушению эмульсии. При нагреве битумных эмульсий в процессе транспортировки, а также в баках или распределителях следует предусмотреть перемешивание для предотвращения или уменьшения образования поверхностного слоя. При хранении

в баках для предотвращения расслоения выполняется слабое перемешивание. Перед разбавлением битумных эмульсий следует проверить их совместимость с водой. Всегда следует добавлять воду в битумную эмульсию, а не наоборот.

Контрольные вопросы к теме 5.1

1. Классификация эмульсий.
2. Конденсационные методы получения эмульсий. Приведите примеры.
3. Диспергационные способы получения эмульсий. Приведите примеры.
4. Почему методом электрического дробления нельзя получать прямые эмульсии?
5. Механизм образования эмульсий.
6. Факторы, влияющие на устойчивость эмульсий.
7. Что означает термин «старение» эмульсии?
8. Механизм действия эмульгаторов при образовании эмульсий. Какие естественные эмульгаторы содержатся в нефти?
9. Достоинства, недостатки и особенности применения водотопливных эмульсий.
10. Способы разрушения эмульсий.
11. Виды и механизм действия деэмульгаторов.
12. Основные стадии процесса разрушения эмульсий. Какие методы воздействия на эмульсию наиболее эффективны на каждой из стадий?
13. Достоинства и области применения битумных эмульсий.
14. Особенности получения и применения битумных эмульсий.
15. Виды эмульгаторов, используемых при получении битумных эмульсий.
16. Свойства битумных эмульсий.
17. Факторы, влияющие на вязкость катионных битумных эмульсий.
18. Факторы, влияющие на расслоение катионных битумных эмульсий.
19. Факторы, влияющие на скорость разрушения катионных битумных эмульсий.
20. Факторы, влияющие на адгезионные свойства битумных эмульсий.

Тема 5.2. Пены в нефтепереработке

Образование пены сопутствует различным технологическим процессам и может быть как желательным явлением, так и препятствовать их нормальному

протеканию. Пенообразование позволяет улучшить технико-экономические показатели процесса производства битумно-минеральных материалов и повысить их качество. Пены находят применение на нефтедобывающих предприятиях. Особенно эффективно применение пен для освоения скважин на нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождениях, вступивших в позднюю стадию разработки. Пены применяются для ограничения водопритока в нефтяные и газовые скважины и регулирования фильтрации пласта. Для приготовления пен смешивают жидкость (вода, рассолы, нефтепродукты), газ (чаще всего азот), ПАВ и расклинивающий материал.

Однако пенообразование способно существенно ухудшить эффективность или значительно затруднить проведение таких технологических процессов, как ректификация, сепарация, абсорбция, выпаривание, сушка, перемешивание, замедленное коксование и пр. Вспенивание реакционной массы при проведении термодеструктивных процессов приводит к закоксовыванию технологического оборудования.

В связи с вышесказанным далее рассмотрим особенности строения пен, их классификацию, методы получения, механизм образования, свойства, способы разрушения и предотвращения их образования.

Пены являются высококонцентрированными системами, т. е. содержание в них дисперсной фазы более 74 % об. Если бы концентрация дисперсной фазы была меньше, то пузырьки газа имели бы сферическую форму и толщина жидких прослоек была бы соизмерима с размерами газовых пузырьков, такие дисперсные системы называются газовой эмульсией. Газовые эмульсии, в отличие от пен, являются бесструктурными системами [5].

Классификация пен. Классификация пен основывается на такой их важной характеристике как кратность:

$$K = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}}, \quad (5.9)$$

где $V_{\text{п}}$ – объем пены, см³;

$V_{\text{ж}}$ – объем жидкости, которая использована для получения пены, см³.

Кратность пены достаточно легко измерить. В градуированный цилиндр емкостью 1000 см³ следует налить 98 см³ воды, нефти или нефтепродукта и 2 см³ пенообразователя, закрыть пробкой и встряхивать в течение 30 с (двумя руками держать с торцов в горизонтальном положении и встряхивать вдоль оси цилиндра). Поставить на стол, вынуть пробку, измерить объем пены. Отношение объема пены к объему раствора (100 см³) и есть кратность пены.

Таким образом, кратность пены показывает, сколько объемов пены можно получить из одного объема жидкости. Если кратность $K \leq 10$, то такие пены называют *жидкими*, а если K находится в пределах от 10 до 1000 – *сухими*.

Кратность пен, применяемых при добыче нефти, составляет от 10 до 30. В дорожном строительстве при вспенивании битума кратность пен находится в пределах от 4 до 25. Для пожаротушения применяют пены с K от 70 до 90.

Способы получения НДС типа пена. При добыче нефти для ограничения притока воды в скважину используются многокомпонентные пены, состоящие из пенообразователя, стабилизатора, нефти, хлористого кальция, воды и воздуха. Для получения пены применяются специальные устройства – аэраторы. Аэратор наиболее простой конструкции представляет собой две концентрически расположенные трубы (труба в трубе). Пенообразующий раствор нагнетается в кольцевое пространство между трубами, а воздух поступает в центральную трубу с перфорированной заглушкой на конце.

Наиболее распространённым способом получения вспененных битумов является впрыскивание в горячий битум под высоким давлением через форсунку воды и воздуха. Существуют технологии вспенивания битумов, заключающиеся в смешивании горячего битума с влажными пористыми минеральными материалами, например цеолитами.

Факторы устойчивости пен. Образование устойчивой пены в чистой жидкости невозможно. Пену можно получить только в присутствии специального вещества – стабилизатора, называемого *пенообразователем*.

Пенообразователи делятся на анионные, катионные и неионогенные.

В качестве пенообразователей для получения пен, применяемых при разработке нефтяных месторождений, в основном используются следующие анионные ПАВ: линейные алкилбензолсульфонаты натрия (ЛАБС), альфа-олефинсульфонаты (АОС), сульфаты жирных спиртов (СЖС), алкилсульфонаты и др. Данные пенообразователи устойчивы к солям жесткости, гидролизу, обладают высокой моющей способностью [6].

Неионогенные ПАВ в пенообразующих композициях применяют для придания им гидрофобизирующих свойств в отношении кварцевого песка. В качестве таких ПАВ используются: оксиэтилированный нонилфенол (неонол), блоксополимеры окисей этилена и пропилена и пр.

Катионные ПАВ не нашли широкого применения в пенообразующих составах, используемых при добыче нефти.

При получении вспененных битумов пенообразователи не применяются. Процесс вспенивания битума заключается в его переходе из объемного состояния в тонкопленочное при впрыскивании через форсунку воды и воздуха с образованием двухфазной системы «битум – газ». При этом к поверхности пенных пленок стремятся молекулы, обладающие поверхностно-активными свойствами, в частности, смолисто-асфальтеновых соединений и нафтеновых кислот. Экспериментально установлено, что чем больше содержание асфальтенов в битуме, тем выше кратность образующейся пены [7].

Пены являются термодинамически неустойчивыми системами. Их образование сопровождается увеличением свободной энергии. Избыточная энергия вызывает самопроизвольные процессы, которые ведут к уменьшению дисперсности и разрушению ее как дисперсной системы. Пены обладают только относительной устойчивостью, которая обеспечивается следующими факторами устойчивости: кинетическим; структурно-механическим и термодинамическим.

Кинетический фактор устойчивости заметно проявляется только в малоустойчивых пенах. Его часто называют эффектом самозалечивания, или эффектом Марангони. Суть его заключается в том, что утончение пленки, вследствие истечения жидкости, происходит неравномерно. Отдельные участки пленки вокруг газового пузырька становятся очень тонкими и растягиваются. Это приводит к уменьшению концентрации ПАВ на их поверхности и, следовательно, к увеличению поверхностного натяжения. Вследствие этого раствор с повышенной концентрацией ПАВ из этой зоны низкого поверхностного натяжения, т. е. с участков с утолщенной пленкой, устремляется к истонченным зонам. Истонченные участки пленки самопроизвольно залечиваются, т. е. утолщаются. Время, за которое происходит такое перетекание раствора, измеряется сотыми и даже тысячными долями секунды, поэтому вероятность разрыва пленки понижается и устойчивость возрастает.

Структурно-механический фактор устойчивости НДС типа пена обеспечивается за счет повышения вязкости межпленочной жидкости, например, при понижении температуры.

Термодинамический фактор устойчивости часто называют расклинивающим давлением. Он проявляется в тонких пленках, когда возникает избыточное давление, препятствующее их утончению под действием внешних сил. Причиной расклинивающего давления в пленках пены, стабилизированных ионогенными веществами, является отталкивание двойных электрических слоев, образованных ионами пенообразователя в растворе около поверхностей пленок, т. е. реализуется электростатическая составляющая расклинивающего давления.

Устойчивость пен можно регулировать путем введения в растворы пенообразователей различных стабилизаторов. Их действие основано на увеличении вязкости растворов и замедлении истечения жидкости из пен. Другими словами, к действию *кинетического фактора устойчивости*, характерного для пенообразователей – ПАВ, добавляется *структурно-механический фактор*.

Все стабилизаторы можно подразделить на четыре группы.

1. Вещества, повышающие вязкость самого пенообразующего раствора, их называют *загустителями*. К ним относятся: глицерин, этиленгликоль, метилцеллюлоза. При содержании от 1 до 2 % мас. производные целлюлозы увеличивают вязкость раствора и устойчивость пены в десятки раз. Глицерин эффективен только при концентрации от 15 до 20 % мас.

2. Вещества, вызывающие образование в пленках жидкости коллоидных частиц. В результате очень сильно замедляется обезвоживание пленок. Коллоидные стабилизаторы являются более эффективными, чем вещества первой группы. К ним относятся: желатин, клей, крахмал, агар-агар. Эти вещества, взятые в количестве от 0,2 до 0,3 % от массы ПАВ, увеличивают вязкость жидкости в пленках более, чем в 100 раз, а устойчивость пен возрастает в 2 – 8 раз.

3. Вещества, полимеризующиеся в объеме пены. Полимеризация сильно увеличивает прочность пленок. Возможен даже их переход в твердое состояние. Это наиболее эффективные стабилизаторы. К ним относятся полимерные композиции, например, синтетические смолы.

4. Вещества, образующие с пенообразователем нерастворимые в воде высокодисперсные осадки. Такие вещества бронируют пленки и препятствуют их разрушению. Это наиболее дешевые и широко распространенные стабилизаторы. К ним относятся соли тяжелых металлов: железа, меди, бария, алюминия. Аналогичным образом на устойчивость пены действует введение в неё тонкоизмельченных твердых веществ: талька, асбеста, кварца, сажи и пр. При их равномерном распределении на поверхности пузырьков, они упрочняют пленки и продлевают жизнь пены. Такие пены называют *минерализованными*. Большое влияние на бронирование оказывает размер частиц, а также соотношение размеров зерна и газового пузырька. Тонкие порошки твердых веществ дают прочные пленки пены, совместное присутствие крупных и мелких твердых частиц уменьшает прочность пены. Механизм стабилизации трехфазных пен (газ – жидкость – твердые частицы) объясняют в первую очередь сужением каналов Плато. В результате уменьшения диаметра канала скорость истечения раствора уменьшается, а пробки из зерен, не прилипших к пузырькам, дополнительно закупоривают эти каналы.

Получить устойчивую пену, используемую при добыче нефти, можно только при сочетании пенообразователя со стабилизатором, хлористым кальцием и силикатом натрия. В качестве стабилизатора-загустителя используются: натриевая соль карбонилметилцеллюлозы (КМЦ), модифицированная метилцеллюлоза (ММЦ) и пр. При взаимодействии хлористого кальция с силикатом натрия образуются высокодисперсные твёрдые частицы силиката кальция, которые упрочняют пенные пленки и способствуют сужению каналов Плато.

Свойства пен. Для характеристики устойчивости пены часто приводят время, которое проходит с момента образования пены до ее полного самопроизвольного разрушения – «время жизни» пены. Чаще определяют время разрушения половины объема пены или «время полураспада», измеряемое в секундах.

Время полураспада пены и её кратность являются характеристикой «вспениваемости» различных материалов, в т. ч. нефтяных битумов.

На кратность битумной пены оказывает влияние содержание в ней асфальтенов. При температуре 150 °С, расходе воды 2,5 % мас. и содержании асфальтенов от 9 до 50 % мас. кратность битумной пены K можно рассчитать по уравнению

$$K = 8,71 + 0,233A - 0,000781A^2, \quad (5.10)$$

где A – содержание асфальтенов, % мас.

В качестве показателя, характеризующего «вспениваемость» битума, используется индекс вспенивания FI , определяемый расчётным методом по формуле

$$FI = \frac{-\tau_{1/2}}{\ln 2} \left(4 - K - 4 \cdot \ln \left(\frac{4}{K} \right) \right) + \left(\frac{1+c}{2c} \right) \cdot K \cdot t_S, \quad (5.11)$$

где K – кратность пены;

$\tau_{1/2}$ – время полураспада пены, с;

c – коэффициент, учитывающий распад пены в течение распыления воды или пара;

t_S – продолжительность распыления воды или пара, с.

Согласно рекомендациям фирм, использующих вспененные битумы в дорожном строительстве, индекс вспенивания должен быть не менее 94,5.

Помимо кратности и устойчивости к основным свойствам пен относится их *дисперсность*. Для оценки дисперсности пены используют:

1) средний радиус пузырька – радиус сферы;

2) максимальное расстояние между противоположными «стенками» пузырька (условный диаметр);

3) удельная поверхность раздела «жидкость – газ».

Наиболее информативным методом определения дисперсности пен является прямой метод измерения размеров пузырьков путем микрофотосъемки пен. Фотосъемку ведут в отраженном или проходящем свете при увеличении в 10–100 раз. Пены, в которых размер пузырьков быстро изменяется, предварительно замораживают жидким кислородом или азотом.

К наиболее важным *реологическим характеристикам пен* относятся предельное напряжение сдвига и вязкость, поскольку течение пены – составная часть многих процессов при их получении и применении.

Предельное напряжение сдвига характеризует способность пены воспринимать определенные механические нагрузки, например, давление вышележащего столба пены без деформации, т. е. изменения объема или формы. Пены обладают некоторой жесткостью, даже если их пленки жидкие. Это объясняется тем, что состояние равновесия отвечает минимальной поверхностной энергии, а любая деформация увеличивает эту энергию, т. е. требует внешней работы. Предельное напряжения сдвига пены зависит от её кратности, диаметра пузырьков газа, динамической вязкости жидкой фазы.

Вязкость пены – это реологическая характеристика, знание которой позволяет определять условия перекачивания пены по трубам, растекаемость пенной массы по поверхности, способность к свободному истечению из отверстий. Вязкость пены обусловлена её сопротивлением перемещению в ней газовых пузырей относительно друг друга и связана с устойчивостью и прочностью пенных пленок. Как правило, с уменьшением кратности и увеличением устойчивости вязкость пены при постоянной температуре возрастает. Значения структурной (эффективной) вязкости пен, получаемые разными исследователями, изменяются в широком интервале в зависимости от кратности и дисперсности пен и от напряжения сдвига (скоростей течения).

С увеличением кратности вязкость битумной пены при постоянной температуре возрастает. Зависимость вязкости битумной пены от её кратности при 150 °С имеет вид

$$\eta = 0,061 + 0,01495 \cdot K - 0,0004306 \cdot K^2, \quad (5.12)$$

где η – динамическая вязкость битумной пены, Па·с;

K – кратность пены.

Измерить вязкость пен можно при помощи метода ротационной вискозиметрии или с помощью измерения усилия, необходимого для извлечения из пены шара известной массы и размеров за конкретный отрезок времени.

Качество пены как песконосителя, используемой при добыче нефти, определяется её газонасыщенностью $\Gamma_{(T, P)}$ в условиях пласта (это величина, обратная кратности пены при температуре и давлении пласта):

$$\Gamma_{(T, P)} = \frac{V_{ж(T, P)}}{V_{ж(T, P)} + V_{г(T, P)}} = \frac{1}{K_{(T, P)}}, \quad (5.13)$$

где $V_{ж(T, P)}$ – объем жидкости в условиях пласта, м³;

$V_{г(T, P)}$ – объем газа при температуре и давлении пласта, м³.

Вязкость и структурная прочность пен в условиях пласта повышается с ростом величины $\Gamma_{(T, P)}$. Пескоудерживающая способность пен на порядок выше, чем у жидкой эмульсии, и определяется особенностью фильтрации пены в порах нефтеносного пласта.

Способы предотвращения пенообразования и разрушения пен.

При проведении ряда технологических процессов переработки нефти пенообразование является нежелательным явлением.

Например, пены обычно появляются при перемешивании, сепарации и ректификации нефти и нефтяных фракций в различных технологических процессах. Вспенивание реакционной массы при проведении термодеструктивных процессов приводит к закоксовыванию технологического оборудования. В связи с этим следует рассмотреть основные способы предотвращения образования пены и её разрушения.

Возможны два пути борьбы с пеной: предупреждение пенообразования и разрушение образовавшейся пены.

Для предупреждения пенообразования используют прежде всего химические способы, т. е. применяют вещества, препятствующие образованию пены. К сожалению, эти вещества часто загрязняют конечную продукцию или затрудняют технологический процесс.

Для предупреждения вспенивания смазочных масел, других нефтепродуктов и нефтяного сырья используют спирты (изоамиловый, октиловый, цетиловый), глицерин, а также некоторые кремнийорганические соединения, например полиметилсилоксан.

Широко используется эффект ограниченного пенообразования при совместном применении двух ПАВ. Например, если к пене, содержащей катионный пенообразователь добавить анионный пенообразователь, произойдет пеногашение.

Другое направление – удаление из технологических растворов, содержащих ПАВ, стабилизаторов пен. При этом устойчивость пены резко снижается и она самопроизвольно разрушается. Для удаления ПАВ растворы можно обработать бентонитовыми глинами, синтетическими ионообменными смолами, цеолитами.

Все известные способы разрушения пен можно подразделить на две группы: химические и нехимические.

Химический способ разрушения пен основан на использовании антивспенивателей, которые можно подразделить на две группы.

К первой группе относятся вещества, принцип пеногасящего действия которых основан на взаимодействии их с пенообразователем с формированием нерастворимых или малорастворимых соединений. Так, при добавлении растворимых солей кальция или алюминия к пенообразующему раствору натриевых или калиевых солей жирных кислот или катионных ПАВ образуются нерастворимые соединения и пена разрушается. Чем менее растворимы образующиеся соединения, тем более эффективен антивспениватель.

Наиболее эффективным способом применения антивспенивателей этой группы является их подача в виде пены. К недостаткам антивспенивателей этой группы следует отнести большой расход вещества. Кроме того, образование нерастворимых соединений часто оказывается неприемлемым по условиям производства.

Ко второй группе антивспенивателей относятся вещества, химически не взаимодействующие с пенообразователем. Они разрушают пену в результате развития различных физических процессов. Механизм действия этих антивспенивателей более сложен. Их эффективность зависит от физико-химических параметров, определяющих свойства пенных пленок. Наиболее широко распространенными химическими пеногасителями являются силиконовые жидкости. В частности, именно их вводят в коксовые камеры установок замедленного коксования нефтяных остатков в качестве антивспенивателя. Рассмотрим их основные характеристики и механизм действия.

Силиконовые пеногасители превосходят органические аналоги по пеногасящей способности, работают быстрее, действуют дольше. Они отличаются высокой экономичностью (расход от 0,00001 до 1 % мас.). Силиконовые пеногасители химически инертны к большинству веществ, действуют независимо от компонентов, вызывающих вспенивание. Применяются в широком диапазоне температур от минус 40 °С до плюс 250 °С. Отличаются малой токсичностью, нелетучестью, способностью работать в различных средах, пожаро- и взрывобезопасны.

Силиконовые пеногасители представляют собой жидкости, содержащие активные ингредиенты (полисилоксаны) с низким поверхностным натяжением около 20 мН/м.

Антивспенивающие свойства силоксанов зависят от их химического строения. Например, полисилоксаны с относительно короткой цепочкой, которые используются в качестве поверхностных добавок, проявляют пеностабилизирующий эффект, а не антивспенивающие свойства. Функционирует ли конкретный полисилоксан как пеностабилизатор или антивспениватель, зависит от его совместимости и растворимости в имеющейся жидкой среде. Только нерастворимые в дисперсионной среде пены полисилоксаны действуют как антивспениватели.

Механизм действия силиконовых пеногасителей заключается в том, что распределенный в пене активный силиконовый ингредиент замещает молекулы ПАВ на поверхности пузырька пены. За счет этого пленка становится тоньше, что приводит к дестабилизации и разрыву пузырька.

Механизм пеногашения может быть усилен (особенно в водных системах) путем добавления мелкодисперсных гидрофобных частиц (частиц диоксида кремния, соединений полимочевины и пр.). Антивспенивающая жидкость служит как несущая среда, транспортирующая частицы в оболочку пузырьков пены. Такие частицы адсорбируют или захватывают молекулы ПАВ на своей поверхности, давая при этом ячейкам пены возможность разрушаться.

Нехимические способы разрушения пен делятся на физические и механические.

Физические способы пеногашения:

- 1) термические (пены разрушаются при нагревании);
- 2) акустические (воздействие ультразвуком);
- 3) электрические (разрушение под действием электрического поля).

В основе термического способа разрушения пен лежит испарение жидкости из оболочек пузырьков пены, облегчающее их разрыв. Также пену можно разрушать острым паром или действием на неё тепла, излучаемого через нагретую поверхность.

Акустический способ разрушения пены основан на воздействии на неё акустических волн различной интенсивности. Низкочастотное пеногашение недостаточно эффективно для быстро поднимающихся пен и создает шум. Поэтому при акустическом способе пеногашения используется ультразвук. Под воздействием ультразвука наблюдается образование в объеме пены круглых отверстий и пена быстро разрушается. Считается, что разрушение пены под воздействием ультразвука обусловлено акустическим давлением, индуцированной резонансной вибрацией в пузырьках, а также турбулентностью,

вызываемой «звуковым ветром». В общем случае акустическое пеногашение является результатом совокупного действия всех перечисленных факторов. К недостаткам данного метода пеногашения относится непригодность его использования для разрушения пены в аппаратах большой емкости [8].

Электрический метод пеногашения основан на том, что электрическое поле может разрушать или ослаблять пену в электропроводящих жидкостях. Наиболее эффективным является способ обработки пены в импульсном электрическом поле высокого напряжения. Он технически современен, экономичен и позволяет автоматизировать процесс пеногашения.

Механические способы пеногашения разнообразны. Для этого служат специальные устройства: диспергаторы, сетки, крыльчатки и т. д. По характеру воздействия на пену механические способы могут быть центробежными (движущая пена разрушается, ударяясь о неподвижную поверхность), гидродинамическими и аэродинамическими (пена разрушается струей жидкости или газа, выбрасываемыми под давлением), барометрическими (пена разрушается в результате изменения давления в аппаратах). Механические способы пеногашения обычно только понижают объем и кратность пены, но не разрушают ее полностью.

В нефтеперерабатывающей промышленности основным способом пеногашения при проведении различных технологических процессов является использование антивспенивателей. В товарные нефтепродукты, например масла, вводят полиметилсилоксановые (ПМС) антипенные присадки. Механические способы пеногашения также находят применение: например, в нефтегазовых сепараторах устанавливаются специальные отбойные пластины и сетки для разрушения пены. Физические методы разрушения пены пока не нашли широкого применения при добыче и переработке нефти.

Контрольные вопросы к теме 5.2

1. Приведите примеры использования пен в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.
2. Приведите примеры нежелательного образования пены в процессах переработки нефти.
3. Классификация пен.
4. Способы получения НДС типа пена.
5. Виды пенообразователей, используемых для получения пен, применяемых при разработке нефтяных месторождений.
6. Факторы, влияющие на устойчивость пен.

7. Виды стабилизаторов пены и механизм их действия.
8. Свойства пен.
9. Какие показатели используются для характеристики «вспениваемости» различных материалов, в т. ч. нефтяных битумов?
10. Способы предотвращения пенообразования.
11. Способы разрушения пен.
12. Виды и механизм действия пеногасителей.

Тема 5.3. Суспензии в нефтепереработке

В нефтепереработке суспензии являются достаточно широко распространенными дисперсными системами. Суспензии образуются в процессах кристаллизации, коксования, сольвентной депарафинизации масел, при синтезе катализаторов и пр. Ряд смазочных материалов представляют собой тонко диспергированные твердые вещества, взвешенные в жидкой дисперсионной среде. Типичные суспензии – это битумно-минеральные мастики в расплавленном состоянии; нефть и нефтепродукты, содержащие твердые органические и неорганические примеси в виде взвесей; сточные воды. В качестве примера нефтепродукта, находящегося в виде суспензии в интервале температур от помутнения до застывания, можно привести дизельное топливо.

Важной задачей является регулирование образования и разрушения суспензий при осуществлении ряда технологических процессов. К таким процессам следует отнести: формирование кристаллов и их отдаление от дисперсионной среды при проведении процесса сольвентной депарафинизации масел; получение мастик и смазочных материалов; предотвращение образования и разрушение придонных отложений, образующихся в сырьевых и товарных резервуарах; очистку сточных вод.

В связи с вышесказанным рассмотрим классификацию суспензий, их основные свойства, методы их получения и разрушения на примере некоторых процессов нефтепереработки.

Классификация суспензий. Суспензии разделяются по следующим признакам.

1. По природе дисперсионной среды – органосуспензии, например: кристаллы парафина в топливах и маслах, водные суспензии. Примером водных суспензий является технологическая вода, содержащая частицы кокса. Данная суспензия образуется при гидравлической резке кокса, применяемой

для удаления кокса из коксовых камер установок замедленного коксования нефтяного сырья.

2. По размерам частиц дисперсной фазы – грубые суспензии ($d > 10^{-2}$ см), тонкие суспензии ($5 \cdot 10^{-5} < d < 10^{-2}$ см), мути ($10^{-5} < d < 5 \cdot 10^{-5}$ см).

Пример грубых суспензий – битумно-минеральные мастики в расплавленном состоянии. Примером образования мути является формирование кристаллов парафина в нефтепродуктах при их охлаждении. При этом в процессе роста кристаллов такие НДС будут переходить в тонкие и грубые суспензии.

3. По концентрации частиц дисперсной фазы – разбавленные суспензии (взвеси) и концентрированные суспензии (пасты).

В разбавленных суспензиях частицы свободно перемещаются в жидкости, сцепление между ними отсутствует и каждая частица кинетически независима. Разбавленные суспензии являются бесструктурными системами. Пример – нефть или нефтепродукты, содержащие механические примеси.

В концентрированных суспензиях (пастах) между частицами действуют силы, приводящие к образованию определенной структуры (пространственной сетки). Концентрированные суспензии являются структурированными системами или гелями. В качестве примера можно привести осадок, образующийся в резервуарах хранения нефти.

Конкретные значения концентрационного интервала, в котором начинается структурообразование, индивидуальны для каждой суспензии и зависят в первую очередь от природы фаз, формы частиц дисперсной фазы, температуры, механических воздействий. Механические свойства разбавленных суспензий определяются преимущественно свойствами дисперсионной среды, а гелей – свойствами дисперсной фазы и числом контактов между частицами.

Свойства суспензий. Свойства суспензий определяется в первую очередь концентрацией частиц дисперсной фазы и свойствами дисперсионной среды. Разбавленные суспензии обладают оптическими, электрокинетическими и молекулярно-кинетическими свойствами. Высококонцентрированные суспензии характеризуются структурно-механическими свойствами.

Оптические свойства разбавленных суспензий заключаются в их способности поглощать, рассеивать или отражать свет. Рассеивание света суспензией наблюдается только тогда, когда длина световой волны больше размера частицы дисперсной фазы. Если длина световой волны намного меньше диаметра частицы, происходит отражение света. Суспензия становится мутной.

Поглощение света суспензиями описывается модифицированным уравнением Бугера – Ламберта – Бера [9]:

$$I_{\Pi} = I_0 e^{-(\epsilon_M + K')cl}, \quad (5.14)$$

где I_0 – интенсивность падающего света, Вт/м²;

I_{Π} – интенсивность поглощенного света, Вт/м²;

ϵ_M – молярный коэффициент поглощения, определяется структурой вещества;

c – молярная концентрация растворенного вещества, моль/м³;

l – толщина поглощающего слоя, м;

K' – коэффициент «фиктивной» абсорбции света, обусловленный светорассеянием, зависит от размера частиц дисперсной фазы.

Исследование зависимости «фиктивной» абсорбции от дисперсности золя показало, что с увеличением размера частиц общее поглощение сначала растет, а затем, достигнув максимума, начинает падать.

Связь между интенсивностью падающего света I_0 и интенсивностью света, рассеянного единицей объема дисперсной системы I_P , описывается уравнением Релея

$$I_P = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{v\nu^2}{\lambda^4} I_0, \quad (5.15)$$

где n_1 и n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;

v – число частиц, содержащихся в 1 см³ суспензии;

ν – объем одной частицы, нм³;

λ – длина световой волны, нм.

Уравнение Релея применимо для частиц, размер которых составляет не более 0,1 длины световой волны, т. е. для частиц не больше (40 – 70) нм. Для частиц большего размера I_P изменяется обратно пропорционально не в четвертой, а меньшей степени λ . Когда размер частиц значительно превышает λ , светорассеяние переходит в отражение света, не зависящее от длины световой волны. Оптическую плотность таких суспензий можно описать уравнением Геллера (см. формулу (4.3)).

К электрокинетическим свойствам суспензий относится такое явление, как электрофорез, или перемещения частиц дисперсной фазы под действием

внешнего электрического поля. Частицы с отрицательным зарядом движутся к аноду, катионы, несущие положительный потенциал, – к катоду. В НДС такие явления наблюдаются при проведении процесса обезвоживания и обессоливания нефти в электродегидраторах. Сырая нефть, как правило, содержит в своем составе различные высокодисперсные механические примеси, например, кварцевый песок, поверхность которого имеет отрицательный заряд. Электрокинетическими свойствами также обладают водно-топливные суспензии, на основе измельченного нефтяного кокса, частицы которого стабилизированы ионогенными ПАВ.

Основным *молекулярно-кинетическим свойством* суспензий является диффузия частиц дисперсной фазы под влиянием теплового хаотического движения. Данное явление приводит к выравниванию распределения частиц дисперсной фазы во всём объеме системы и характерно для суспензий, содержащих высокодисперсные частицы, способные участвовать в броуновском движении. В частности, такие суспензии обладают высокой седиментационной устойчивостью.

Структурно-механические свойства высококонцентрированных суспензий, или паст, обуславливаются совокупностью двух основных причин:

1) молекулярным сцеплением частиц дисперсной фазы друг с другом в местах контакта там, где толщина прослоек дисперсионной среды между ними минимальна. В предельном случае возможен полный фазовый контакт. Коагуляционное взаимодействие частиц вызывает образование структур с выраженными упругими свойствами;

2) наличием тончайшей пленки в местах контакта между частицами.

Коагуляционные структуры отличаются резко выраженной зависимостью структурно-механических свойств от интенсивности механических воздействий. Для паст, так же как и для любой коагуляционной структуры, характерны следующие свойства: невысокая механическая прочность (обусловлена малой прочностью коагуляционного контакта – порядка 10^{-10} Н и ниже), тиксотропия, ползучесть, пластичность, набухание. Рассмотрим некоторые из вышеперечисленных свойств суспензий.

Для суспензий, размеры частиц в которых находятся в пределах от 10^{-5} до 10^{-4} см, наблюдается установление диффузионно-седиментационного равновесия, которое описывается законом Лапласа – Перрена

$$n_h = n_0 \cdot e^{-Ah}, \quad (5.16)$$

где n_0 – концентрация частиц у дна сосуда (единиц/м³);
 n_h – концентрация частиц на высоте h от дна сосуда;

$$A = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{k_B T},$$

где ρ – плотность частиц дисперсной фазы, кг/м³;
 ρ_0 – плотность дисперсионной среды, кг/м³;
 g – ускорение свободного падения, м/с;
 k_B – постоянная Больцмана, Дж/К;
 T – температура, К;
 V – объем частицы, м³.

Если сферическую частицу, радиус которой r и плотность ρ , поместить в жидкость, плотность которой равна ρ_0 , а вязкость η , на нее будет действовать сила тяжести (седиментации)

$$F_{\text{сед}} = V(\rho - \rho_0)g. \quad (5.17)$$

Как только частица начнет оседать, возникнет противодействующая сила – сила трения ($F_{\text{тр}}$):

$$F_{\text{тр}} = f_{\text{тр}}U_{\text{сед}}, \quad (5.18)$$

где $f_{\text{тр}} = 6\pi\eta r$,
 $f_{\text{тр}}$ – коэффициент трения, кг/с;
 $U_{\text{сед}}$ – скорость седиментации, м/с;
 η – динамическая вязкость жидкости, Па·с.

В начале частица движется ускоренно, так как при малых скоростях сила тяжести превышает силу трения. По мере увеличения скорости движения сила трения возрастает и в некоторый момент достигается равенство $F_{\text{сед}} = F_{\text{тр}}$, при котором частицы начинают двигаться с постоянной скоростью. Время, которое для этого требуется, пренебрежимо мало. Так, для частиц кварца радиусом 50 мкм это время составляет $3,4 \cdot 10^{-3}$ с, а для частиц радиусом 1 мкм – $1,7 \cdot 10^{-6}$ с.

Скорость седиментации прямо пропорциональна квадрату радиуса частицы. Следовательно, частицы разных размеров оседают с разными скоростями: чем больше частица, тем больше скорость ее оседания:

$$U_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (5.19)$$

Это уравнение справедливо только для условий, при которых выполняется закон Стокса, а именно:

- 1) частицы имеют сферическую форму;
- 2) движутся ламинарно, независимо друг от друга и с постоянной скоростью;
- 3) частицы полностью смачиваются дисперсионной средой;
- 4) размеры частиц лежат в пределах от 10^{-5} до 10^{-2} см.

Если размеры частиц больше 10^{-2} см, при их оседании достигается высокая скорость, разрывается сольватный слой, вслед за движущейся частицей создаются завихрения, тормозящие движение частиц. В результате этого ламинарный режим движения нарушается и возникает турбулентность. Если сила тяжести превышает силу трения, движение становится равноускоренным, а, следовательно, приведенное выше уравнение неприменимо.

Если размеры частиц меньше 10^{-5} см, то такие частицы участвуют в броуновском движении, следствием которого является диффузия, направленная противоположно седиментации, кроме того, на движение таких частиц сильно влияют конвекционные тепловые потоки.

Связь между вязкостью суспензии и концентрацией дисперсной фазы установлена уравнением Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi), \quad (5.20)$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды, Па·с;

φ – объемная доля дисперсной фазы.

Это уравнение верно, если пренебречь взаимодействием частиц. При этом невелика концентрация дисперсной фазы, т. е. уравнение справедливо для разбавленных суспензий, и частицы имеют шарообразную форму. При увеличении концентрации дисперсной фазы вязкость возрастает более резко, чем по уравнению Эйнштейна, что объясняется возрастанием сил межмолекулярного взаимодействия между элементами дисперсной фазы.

Кроме концентрации частиц в суспензии на вязкость существенное влияние оказывает их форма. Вязкость всегда больше, чем должна быть по уравнению Эйнштейна, при палочкообразной, эллипсоидной или пластинчатой форме частиц.

В процессах синтеза катализаторов, как правило, в основном образуются системы с коагуляционной структурой, структурированные жидкости, в которых вязкость системы не подчиняется уравнению Эйнштейна. Влияя на нее различными внешними воздействиями (например, температурой,

давлением, механическим перемешиванием) можно регулировать вязкостные свойства, добиваясь необходимой структуры.

В качестве основного уравнения для расчета вязкости системы «полифракционные твердые частицы – инертная суспензионная среда» используется уравнение Муни, предложенное для расчета вязкости концентрированных суспензий и дающее хорошее соответствие с экспериментальными данными. С учетом зависимости вязкости суспензионной среды от концентрации твердых частиц и температуры, а коэффициента взаимодействия – как от скорости сдвига, так и от характера взаимодействия твердых частиц между собой, вязкость суспензии рассчитывается по следующему уравнению:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left[\frac{K_{\text{вз}} \cdot \varphi}{\varphi_{\text{М}} - \varphi}\right], \quad \eta_0 = A \cdot \exp\left[\frac{B}{T}\right], \quad \varphi_{\text{М}} = 1 - \varepsilon = 1 - \frac{V_{\text{П}}}{V_{\text{С}}}, \quad (5.21)$$

где A, B – коэффициенты;

$K_{\text{вз}} = f(D_{\gamma}, \psi)$ – коэффициент, учитывающий взаимодействие частиц со средой и между собой. $K_{\text{вз}}$ является функцией от скорости сдвига D_{γ} и формы частиц ψ . Для сферических частиц $\psi = 1$. С увеличением скорости сдвига коэффициент $K_{\text{вз}}$ уменьшается от 2,5 при бесконечно малой скорости сдвига до 1,5 при скорости сдвига около 300 с^{-1} ;

φ – объемная доля дисперсной фазы;

$\varphi_{\text{М}}$ – максимальная объемная доля дисперсной фазы. Зависит от порозности слоя ε , которая определяется отношением объема пространства между частицами $V_{\text{П}}$ к общему объёму слоя частиц $V_{\text{С}}$.

Как правило, в нефтяных системах суспензии являются только одной из составных частей НДС. Например, в связи с присутствием механических примесей и воды сырая нефть и топочный мазут представляет собой систему, содержащую одновременно суспензию и водно-нефтяную эмульсию. Однако существуют НДС, которые можно рассматривать только как суспензию. К таким НДС относятся: дизельное топливо, находящееся в диапазоне температур от температуры помутнения до температуры застывания, битумно-минеральные мастики в расплавленном состоянии, а также водно-топливные суспензии на основе измельченного нефтяного кокса.

Оптическим свойством дизельного топлива, свидетельствующим об образовании в нём суспензии, является температура помутнения. Основными характеристиками битумно-минеральных мастик как суспензий являются структурно-механические свойства. Водно-топливные суспензии характеризуются

молекулярно-кинетическими, электрокинетическими свойствами и динамической вязкостью.

Методы получения суспензий. Суспензии, так же как и любую другую дисперсную систему, можно получить двумя группами методов: диспергационными и конденсационными.

Наиболее простым и широко распространенным диспергационным методом получения разбавленных суспензий является взбалтывание или перемешивание соответствующего порошка в подходящей жидкости с использованием различных перемешивающих устройств (мешалок, миксеров и т. д.). Для получения концентрированных суспензий (паст) соответствующие порошки растирают или смешивают с небольшим количеством жидкости. Примером диспергационного способа получения суспензии, является производство битумно-минеральных мастик, получаемых путем смешивания расплавленного битума с минеральными порошками [10; 16].

В конденсационных методах суспензии получают путем выделения твердой фазы при понижении (процесс сольвентной депарафинизации) или повышении температуры (процесс коксования). Размер образующихся при этом частиц зависит от соотношения скоростей образования зародышей кристаллов и их роста. При небольших степенях пересыщения обычно образуются крупные частицы, при больших – мелкие. Предварительное введение в систему зародышей кристаллизации приводит к образованию крупных кристаллов и практически монодисперсных суспензий. Уменьшение дисперсности может быть достигнуто в результате изотермической перегонки при нагревании, когда мелкие кристаллы растворяются, а за их счет растут крупные.

При этом должны соблюдаться условия, ограничивающие возможности значительного разрастания и сцепления частиц дисперсной фазы. Дисперсность образующихся суспензий можно регулировать введением ПАВ.

Высококонцентрированные суспензии (пасты) занимают промежуточное положение между порошками и разбавленными суспензиями. Их получают, растирая порошок в жидкости, обладающей достаточно большой вязкостью, и в результате седиментации разбавленной суспензии.

Рассмотрим способы регулирования роста кристаллов дисперсной фазы на примере процесса сольвентной депарафинизации масел. Дисперсной фазой в данном процессе являются кристаллы твердых углеводородов (парафины, церезины), дисперсионной средой – растворитель с определенным количеством масляных фракций, а сольватной оболочкой – масляные углеводороды с длинными алкильными цепями. При проведении процесса необходимо создать такие условия, когда сольватная оболочка будет иметь

минимальную ширину, а дисперсная фаза – наибольший радиус. Снизить ширину сольватной оболочки и увеличить радиус дисперсной фазы можно следующими способами:

- 1) подбором оптимальных технологических параметров (предварительная термообработка сырья, скорость охлаждения, соотношение и вид растворителя, регулирование скорости вращения скребков и т. д.);
- 2) подбором наиболее эффективного растворителя (метилизобутилкетон, метилизопропилкетон);
- 3) сужение фракционного состава рафинатов позволяет при их депарафинизации увеличить скорость фильтрации в 2 – 2,5 раза, а выход депарафинизированного масла – на (2 – 5) %.
- 4) использование активирующих добавок (например, сополимеров алкилметакрилата и алкилакрилата);
- 5) совершенствование конструкции кристаллизаторов и фильтров (кристаллизаторы смешения, пульсационные кристаллизаторы и фильтры) [11].

Устойчивость суспензий. Седиментационная устойчивость суспензии – это ее способность сохранять неизменным во времени распределение частиц по объему системы.

Суспензии являются седиментационно (кинетически) неустойчивыми системами. Если плотность частиц меньше плотности дисперсионной среды, то они всплывают, а если больше – оседают. Стабильность суспензий определяется соотношением между силой тяжести и силами притяжения и отталкивания между частицами.

Агрегативная устойчивость суспензии – это способность сохранять неизменной во времени степень дисперсности, т. е. размеры частиц. В агрегативно неустойчивых суспензиях оседание частиц происходит значительно быстрее вследствие образования агрегатов. Однако выделяющийся осадок занимает гораздо больший объем, т. к. частицы сохраняют то случайное взаимное расположение, в котором они оказались при первом же контакте, силы сцепления между ними соизмеримы с их силой тяжести или больше ее.

Для достижения агрегативной устойчивости суспензий необходимо выполнение, по крайней мере, одного из следующих условий:

- 1) дисперсионная среда должна смачивать частицы дисперсной фазы;
- 2) в системе должны быть стабилизаторы.

Если частицы хорошо смачиваются дисперсионной средой, то на их поверхности образуется сольватная оболочка, обладающая упругими свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты. Примерами таких суспензий является взвесь сажи в бензоле и кварца в воде.

Если частицы суспензии не смачиваются или плохо смачиваются дисперсионной средой (например, сажа в воде), то используют стабилизаторы, в качестве которых применяют низкомолекулярные электролиты, коллоидные ПАВ, высокомолекулярные соединения.

Механизм их стабилизирующего действия различен. Если стабилизатор является ионогенным веществом, то обязательно действует электростатический фактор устойчивости: на поверхности частиц образуется двойной электрический слой, возникает электрокинетический потенциал и соответствующие электростатические силы отталкивания, препятствующие слипанию частиц. Если это ионогенное вещество – низкомолекулярный неорганический электролит, то его стабилизирующее действие ограничивается только этим фактором.

Стабилизирующее действие коллоидных ПАВ определяется их способностью адсорбироваться на межфазной поверхности, образуя адсорбционные пленки. Вследствие высокой поверхностной активности концентрация ПАВ в поверхностном слое в десятки тысяч раз превышает объемную концентрацию, поэтому в адсорбционных пленках, так же как и в мицеллах ПАВ, происходит ассоциация неполярных групп. Коллоидное ПАВ, имея дифильное строение, способно адсорбироваться как на полярных, так и на неполярных поверхностях, лиофилизируя их. Чтобы получить суспензию сажи в воде, используют олеат натрия, который неполярным углеводородным радикалом адсорбируется на частицах сажи, а полярная группа, направленная в сторону воды, ею гидратируется и тем самым поверхность частицы становится смачиваемой водой (гидрофилизируется). Максимум стабилизирующих свойств наблюдается у ПАВ с 14–16 атомами углерода.

В качестве стабилизаторов суспензий, можно использовать только такие высокомолекулярные вещества, которые, адсорбируясь на поверхности частицы, уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Адсорбция молекул полимера на твердых частицах приводит к возникновению адсорбционно-сольватной оболочки, обладающей механической прочностью и упругостью. Таким образом, возникает структурно-механический фактор устойчивости, полностью предотвращающий коагуляцию частиц и возникновение между ними непосредственного контакта. Однако при использовании высокомолекулярных веществ и полиэлектролитов в качестве стабилизаторов суспензий надо помнить о таком явлении, как флокуляция. Она обнаруживается при малом содержании макромолекул (полиэлектролитов) в дисперсионной среде и объясняется образованием между отдельными частицами мостиков макромолекул. Флокуляция является одним из эффективнейших методов разрушения суспензий.

Водно-угольные суспензии. Водно-угольные суспензии (ВУС) являются альтернативой природному газу и мазуту при использовании в качестве топлива и носят название водоугольного топлива (ВУТ). Содержание угля в ВУТ может составлять от 50 до 70 % мас. Получают ВУТ путем смешивания измельченного каменного угля или нефтяного кокса с водой и ПАВ. При этом для обеспечения экологических и энергетических характеристик ВУТ необходимо использовать уголь или кокс с низким содержанием серы и золы. Поскольку вода не является топливом, предпочтительно, чтобы отношение угля к воде получалось как можно больше, вязкость была низкой, а коллоидная устойчивость высокой. Для этого в состав ВУТ вводят пластификаторы и стабилизаторы [12].

Пластификаторы способствуют:

- интенсификации процесса мокрого помола угля за счёт эффекта адсорбционного понижения прочности твёрдых тел;
- повышению гидрофильности поверхности частиц;
- увеличению структурно-механического фактора устойчивости частиц дисперсной фазы.

В качестве пластификаторов при получении ВУС могут использоваться соединения на триоловой основе – нафталиносulьфонат-формальдегидные конденсаты, лигнин-сульфонаты, сульфонат-креозотовое масло, полиоксиэтилен-нонанфениловые эфиры и пр.

Для стабилизации ВУС могут применяться различные диспергирующие присадки, обеспечивающие электростатический фактор устойчивости частиц дисперсной фазы в получаемой суспензии, препятствующие коагуляции частиц и образованию коагуляционных структур.

Поскольку дисперсионной средой ВУС является вода, то на её коллоидную стабильность оказывает влияние рН среды. В первую очередь данный показатель будет влиять на эффективность действия применяемых ПАВ. Для регулирования гидродинамического фактора устойчивости ВУС в её состав также могут вводиться добавки, влияющие на вязкость и плотность водной фазы.

Существенное влияние на реологические свойства ВУТ, его коллоидную стабильность и полноту сгорания оказывает размер частиц дисперсной фазы. Как правило, диаметр частиц угля в ВУТ не должен превышать 200 мкм. Однако для обеспечения полноты сгорания и высокой коллоидной стабильности ВУТ желательно, чтобы средний размер частиц был около 10 мкм. При получении ВУТ также следует учитывать пористость угля или кокса, т. к. даже небольшое уменьшение соотношения объёма дисперсионной среды

к дисперсной фазе за счёт поглощения воды порами может привести к резкому ухудшению реологических свойств концентрированной суспензии.

Также следует иметь в виду, что при транспортировке и хранении ВУТ нельзя допускать его нагревания до температуры кипения и охлаждения до температуры замерзания, т. к. это приведет к нарушению коллоидной устойчивости суспензии.

Методы разрушения суспензий. Задача разрушения суспензий является весьма актуальной в процессах регенерации растворителей (например, в процессе депарафинизации масел), очистки сточных вод от механических примесей и пр. Все методы разрушения суспензий можно разделить на механические, термические, химические и электрические.

Механические методы основаны на отделении вещества дисперсной фазы от дисперсионной среды благодаря седиментационной неустойчивости суспензии. Для этого используют различные устройства: отстойники, фильтры, центрифуги.

Термические методы основаны на изменении температуры суспензии. Их можно свести к двум типам: замораживание суспензий с последующим их оттаиванием и высушивание суспензий, т. е. удаление дисперсионной среды.

Химические методы основаны на использовании химических реагентов, механизм действия которых может быть различным, но цель одна – понизить агрегативную устойчивость суспензии. Для эффективного разрушения суспензии надо предварительно выяснить ее фактор устойчивости.

Если главный фактор устойчивости суспензии электростатический, т. е. обусловлен наличием на поверхности твердой частицы двойного электрического слоя (суспензия стабилизирована низкомолекулярным неорганическим электролитом), то необходимо использовать химические реагенты, уменьшающие абсолютное значение дзета-потенциала частицы вплоть до нуля.

Если в суспензии в качестве стабилизатора использовалось коллоидное ПАВ, т. е. реализовывался адсорбционно-сольватный фактор устойчивости, то химический реагент должен его снизить. Действовать можно в двух направлениях:

1) изменить химическую природу стабилизатора, например, из растворимого в воде олеата натрия получить нерастворимый олеат кальция, добавив в суспензию хлорид кальция;

2) не изменяя химической природы стабилизатора, изменить строение адсорбционного слоя, например, уменьшить смачиваемость частицы дисперсионной средой, образуя на ней второй слой противоположно ориентированных молекул ПАВ.

Если суспензия стабилизирована полиэлектролитом, то эффективным является изменение рН среды. Для разрушения суспензий, частицы которых имеют заряд, широко используется гетерокоагуляция – слипание разнородных частиц. Если в исходной суспензии частицы были положительно заряжены, то в нее полезно добавить многозарядные анионы (в виде хорошо растворимых солей).

Эффективным методом понижения агрегативной устойчивости суспензий является сенсбилизация. Для этого обычно используются флокулянты – линейные полимеры с длиной цепочки до 1 мкм, несущие полярные группы на обоих концах цепи. Длинная молекула полимера присоединяется двумя концами к двум разным частицам дисперсной фазы, скрепляя их углеводородным мостиком. Образуются флокулы – рыхлый хлопьевидный осадок.

Необходимая концентрация флокулянта в суспензии зависит от концентрации в ней взвешенных частиц. Количество флокулянта должно составлять от 0,01 до 2 % от массы твердой фазы. В противном случае может быть достигнут обратный эффект – произойдет коллоидная защита взвешенных частиц. Наилучший эффект достигается при дробном введении флокулянта в суспензию.

Электрические методы используются в тех случаях, когда частицы в суспензиях имеют заряд, т. е. стабилизированы ионогенными веществами.

Структурообразование в суспензиях. Частицы дисперсной фазы высококонцентрированных суспензий (паст), взаимодействуя между собой, образуют структурно-пространственный каркас или гелеобразную структуру, характеризующуюся структурно-механическими свойствами. Минимальную концентрацию, при которой возникает такая структура, называют критической концентрацией структурообразования.

Возможность образования структуры определяется соотношением между относительной силой тяжести частицы и силой сцепления ее с соседними частицами. Чем больше преобладают силы сцепления между соседними частицами над силой тяжести, тем более прочная образуется структура.

На структурообразование влияют следующие основные факторы:

- 1) агрегативная устойчивость разбавленной суспензии;
- 2) концентрация частиц дисперсной фазы;
- 3) размеры частиц дисперсной фазы (ее дисперсность);
- 4) форма частиц дисперсной фазы.

В агрегативно устойчивых суспензиях в результате седиментации образуется компактный осадок с упаковкой частиц дисперсной фазы, близкой к плотнейшей. Структура в таких осадках или не образуется вовсе, или очень

непрочная, так как (сила сцепления в контакте частиц) близка к нулю, поскольку межчастичные связи в агрегативно устойчивых суспензиях практически отсутствуют. По мере снижения агрегативной устойчивости межчастичные взаимодействия нарастают, что способствует возникновению и упрочнению структуры. Обычно структуру в системе количественно оценивают с помощью реологических кривых.

Зависимость структурообразования от концентрации суспензии имеет сложный характер. Весь концентрационный интервал делится на три части, разграничивающие качественно различные состояния системы. В области малых концентраций суспензия является бесструктурной. В области средних концентраций, но меньших, чем критическая концентрация структурообразования, появляются отдельные структурные элементы (агрегаты), не связанные между собой. Такую систему можно назвать структурированной жидкообразной системой. В области концентраций, больших или равных критической концентрации структурообразования, суспензии имеют предел текучести, т. е. в них возникает и развивается структурированная твердообразная структура.

Структурообразованию суспензии способствует уменьшение размеров частиц дисперсной фазы. Однако при переходе в область размеров частиц коллоидной дисперсности по мере возрастания степени их участия в броуновском движении процессу структурирования начинает сопутствовать альтернативный – самопроизвольное диспергирование.

Если частицы имеют форму нитей (палочек), пластинок или цепочек, сцепление частиц будет происходить по углам, ребрам и другим неровностям, на участках наибольшей концентрации свободных молекулярных сил, где происходит разрыв адсорбционно-сольватных оболочек дисперсионной среды, необходимый для возникновения межчастичных связей.

Чем сильнее анизометрия частиц и агрегатов, тем при меньшей концентрации частиц появляется предел текучести. Нитевидные молекулы органических полимеров, особенно с полярными группами, придающими жесткость макромолекулам, образуют твердообразные структуры в водной среде при очень малых концентрациях полимера. Придание же частицам формы, близкой к сферической, препятствует структурообразованию.

Методы разрушения пространственных структур в высококонцентрированных суспензиях. Никакие массообменные процессы в структурированных системах нельзя успешно осуществить, не разрушив предварительно их структуру. Разрушение пространственных структур в пастах –

достаточно сложный процесс, характеризуемый тем, что по мере увеличения степени разрушения существенно изменяется и сам механизм распада структуры.

Можно выделить три основных этапа разрушения структуры:

- 1) разрушение сплошной структурной сетки, сопровождающееся распадом структуры на отдельные, достаточно крупные агрегаты;
- 2) разрушение агрегатов, сопровождающееся уменьшением их размера и увеличением их числа, высвобождением из агрегатов и увеличением числа отдельных частиц, образованием новых агрегатов;
- 3) предельное разрушение структуры при полном отсутствии агрегатов из частиц.

Количественно изменение состояния структуры пасты оценивается совокупностью реологических характеристик, прежде всего вязкостью, напряжением сдвига, упругостью и периодом релаксации.

Для разрушения структуры используются следующие воздействия:

- 1) механическое перемешивание;
- 2) вибрация (наиболее эффективной является поличастотная вибрация с частотой от 10 Гц до 10 кГц);
- 3) ультразвук;
- 4) нагревание;
- 5) электрические и магнитные поля;
- 6) изменение природы поверхности твердых частиц (главным образом путем добавления коллоидных ПАВ).

Важным является сочетание механических воздействий с физико-химическим управлением прочностью сцепления в контактах между частицами путем изменения природы поверхности частиц. Модифицирование твердых фаз добавками ПАВ является универсальным методом регулирования силы и энергии взаимодействия в контактах между частицами. Этот эффект является следствием сочетания двух факторов: увеличения расстояния между частицами и снижения поверхностного натяжения на поверхности частиц.

Рассмотрим способы разрушения структуры осадков, образующихся в нефтяных резервуарах. При длительной эксплуатации на дне резервуара образуется загустеваящий осадок. Он может достигать внушительных размеров, а степень его загустевания зависит от происхождения нефти и длительности хранения. Осадок периодически удаляют, очищая резервуар. При этом процесс очистки представляет собой целый комплекс технологических операций с неизбежным применением ручного труда.

Одним из методов интенсификации удаления осадка из резервуаров является воздействие на придонный слой мощных акустических облучений.

Это приводит к диспергированию осадка и растворению его в находящейся в резервуаре нефти. Процесс диспергирования и последующей откачки или перекачки тем эффективнее, чем меньше толщина осадка по отношению к объему нефти. Целесообразно регулярно воздействовать акустическим полем, более слабым, на хранящуюся нефть, что может позволить предотвратить образование осадка.

Второй метод удаления осадка основан на применении химических реагентов, представляющих собой комплекс разжижающих соединений (солюбилизаторов) и деэмульгаторов, которые переводят донные отложения в жидкое состояние и разрушают образующиеся эмульсии, расслаивая осадок на нефть, воду и твердые неорганические частицы. Высвобождающаяся нефть, которая была бы потеряна при использовании механических методов очистки резервуаров, может быть откачана и направлена на переработку.

На рисунке 5.11 приведена принципиальная схема очистки резервуара от донных отложений с использованием ПАВ.

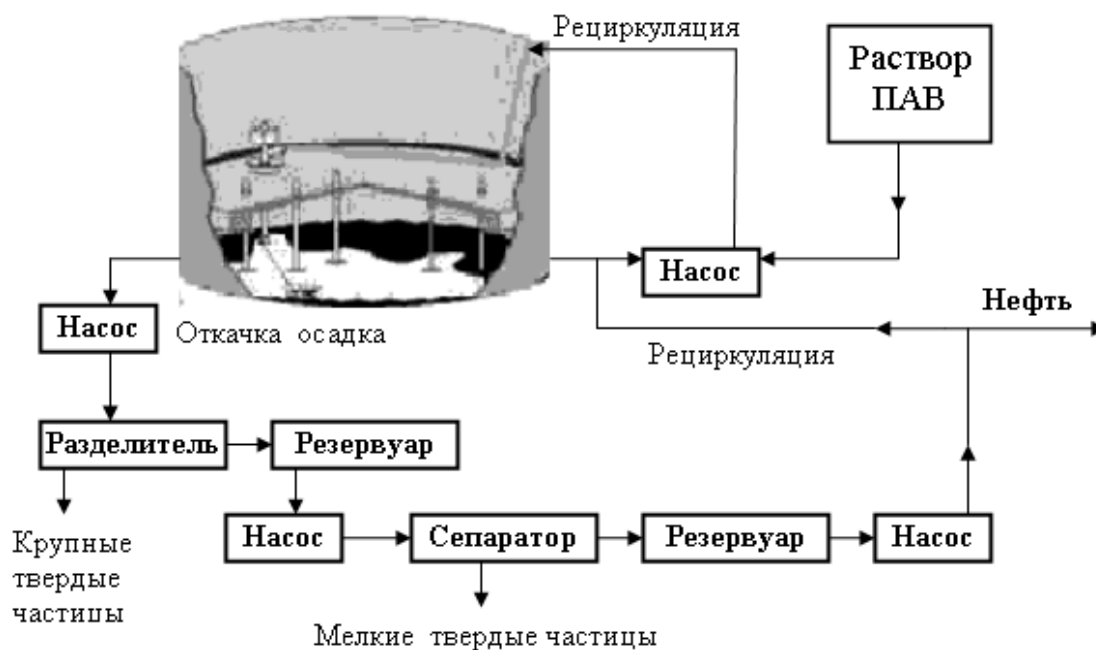


Рисунок 5.11. – Принципиальная схема очистки резервуара от донных отложений с использованием ПАВ

Для интенсификации процесса разделения осадка на компоненты используют центрифуги: например, декантер, представляющий собой двухфазную горизонтальную центрифугу, разделяющую нефтешлам на жидкую фазу – смесь воды и нефтепродуктов, и твердую фазу – шлам. Для дальнейшего выделения углеводородной составляющей из полученной жидкой

фазы необходима ее последующая доочистка с помощью центрифуги-сепаратора.

Если необходимо разделить нефтешлам на воду, нефтепродукт и шлам, то применяют трикантеры. Использование трикантеров позволяет разделять нефтешламы на три компонента:

- нефть или нефтепродукт, выход которого составляет около 98 % мас. от его содержания в нефтешламе. Содержание воды не более 1 % мас., механических примесей максимум 0,1 % мас.;

- воду с содержанием нефтепродуктов не более 100 мг/л и около 0,2 % мас. твердых примесей;

- шлам, или твердую фазу, с содержанием нефтепродукта (10–15) % мас., воды (50 – 70) % мас., твердых примесей (20 – 30) % мас.

Трикантер представляет собой горизонтальную центрифугу в виде цельного барабана с цилиндрическим и коническим отсеками. Соосно с барабаном установлен шнек. Подача нефтешлама осуществляется через специальный патрубок в центр ротора. При вращении барабана увеличивается центробежная сила, под воздействием которой проходит процесс разделения на отдельные фракции. Для более качественного разделения жидких фаз трикантеры выполнены по типу длинно-роторных центрифуг, у которых отношение диаметра барабана к его длине – 1 : 4.

В отличие от декантеров, трикантеры дополнительно укомплектованы разделительным диском, обеспечивающим отдельный слив жидкостей из ротора. Также предусмотрена регулировка уровня раздела жидких фаз. Изменяя его положение, можно корректировать выходные параметры жидких фракций. После разделения отдельные потоки жидкости направляются на напорные диски. В этих узлах создается давление, способствующее выведению фракций из трикантерной центрифуги. Выгрузка твердого осадка из трикантера производится шнеком.

В зависимости от свойств перерабатываемого нефтешлама и требований к качеству получаемых жидких фаз определяется достаточность применения только одного трикантера или необходимость последующей доочистки жидкой фазы с помощью центрифуги-сепаратора. Для глубокой очистки воды необходимо применить третью ступень центрифугирования. Нефтешлам может быть напрямую подан насосом в трикантер. Однако в ряде случаев для повышения эффективности разделения требуется введение в него деэмульгатора и разбавителя, а также флокулянта, позволяющего повысить чистоту отделяемой воды.

Контрольные вопросы к теме 5.3

1. Способы регулирования роста кристаллов дисперсной фазы в процессе сольвентной депарафинизации масел.
2. Приведите примеры образования суспензий в товарных нефтепродуктах.
3. По каким критериям классифицируются суспензии?
4. От чего зависит вязкость суспензий в уравнении Муни?
5. Способы получения суспензий.
6. Факторы, влияющие на коллоидную устойчивость суспензий.
7. Назначение, особенности получения и свойства водно-угольных суспензий.
8. Методы разрушения суспензий.
9. Факторы, влияющие на структурообразование в суспензиях.
10. Методы разрушения пространственных структур в высококонцентрированных суспензиях. Приведите примеры.

Тема 5.4. Аэрозоли в нефтепереработке

Аэрозоли представляют собой микрогетерогенные системы, в которых частицы твердого вещества или капельки жидкости взвешены в газе. Аэрозоли достаточно часто встречаются в нефтепереработке. Типичными аэрозолями являются дымовые газы, получаемые при сжигании топлив и регенерации катализаторов, а также катализаторная пыль, образующаяся при истирании катализатора. Аэрозоли применяются при тушении пожаров; для охлаждения стенок реакторов, путем распыления воды; борьбы с пылью; сортировки порошков (адсорбентов и катализаторов); окраски различных поверхностей.

Образование аэрозолей, являющихся НДС, наблюдается:

- при конденсации паров углеводородов и нефтяных газов при понижении температуры ниже точки росы;
- при образовании газовых гидратов в углеводородных газах;
- при распылении топлива форсунками перед его сжиганием;
- при проведении сепарации газо-жидкостных потоков, когда наблюдается капельный унос жидкости с газовой фазой;
- в межтарельчатом пространстве ректификационных колонн;
- при образовании пыли в процессе измельчения нефтяного кокса.

Рассмотрим классификацию аэрозолей, основные методы их получения, свойства и методы разрушения.

Классификация аэрозолей:

1. По агрегатному состоянию дисперсной фазы:
 - туман (жидкость/газ);
 - пыль (твердая фаза/газ);
 - смог (жидкость + твердая фаза)/газ.
2. По дисперсности:
 - туман, $10^{-5} \leq d \leq 10^{-3}$ см;
 - дым, $10^{-7} \leq d \leq 10^{-3}$ см;
 - пыль, $d > 10^{-3}$ см.
3. По методам получения:
 - конденсационные;
 - диспергационные.

К конденсационным способам образования НДС типа аэрозоль относится конденсация паров углеводородов при снижении температуры ниже точки росы. Диспергационным способам получения аэрозолей является распыление топлива при помощи форсунок. Данными способами можно получить аэрозоль в виде тумана. При образовании газовых гидратов при охлаждении углеводородных газов (конденсационный способ) и измельчении нефтяного кокса (диспергационный способ) получается аэрозоль в виде пыли. Дым образуется при сжигании топлива. При неполном его окислении образуются частицы сажи (конденсационный способ). Смог является смесью тумана с дымом или пылью.

К основным свойствам аэрозолей относятся:

1. Оптические свойства (для аэрозолей характерно рассеяние и поглощение света).
2. Молекулярно-кинетические свойства. Для аэрозолей характерно движение частиц в поле температурного градиента в направлении изменения температуры. Этим обусловлены такие явления, как термофорез, термопреципитация, фотофорез (см. словарь терминов).
3. Вязкость аэрозолей. Вязкость аэрозолей определяется главным образом вязкостью дисперсионной среды – газовой фазы. Однако при высокой концентрации твердых частиц несферической формы вязкость аэрозоля увеличивается за счет взаимодействия частиц между собой. Коэффициент трения частиц аэрозоля с размером от 10^{-6} до 10^{-4} см определяется по следующей зависимости:

$$f_{\text{тр}} = \frac{6\pi r u \eta_r}{1 + A\lambda / r}, \quad (5.22)$$

где η_r – вязкость дисперсионной среды (газа), Па·с;

- r – радиус частицы, м;
- u – скорость движения частицы, м/с;
- λ – средний свободный пробег молекул газа, м;
- A – коэффициент.

4. Агрегативная устойчивость. В аэрозолях отсутствуют силы, препятствующие сцеплению частиц между собой и с макроскопическими телами при соударении. Их устойчивость обеспечивается главным образом энтропийным фактором и увеличивается с уменьшением размера частиц. Скорость разрушения аэрозоля быстро возрастает с увеличением концентрации частиц дисперсной фазы (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Зависимость скорости коагуляции от увеличения частиц дисперсной фазы аэрозоля

Начальная концентрация в 1 см ³	Время, необходимое для уменьшения концентрации аэрозоля в 2 раза
10 ¹²	Доли секунды
10 ¹⁰	До 30 секунд
10 ⁸	До 30 минут
10 ⁶	Несколько суток

Свойства аэрозолей определяются:

- 1) природой веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- 2) частичной (число частиц в единице объема аэрозоля) и массовой концентрацией аэрозоля;
- 3) размером частиц и их фракционным составом (топочный дым имеет размеры частиц от 10⁻⁷ до 10⁻⁴ м). Аэрозольные частицы, имея малые размеры, обладают развитой поверхностью, на которой могут протекать адсорбция, горение и другие химические реакции;
- 4) формой первичных (неагрегатированных) частиц (изотермические частицы – шарики, многогранники; пластинки – лепестки, чешуйки, диски; волокна – иглы, нити, минеральные волокна);
- 5) зарядом частиц (частицы аэрозолей в НДС обычно не имеют заряда);
- 6) структурой аэрозоля. Частицы аэрозоля могут существовать сами по себе или объединяться в цепочки, которые называют агломератами, или флокулами. Они обычно образуются из заряженных частиц. Известно, что сажевые аэрозоли способны образовывать фрактальные структуры. Аэрозоли могут также состоять из полых капель, заполненных газом, или полых частиц, содержащих вещество.

В качестве примера таких структур можно привести газовые гидраты, образующиеся при выделении из газа капель влаги, сероводорода, диоксида углерода, конденсирующихся углеводородов [13].

Капельная влага образует с углеводородами гидраты, которые снижают пропускную способность или полностью закупоривают газопроводы. Гидраты газов представляют собой твердые соединения (клатраты), в которых молекулы газа при определенных давлениях и температурах заполняют структурные пустоты кристаллической решетки, образованной молекулами воды с помощью водородной связи. Элементарная ячейка гидрата газа состоит из определенного числа молекул воды и газа. Их соотношение зависит от размера молекул газа. Один объем воды в гидратном состоянии связывает от 70 до 300 объемов газа.

Состав гидратов, образуемых природными газами, зависит от состава исходного газа, давления и температуры (таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Состав газа в гидрате

Наименование	Компонентный состав, в % об.					
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	изо-C ₄ H ₁₀	CO ₂	N ₂
Исходный газ	92,00	4,0	1,26	0,52	0,12	2,10
Газ в гидрате (0,9 МПа, 0 °С)	53,00	3,1	20,50	22,50	0,70	0,20
Газ в гидрате (11 МПа, 20 °С)	62,54	3,1	13,17	20,97	0,03	0,19

Из таблицы 5.9 следует, что состав газа в гидрате не совпадает с составом исходного газа, т. е. способность углеводородов переходить из газовой фазы в состав гидратов различна. При одинаковом давлении природные газы образуют гидраты при более высокой температуре, чем индивидуальные углеводороды. Образованию гидратов способствуют сероводород и углекислый газ. При содержании в газе даже небольшого количества сероводорода температура начала образования гидратов заметно повышается. Влияние углекислого газа значительно слабее. Азот затрудняет образование гидратов.

В зависимости от условий образования и состояния гидратообразователя внешне гидраты выглядят в виде четко выраженных прозрачных кристаллов разнообразной формы или представляют собой аморфную массу плотно спрессованного «снега». Диаметр полостей гидратов в среднем изменяется от 0,48 до 0,69 нм.

Для предупреждения образования газовых гидратов применяют следующие способы:

- 1) подогрев газа;

2) понижение температуры точки росы газа:

– уменьшением давления при транспорте газа (при этом наряду с понижением температур точек росы снижается также температура начала образования гидратов);

– уменьшением содержания влаги в газе (осушка);

3) уменьшение плотности газа извлечением из него тяжелых углеводородов (C_3^+). При этом увеличивается давление и снижается температура, при которых начинают образовываться гидраты;

4) введением веществ, предотвращающих образование кристаллогидратов (метилвый или этиловый спирт).

Методы разрушения аэрозолей. Несмотря на то, что аэрозоли являются агрегативно неустойчивыми, проблема их разрушения стоит очень остро, особенно при очистке атмосферного воздуха от промышленных аэрозолей и улавливании ценных продуктов.

Разрушение аэрозолей происходит путем:

1) рассеивания под действием воздушных течений или вследствие одноименных зарядов частиц;

2) седиментации;

3) диффузии к стенкам сосуда;

4) коагуляции. На интенсивность коагуляции аэрозолей влияет форма частиц, их дисперсность, наличие противоположно заряженных частиц, конвекционные потоки, механическое перемешивание, ультразвуковые колебания, увеличивающие вероятность столкновения частиц;

5) испарения частиц дисперсной фазы (в случае аэрозолей летучих веществ).

Одним из способов улавливания твердых частиц из аэрозолей является пылеулавливание. Для выделения крупных пылинок применяют инерционные, батарейные, жалюзийные и мокрые циклоны, в том числе электро- и тканевые фильтры.

Степень разделения аэрозолей на дисперсную фазу и дисперсионную среду уменьшается с возрастанием дисперсности частиц аэрозолей. С целью увеличения степени разделения аэрозолей прибегают к коагуляции частиц в акустическом поле. Под действием акустических волн частицы движутся с большими скоростями относительно друг друга, повышается вероятность числа соударений частиц аэрозоля и происходит их коагуляция до размеров, при которых они осаждаются. Акустическая коагуляция аэрозолей пока еще

не нашла широкого применения в промышленности, за исключением широкомасштабных промышленных испытаний для осаждения пыли в угольных забоях и газов в металлургических печах.

Чем больше интенсивность звука, тем выше относительная скорость движения частиц аэрозоля. Отношение амплитуды скорости колебаний взвешенной частицы к амплитуде скорости колебаний дисперсионной среды в зависимости от отношения частоты излучения звука ν к характеристической частоте ν_0 приведено ниже:

$$\nu_0 = \frac{3\eta_r}{2\pi r^2}, \quad (5.23)$$

где η_r – вязкость дисперсионной среды (газа), Па·с;

ρ – плотность частиц дисперсной фазы, кг/м³,

r – радиус частиц, м.

При $\nu > \nu_0$ вязкость газа практически не влияет на движение частиц, а для частот $\nu < \nu_0$ – оказывает на движение частиц в акустическом поле значительное влияние, т. е. при высоких частотах – это влияние сил инерции, а при низких – сил внутреннего трения. Взаимодействие частиц (например, капель жидкости) с колеблющимся потоком газа приводит к нарушению их равномерного распределения в пространстве, сближению друг с другом и дальнейшей коагуляции.

На аэрозоль воздействуют акустическими волнами с изменением частоты. В качестве источников звука используют генераторы, в которых происходит преобразование кинетической энергии газового потока в акустическую. К таким излучателям относят вихревые свистки, свистки с тангенциальным движением струи газа вблизи щели объемного резонатора, клапанные акустические генераторы. Динамические источники звука в качестве неперменного элемента содержат подвижную деталь или часть конструкции, которая принудительно нарушает стационарный характер течения газа, вызывая акустические колебания. В отличие от газоструйных свистков, в которых акустические колебания генерирует сжатый воздух, вытекающий со сверхзвуковой скоростью из сопла и тормозящийся в резонаторе с образованием скачка уплотнения газа и осцилляции скачка между соплом и резонатором, в аэродинамических сиренах модуляция потока газа создается за счет целенаправленного изменения геометрии его потока. В сиренах роторного типа при вращении цилиндрического или конического ротора периодически перекрываются каналы, выполненные в боковых стенках

ротора и статора. Когда каналы закрыты, поток газа останавливается и его давление повышается. При открытии каналов, т. е. когда каналы ротора и статора совпадают, давление падает и, таким образом, генерируются акустические волны сжатий и разрежений, следующих друг за другом.

Основным способом разрушения аэрозолей, образующихся при сепарации газо-жидкостных потоков, является использование каплеотбойников, которые чаще всего представляют собой сетку из металла, установленную перед штуцером отвода газовой фазы из аппарата.

Контрольные вопросы к теме 5.4

1. Приведите примеры образования аэрозолей при переработке нефти.
2. Приведите примеры применения аэрозолей в нефтеперерабатывающей промышленности.
3. По каким критериям классифицируются аэрозоли?
4. Способы получения аэрозолей, являющихся НДС. Приведите примеры.
5. Какими основными свойствами характеризуются аэрозоли?
6. Сущность явлений термофореза, термопреципитации, фотофореза.
7. Действие какого фактора обеспечивает агрегативную устойчивость аэрозолей?
8. Какие устойчивые структуры могут образовывать аэрозоли? Методы борьбы с ними.
9. Способы предупреждения образования газовых гидратов.
10. Способы удаления твердых частиц из аэрозолей.
11. Способы разрушения аэрозолей.

Тема 5.5. Порошки в нефтепереработке

Порошками называются высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы, а дисперсионной средой – воздух или другой газ. В порошках, в отличие от аэрозолей, частицы дисперсной фазы находятся в контакте друг с другом.

Традиционно к порошкам относят большинство сыпучих материалов, однако в узком смысле термин «порошки» применяют к высокодисперсным системам с размером частиц, меньшим некоторого критического значения, при котором силы межчастичного взаимодействия становятся соизмеримыми с массой частиц. Наибольшее распространение имеют порошки с размерами

частиц от 1 до 100 мкм. Удельная межфазная поверхность таких порошков меняется в пределах от нескольких м²/г (сажа) до долей м²/г (мелкие пески).

От аэрозолей с твердой дисперсной фазой порошки отличаются гораздо большей концентрацией твердых частиц. Порошок получается из аэрозоля при седиментации частиц его дисперсной фазы. В порошок превращается также суспензия при ее высушивании. Аэрозоли и суспензии могут быть получены из порошка.

Нефть и большинство нефтепродуктов в условиях применения не являются порошками. В качестве примеров НДС, представляющих собой порошок, можно привести:

- асфальтены, выделенные из нефтяных остатков;
- порошкообразный нефтяной кокс, получаемый в процессе непрерывного термодисперсионного коксования нефтяных остатков в псевдоожиженном слое кокса (технология Fluidcoking);
- измельченный кусковой нефтяной кокс, получаемый в процессе замедленного коксования тяжелого нефтяного сырья (технология Delayed Coking);
- нефтяная сажа.

К порошкам также можно отнести гранулированные хрупкие нефтяные битумы, используемые в производстве автомобильных шин, битумных лаков и мастик. Существуют технологии получения гранулированных дорожных битумов. Однако наиболее широкое распространение в нефтепереработке получили порошки, используемые как адсорбенты и катализаторы.

Классификация порошков. Порошки можно классифицировать по перечисленным ниже критериям.

1. По форме частиц:

- равноосные (имеют примерно одинаковые размеры по трем осям);
- волокнистые (длина частиц гораздо больше их ширины и толщины).
- плоские (длина и ширина значительно больше толщины).

Микросферические катализаторы и частицы кокса процесса термодисперсионного коксования являются равноосными. Форма частиц нефтяной сажи также обычно близка к шарообразной. В качестве примера волокнистых частиц можно привести углеродные нанотрубки (см. тему 3.2).

2. По межчастичному взаимодействию:

- связнодисперсные (частицы сцеплены между собой, т. е. система обладает некоторой структурой);
- свободнодисперсные (сопротивление сдвигу обусловлено только трением между частицами).

Адсорбенты, катализаторы и нефтяной кокс относятся к свободнодисперсным порошкам. Частицы нефтяной сажи могут объединяться в агрегаты. Следовательно, их можно отнести к связнодисперсным порошкам.

3. По диаметру частиц дисперсной фазы:

- песок от $2 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ м;
- пыль от $2 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ м;
- пудра менее $2 \cdot 10^{-6}$ м.

В зависимости от технологии получения размер частиц нефтяной сажи находится в пределах от 9 до 300 нм, т. е. это порошок типа «пудра». Нефтяной кокс процесса термоконтактного коксования нефтяных остатков в псевдооживленном слое кокса имеет размеры от 75 до 300 мкм, т. е. его можно отнести к порошку типа «песок». При измельчении кускового кокса могут быть получены частицы любого размера.

4. По способности к псевдооживлению (классификация порошков по Гелдарту):

- сыпучие, или легко деаэрируемые;
- аэрируемые, требующие значительного времени для деаэрации;
- липкие или трудно аэрируемые.

Способность к аэрированию порошков зависит от степени взаимодействия частиц между собой, а также их диаметра и плотности (рисунок 5.12).

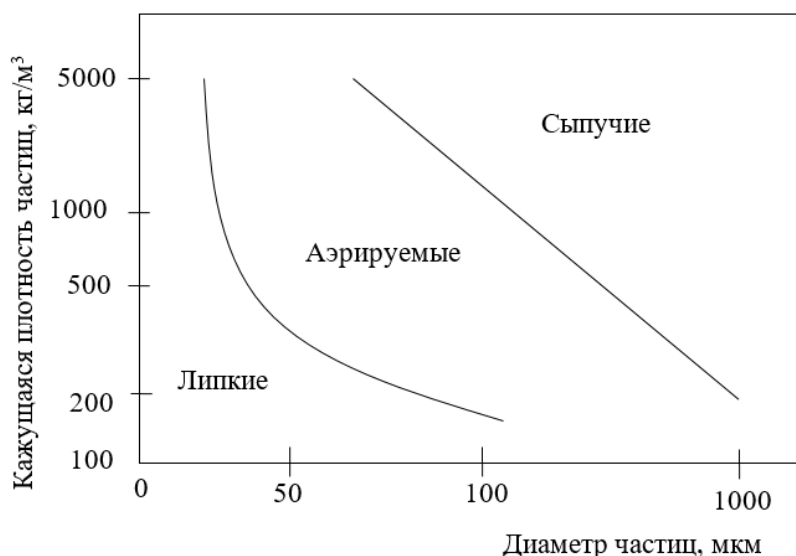


Рисунок 5.12. – Классификация порошков по способности к псевдооживлению

Для проведения процессов в псевдооживленном слое катализатора необходимы аэрируемые порошки. Например, в качестве катализатора процесса каталитического крекинга используются микросферические катализаторы

с размером частиц около 70 мкм и кажущейся плотностью от 1,3 до 1,6 кг/м³. При проведении процесса термоконтактного коксования нефтяных остатков в псевдооживленном слое кокса используется кокс с размером частиц от 75 до 300 мкм. К сожалению, данных о пористости и кажущейся плотности кокса, получаемого в этом процессе, нет.

Методы получения порошков. Порошки, так же как любую другую дисперсную систему, можно получить диспергационными и конденсационными методами.

Диспергационные методы получения порошков заключаются в дроблении сырья на вальцовых, шаровых, вибрационных или коллоидных мельницах с последующим разделением на фракции, т. к. в результате помола получают полидисперсные порошки. Данный метод используется при измельчении кускового нефтяного кокса.

Эффективное диспергирование может быть произведено при перетирании концентрированных суспензий. Для облегчения диспергирования применяют специальные вещества, называемые «понижителями твердости», в качестве которых выступают ПАВ. В соответствии с правилом уравнивания полярностей, адсорбируясь на поверхности измельчаемого твердого тела, они уменьшают поверхностное натяжение, снижая энергозатраты при диспергировании и повышая дисперсность измельченной фазы. Данный способ используется для измельчения нефтяного кускового кокса при получении водно-топливных суспензий.

Конденсационные методы получения порошков, относящихся к НДС, можно разделить на две группы.

Первая группа методов связана с осаждением частиц вследствие коагуляции лиофобных золь. Так, асфальтены можно выделить из гудрона путем проведения процесса деасфальтизации путем добавления легкой бензиновой фракции. В результате асфальтены выпадают в осадок, который отфильтровывают, промывают бензином и сушат [17].

Вторая группа методов связана с проведением химических реакций. Так, порошкообразный нефтяной кокс получают в процессе непрерывного термоконтактного коксования в псевдооживленном слое кокса (технология Fluidcoking). Сущность процесса заключается в распылении нагретого сырья – нефтяных остатков – над псевдооживленным слоем горячего кокса, нагретого в коксонагревателе путем частичного сгорания кокса. Реакции коксования протекают на поверхности частиц горячего кокса [14].

Нефтяную сажу или технический углерод получают сжиганием газообразных или жидких углеводородов при недостатке кислорода [15].

Углеродные нанотрубки получают в процессе пиролиза углеродсодержащих газов (CH_4 , C_2H_4 , паров бензола и пр.) на каталитически активных поверхностях металлов VIII группы (см. тему 3.2).

Свойства порошков. К основным свойствам порошков относятся: удельная поверхность, от величины которой зависит поглотительная способность порошка при использовании его в качестве сорбента, а также дисперсность и плотность, обуславливающие способность порошков к течению и распылению, псевдооживлению (переходу в состояние, подобное жидкому), грануляции и слеживанию. Порошки неустойчивы по отношению к агрегации и седиментации.

Удельная поверхность порошков выражается отношением общей поверхности частиц дисперсной фазы, включая поверхность пор, содержащихся в частицах при их наличии, к объёму или массе частиц. Удельная поверхность зависит от размеров, или дисперсности частиц. Чем меньше размер частиц и выше их пористость, тем больше удельная поверхность порошка.

Плотность также является важным техническим показателем качества порошков. Различают истинную, кажущуюся и насыпную плотность. Истинная плотность – отношение массы тела к его объёму без учета имеющихся пустот и пор. Кажущаяся плотность – отношение массы тела к его объёму после уплотнения, т. е. с учетом пористости материала, но без учета пустот между его частицами. Насыпная плотность (иногда её называют кажущейся плотностью неуплотненного порошка) – отношение массы тела ко всему занимаемому им объёму, включая имеющиеся в нем поры и пустоты.

Насыпная плотность является одной из основных характеристик адсорбентов и катализаторов. Она позволяет определить массу адсорбента или катализатора, необходимую для загрузки в аппарат – адсорбер или реактор – заданного объёма. Величина истинной плотности порошков позволяет рассчитать плотность суспензий, в состав которых они входят: например, определить плотность суспензии сырья с микросферическим катализатором на входе в лифт-реактор при проведении процесса каталитического крекинга. Кажущаяся плотность и средний размер частиц порошка позволяют классифицировать их по склонности к псевдооживлению (см. рисунок 5.12). Зная кажущуюся и истинную плотность адсорбента или катализатора можно определить суммарный объём содержащихся в них пор.

Способность к течению или движению порошка на поверхности слоя наблюдается при пересыпании или пневматическом транспортировании сыпучих продуктов. Такое движение лежит в основе перемещения катализатора в реакторе с движущимся слоем, например, в процессе каталитического риформинга.

Важной характеристикой порошка является его распыляемость при пересыпании. Она определяется силами сцепления между частицами, увеличиваясь при возрастании размеров частиц и уменьшаясь с повышением влажности.

Псевдооживление – это превращение слоя порошка под влиянием восходящего газового потока в систему, напоминающую жидкость, твердые частицы которой находятся во взвешенном состоянии (псевдооживленный слой). Из-за внешнего сходства с кипящей жидкостью псевдооживленный слой часто называют кипящим слоем. Псевдооживленный слой находит очень широкое применение. Псевдооживление в системах «газ – твердое тело» часто применяют при нагревании и охлаждении, адсорбции, сушке, гранулировании продуктов и т. д.; при этом создаются оптимальные условия взаимодействия фаз. Реакторы с псевдооживленным слоем используются в ряде каталитических процессов, например, каталитического крекинга и гидрокрекинга остаточного сырья. Псевдооживление лежит в основе такого вида перемещения порошкообразных продуктов, как пневмотранспорт.

При длительном нахождении порошков в неподвижном состоянии может произойти их слеживание. В результате этого явления порошки теряют способность течь и могут превратиться в монолит. Особый вред слеживание оказывает при хранении адсорбентов, катализаторов, минеральных материалов, применяемых при получении битумных мастик и асфальтобетонных смесей.

При слеживании одновременно происходят два процесса. Первый из них связан с увеличением числа контактов вследствие постепенного проникновения мелких частиц в пространство между крупными частицами. Второй обусловлен увеличением прочности индивидуальных контактов вследствие заполнения имеющихся пустот. Оба процесса приводят к повышению прочности сыпучей массы в целом и к потере ею подвижности вплоть до образования монолита.

Основные способы борьбы со слеживанием порошков, используемые в нефтеперерабатывающей промышленности, – это герметизация емкостей для хранения порошков или хранение их под слоем инертных газов, а также гранулирование.

Гранулирование – формирование твердых частиц (гранул) определенных размеров и формы с заданными свойствами. Гранулирование улучшает условия хранения и транспортировки порошков, позволяет механизировать и автоматизировать процессы их последующего использования. Гранулирование широко применяется при производстве адсорбентов и катализаторов [18; 19].

Контрольные вопросы к теме 5.5

1. Приведите примеры получения порошков в нефтеперерабатывающей промышленности.
2. Приведите примеры использования порошков в нефтеперерабатывающей промышленности.
3. По каким критериям классифицируются порошки?
4. В каких технологических процессах переработки нефти используются порошкообразные (микросферические) катализаторы?
5. Методы получения порошков.
6. Какими основными свойствами характеризуются порошки?
7. В чем отличие истинной, кажущейся и насыпной плотности порошков? Приведите примеры использования истинной, кажущейся и насыпной плотности как характеристик адсорбентов и катализаторов.
8. Причины слеживания порошков. Способы предотвращения данного явления.

Рекомендуемая литература к разделу 5

Основная

1. Горелик Г. Б. Водотопливная эмульсия – альтернативное топливо XXI века. – Хабаровск: Тихоокеан. гос. ун-т, 2019. – 202 с.
2. Зверева Э. Р., Фарахов Т. М. Энергоресурсосберегающие технологии и аппараты ТЭС при работе на мазутах / Под ред. А. Г. Лаптева. – М.: Теплотехник, 2012. – 181 с.
3. Гуреев А. А., Абызгильдин А. Ю., Капустин В. М., Зацепин В. В. Разделение водонефтяных эмульсий: учеб. пособие. – М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2002. – 95 с.
4. Карпенко Ф. В., Гуреев А. А. Битумные эмульсии. Основы физико-химической технологии производства и применения. – М.: 1998. – 194 с.
5. Кругляков П. М., Ексерова Д. Р. Пена и пенные пленки. – М.: Химия, 1990. – 432 с.
6. Петров Н. А., Юрьев В. М., Хисаева А. И. Синтез анионных и катионных ПАВ для применения в нефтяной промышленности. – Уфа: УГНТУ, 2008. – 54 с.
7. Баринов Е. Н. Основы теории и технологии применения асфальтобетонов на вспененных битумах. – Л.: ЛГУ, 1990. – 175.
8. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия, 1975. – 264 с.

9. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
10. Иноземцев А. А. Битумно-минеральные материалы. – Л.: Стройиздат, 1972. – 152 с.
11. Капустин В. М., Тонконогов Б. П., Фукс И. Г. Технология переработки нефти: в 4-х ч. – М.: Химия, 2014. – Ч. 3: Производство нефтяных смазочных материалов. – 328 с.
12. Баранова М. П., Кулагин В. А. Физико-химические основы получения топливных водоугольных суспензий. – Красноярск: ИПК СФУ, 2011. – 160 с.
13. Воробьев А. Е., Малюков В. П. Газовые гидраты. Технологии воздействия на нетрадиционные углеводороды: учеб. пособие. – М.: РУДН, 2009. – 289 с.
14. Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти: в 4-х ч. – М.: Химия, 2015. – Ч. 2: Физико-химические процессы. – 400 с.
15. Ивановский В. И. Технический углерод. Процессы и аппараты. – Омск: Типография БЛАНКОМ, 2019. – 256 с.

Дополнительная

16. Борисов Б. И. Изоляционные работы при строительстве магистральных трубопроводов. – М.: Недра, 1990. – 223 с.
17. Дияров Н. И., Батуева И. Ю., Садыков А. Н., Солодова Н. Л. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
18. Ещенко Л. С. Катализаторы и адсорбенты: учеб. пособие. – Минск: БГТУ, 2009. – 212 с.
19. Николюкин Н. Б., Першин В. Ф., Ткачев А. Г. Использование гранулирования для формирования требуемой структуры катализатора синтеза углеродных наноматериалов // Вестник ТГТУ. – 2008. – Т. 14, № 2. – С. 342–345.
20. Алехина М. Б. Промышленные адсорбенты: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 116 с.
21. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Нефтяные сорбенты. – М.; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 268 с.
22. Хуснутдинов И. Ш., Заббаров Р. Р., Ханова А. Г. и др. Технологии переработки высокоустойчивых водо-углеводородных эмульсий. – Казань: КНИТУ, 2012. – 180 с.
23. Мурко В. И., Федяев В. И., Хямяляйнен В. А. Физико-технические основы водоугольного топлива. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2009. – 195 с.
24. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности. Основы энвайронменталистики: учеб.

для студентов технических и технологических специальностей. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.

25. РД 39-1-1221-84 Инструкция по технологии ограничения притока вод и интенсификации добычи нефти многокомпонентной пеной на основе силиката натрия и хлористого кальция. – М.: М-во нефт. пром., 1985. – 21 с.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Адгезия (от лат. *adhaesio* – прилипание) – сцепление поверхностей разнородных твёрдых и/или жидких тел. Адгезия обусловлена межмолекулярными взаимодействиями в поверхностном слое и характеризуется удельной работой, необходимой для разделения поверхностей.

Адсорбция (от лат. *ad* – на и *sorbeo* – поглощаю) – самопроизвольное изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме фазы. Более плотную фазу принято называть адсорбентом, вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, – адсорбтивом, уже адсорбированное вещество – адсорбатом. Процесс, обратный адсорбции, называется десорбцией. Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела между двумя фазами, например «жидкость – газ» или «твёрдое тело – жидкость».

Активное состояние НДС – это такое состояние дисперсной системы, при котором путем различных внешних воздействий достигается оптимальное соотношение между шириной адсорбционно-сольватной оболочки и радиусом ядра ССЕ, благоприятное для проведения того или иного технологического процесса. Процессы сольвентной депарафинизации масел, ректификации нефтяных фракций, разрушения нефтяных эмульсий и пр., желателно проводить в первом экстремальном состоянии, когда ширина адсорбционно-сольватной оболочки минимальна, а радиус ядра максимален. Второе экстремальное состояние размеров ССЕ, когда ширина адсорбционно-сольватной оболочки максимальна, а радиус ядра минимален, желателно в тех процессах, где необходима высокая агрегативная или седиментационная устойчивость системы, например, в процессах висбрекинга и термокрекинга, получения воднотопливных или битумных эмульсий, при получении компаундированных битумов и пр.

Алициклические соединения (алифатические карбоциклические соединения) – органические соединения, молекулы которых содержат насыщенные или ненасыщенные неароматические циклы, состоящие из атомов углерода.

Алканы (парафины, также насыщенные или предельные углеводороды) – *ациклические углеводороды* линейного или разветвлённого строения, содержащие только простые (одинарные) связи и образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} .

Анизотропия (от греч. *ánisos* – неравный и *trópos* – направление) – зависимость физических свойств вещества (механических, тепловых, электрических, магнитных, оптических) от направления (в противоположность изотропии – независимости свойств от направления).

Арены (ароматические углеводороды) – это непредельные (ненасыщенные) циклические углеводороды, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные ядра) с замкнутой системой сопряженных связей.

Ассоциат – структурное образование в системе из однородных молекул.

Ассоциация – формирование структурных образований в системе из однородных молекул при их взаимодействии. Характеризует взаимодействие однородных молекул системы.

Аутогезия – частный случай адгезии, обозначает сцепление одинаковых по составу и строению частиц. В результате адгезии частицы порошка прилипают к поверхности, а под действием аутогезии – друг к другу.

Вязкопластичные жидкости – неньютоновские *жидкости*, имеющие предел текучести, содержащие в своем составе высокомолекулярные соединения и характеризующиеся уменьшением вязкости с возрастанием скорости сдвига. К их числу, например, относятся гелеобразные парафинистые нефти, битумные материалы. **Псевдопластичные жидкости** также являются неньютоновскими жидкостями, но они не имеют предела текучести: например, нефти и нефтяные битумы в жидком состоянии. **Псевдопластичность** – свойство, при котором вязкость жидкости уменьшается при увеличении напряжений сдвига.

Гели (от лат. *gelo* – застываю) – дисперсные системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой, обладающие некоторыми свойствами твердых тел: способностью сохранять форму, прочностью, упругостью, пластичностью. Эти свойства гелей обусловлены существованием у них структурной сетки (каркаса), образованной частицами дисперсной фазы, которые связаны между собой молекулярными силами различной природы.

Гетерогенная система – двух- или многофазная система, включающая соответственно две или несколько подсистем с различными свойствами.

Гомогенная система – однофазная система, в пределах которой в любой ее точке параметры, например температура, давление, теплоемкость и т. п., имеют неизменное значение, либо непрерывно изменяются в каждой последующей точке.

Дилатансия (от лат. *dilate* – расширять), изменение объема материала при сдвиговой деформации. Для большинства высококонцентрированных дисперсных систем наблюдается увеличение объема системы. Примерами таких систем могут служить песчаные грунты, концентрированные водные дисперсии глинозема, минеральных вяжущих, бетонных смесей, глин, крахмала, диоксида титана, латекса. У ряда дисперсных систем (например, битумов с минеральным наполнителем) обнаружена дилатансия при наложении

вибрации в процессе непрерывного сдвигового деформирования. Это явление получило название вибродилатансии.

Диспергирование (от лат. *dispergo* – рассеиваю, рассыпаю), тонкое измельчение твёрдых тел и жидкостей в окружающей среде, приводящее к образованию дисперсных систем; порошков, суспензий, эмульсий. В промышленности диспергирование твёрдых тел производят с помощью мельниц различной конструкции (шаровых, вибрационных, коллоидных, струйных и др.), звуковых и ультразвуковых вибраторов. При диспергировании жидкостей применяют также турбулентное (вихревое) перемешивание, различного рода гомогенизаторы – аппараты для получения однородных эмульсий.

Дисперсная система – образование из двух или большего числа фаз (тел) с сильно развитой поверхностью раздела между ними. В дисперсной системе, по крайней мере, одна из фаз – дисперсная фаза, распределена в виде мелких частиц (кристаллов, нитей, плёнок или пластинок, капель, пузырьков) в другой сплошной фазе – дисперсионной среде.

Дисперсионная среда – это непрерывная фаза (тело), в объёме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде мелких твёрдых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа. Дисперсионная среда может быть твёрдой, жидкой или газообразной; в совокупности с дисперсной фазой она образует дисперсные системы.

Дисперсная фаза – внутренняя, раздробленная фаза дисперсной системы.

Дисперсность (от лат. *dispersus* – рассеянный, рассыпанный), характеристика размеров частиц в дисперсных системах. Дисперсность обратно пропорциональна среднему диаметру частиц и определяется удельной поверхностью, т. е. отношением общей поверхности частиц к единице объёма (или иногда массы) дисперсной фазы.

Диссипативные структуры – самопроизвольно образующиеся в гомогенных системах упорядоченные структуры за счет «диссипации» или рассеивания энергии.

Золи (от нем. *sol* – коллоидный раствор) – предельно высокодисперсные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой. Золи по традиции иногда называются коллоидными растворами. Частицы дисперсной фазы золя (мицеллы) независимо одна от другой участвуют в интенсивном броуновском движении и поэтому не оседают под действием силы тяжести. Золи с водной дисперсионной средой называются гидрозолями, а с органической – органозолями.

Изотропия – независимость физических свойств тела от выбранного в нем направления. Изотропия связана с отсутствием упорядоченного

внутреннего строения сред и присуща газам, жидкостям (кроме жидких кристаллов) и аморфным телам.

Капиллярная конденсация – процесс конденсации паров в порах твердого тела.

Кластер – это скопление близко расположенных, тесно связанных друг с другом частиц любой природы (атомов, молекул, ионов и иногда ультрадисперсных частиц), которые внутри системы сохраняют свою индивидуальность.

Коагуляция (от лат. *coagulatio* – свёртывание, сгущение), слипание частиц коллоидной системы при их столкновениях в процессе теплового (броуновского) движения, перемешивания или направленного перемещения во внешнем силовом поле. В результате коагуляции образуются агрегаты – более крупные (вторичные) частицы, состоящие из скопления более мелких (первичных). Первичные частицы в таких скоплениях соединены силами межмолекулярного взаимодействия непосредственно или через прослойку окружающей (дисперсионной) среды. Коагуляция сопровождается прогрессирующим укрупнением частиц (увеличением размера и массы агрегатов) и уменьшением их числа в объёме дисперсионной среды – жидкости или газа.

Коалесценция (от лат. *coalesce* – срастаюсь, соединяюсь), слияние капель или пузырей при соприкосновении внутри подвижной среды (жидкости, газа) или на поверхности какого-либо тела. Коалесценция сопровождается укрупнением капель (пузырей) и обусловлена действием сил межмолекулярного притяжения. Это самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергии системы. Эмульсии и пены в результате коалесценции могут перестать существовать как дисперсные системы и полностью разделиться на две макрофазы: жидкость – жидкость или жидкость – газ. Особый случай коалесценции – автогезия (самослипание), при которой в результате медленной диффузии макромолекул исчезает поверхность раздела между слипшимися частицами или соединёнными кусками пластичного полимера.

Лиофильность и лиофобность (от греч. *lyo* – растворяю, *philéo* – люблю и *phóbos* – страх), характеристики способности веществ или образуемых ими тел к межмолекулярному взаимодействию с жидкостями. Интенсивное взаимодействие, т. е. достаточно сильное взаимное притяжение молекул вещества (тела) и контактирующей с ним жидкости, характеризует лиофильность; слабое взаимодействие – лиофобность. В наиболее практически важном случае взаимодействия вещества с водой лиофильность и лиофобность называется гидрофильностью и гидрофобностью, а в случае масел и жиров – олеофильностью (липофильностью) и олеофобностью.

Межмолекулярное взаимодействие (ММВ) – взаимодействие между молекулами с насыщенными химическими связями.

Межфазный слой – проявляется в гетерогенных системах и представляет собой слой однородного или неоднородного вещества в газообразном, жидком или твердом состоянии, отделяющий одну фазу от другой.

Метаустойчивое, или неравновесное, состояние системы – неустойчивое существование системы, когда ничтожно малое изменение условий существования, в частности при различных воздействиях на систему, приводит к резкому изменению параметров состояния и инфраструктуры системы.

Механическая прочность – способность дисперсной структуры сопротивляться разрушению (нарушению сплошности структуры, разделению её на части), происходящему в результате механического напряжения (сжатие, изгиб, растяжение).

Мицелла – локальное образование, имеющее ярко выраженные ядро и сольватный слой с определенными качественными характеристиками (Б. П. Туманян). Согласно З. И. Сюняеву, адсорбционно-сольватный слой в мицеллах может состоять только из неполярной углеводородной части дифильных естественных ПАВ нефтяного происхождения. Чёткого различия между понятиями «мицелла» и ССЕ в НДС нет. Главная отличительная особенность мицелл от ССЕ заключается в том, что сольватный слой у мицелл может состоять только из молекул ПАВ, а у ССЕ из любых компонентов нефтяной системы. **В коллоидной химии мицелла** – это отдельная частица дисперсной фазы высокодисперсной коллоидной системы с жидкой дисперсионной средой. Мицелла состоит из ядра кристаллической или аморфной структуры и поверхностного слоя, включающего молекулы окружающей жидкости. Сферические мицеллы называются мицеллами Хартли (Гартли). Они бывают лиофильными и лиофобными. Мицелла лиофильного золя – это ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро. Мицелла лиофобного золя – это ассоциат дифильных молекул, лиофобные группы которых обращены к растворителю, а лиофильные группы соединяются друг с другом, образуя ядро. Мицеллы, принимающие цилиндрическую, дискообразную или палочкообразную форму, называются мицеллами Мак-Бена.

Молекулярные растворы – гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов (видов молекул). Каждый из компонентов раствора равномерно распределен в массе другого компонента.

Ньютоновская жидкость – вязкая жидкость, подчиняющаяся в своём течении закону вязкого трения Ньютона, то есть касательное напряжение

и градиент скорости в такой жидкости линейно зависимы. Коэффициент пропорциональности между этими величинами известен как вязкость. **Неньютоновской жидкостью** называют жидкость, при течении которой её вязкость зависит от градиента скорости сдвига. Неньютоновские жидкости также делятся на вязкопластичные и псевдопластичные жидкости (см. «Вязкопластичные жидкости»).

Парамагнитные материалы – молекулы парамагнитных материалов обладают постоянными магнитными моментами (диполями) в отсутствие приложенного поля. В диамагнитных материалах приложенное магнитное поле создает индуцированное магнитное поле.

Парафин (от лат. *parum* – мало и *affinis* – родственный) – воскоподобная смесь предельных углеводородов (алканов) преимущественно нормального строения состава от $C_{18}H_{38}$ до $C_{35}H_{72}$.

Пептизация – самопроизвольный распад агрегатов (комочков, хлопьев, сгустков), образованных скоплением слипшихся коллоидных частиц, на агрегаты меньших размеров или отдельные первичные частицы. При пептизации происходит «коллоидное растворение» осадка. Наиболее характерна пептизация при введении в дисперсионную среду пептизаторов – веществ, способствующих дезагрегированию, то есть разъединению слипшихся частиц.

Поверхностное натяжение – важнейшая термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз. Это мера некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое или избытка свободной энергии в поверхностном слое по сравнению со свободной энергией в объемах соприкасающихся фаз. Поверхностное натяжение на границе двух конденсированных фаз обычно называется **межфазным натяжением**.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества, способные накапливаться (сгущаться) на поверхности соприкосновения двух тел, называемой поверхностью раздела фаз, или межфазной поверхностью. На межфазной поверхности ПАВ образуют слой повышенной концентрации – адсорбционный слой. Типичными ПАВ являются органические соединения дифильного строения, т. е. содержащие в молекуле атомные группы, сильно различающиеся по интенсивности взаимодействия с окружающей средой.

Поверхностные явления – выражение особых свойств поверхностных слоев, т. е. тонких слоев вещества на границе соприкосновения тел (фаз).

Ползучесть – непрерывная деформация образца при постоянно приложенном напряжении.

Предел текучести – величина напряжения, достаточная для начала пластической деформации тела.

Релаксации время – среднее время, необходимое молекуле жидкости для перемещения под действием приложенной внешней нагрузки.

Реология (от греч. *rheos* – течение, поток и *logos* – слово, учение) – наука, формулирующая правила и законы обобщенного рассмотрения механического поведения твердо- и жидкообразных тел. В узком смысле термин «реология» иногда относят только к изучению течения вязких и пластичных тел. Объектами реологии являются самые разнообразные материалы: полимеры (расплавы, растворы, армированные и наполненные композиционные материалы, резины), дисперсные системы (пены, эмульсии, суспензии, порошки, пасты), нефтепродукты, грунты, строительные материалы и т. п.

Реопексия – возрастание вязкости (и напряжения сдвига) обусловлено структурированием дисперсной системы в процессе сдвигового деформирования с малой скоростью. Обнаруживается в водных суспензиях гипса, пятиоксида ванадия и др. Если скорость деформирования увеличивается, образовавшаяся структура может разрушиться и эффективная вязкость системы снижается по мере роста скорости деформирования.

Синергизм, синергетический эффект (греч. *synergos* – вместе действующий) – комбинированное воздействие двух или более факторов, характеризующееся тем, что их совместное действие значительно превышает эффект каждого компонента и их суммы.

Скейлинг – масштабное преобразование, позволяющее переместить точку зрения исследователя на одну иерархическую ступень выше и рассматривать объекты (частицы дисперсной фазы), сформированные на предыдущей стадии, в качестве отдельных частиц.

Скорость сдвига – производная по времени от усилия, вызванного напряжением сдвига, действующим на слой жидкости.

Сложная структурная единица (ССЕ) – это элемент дисперсной структуры нефтяных систем преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию при определенных неизменных условиях и построенный из компонентов нефтяной системы в соответствии со значением их потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Солюбилизация (от позднелатинского *solubilis* – растворимый) – коллоидное растворение, или самопроизвольное и обратимое проникание какого-либо низкомолекулярного вещества (солюбилизата), слабо растворимого в данной жидкой среде, внутрь находящихся в ней мицелл поверхностно-активного вещества или молекулярных клубков (глобул) высокомолекулярного соединения. Солюбилизация характерна для полукolloидных систем типа водных растворов мыл и синтетических моющих веществ.

Структурная вязкость – вязкость, связанная с возникновением структуры в жидкости и зависящая от градиента скорости течения. Структурная вязкость характерна для дисперсных систем (в т. ч. коллоидных растворов) и растворов полимеров. Возникновение структурной вязкости в перечисленных системах обусловлено тем, что при течении «структурированной» жидкости работа внешних сил затрачивается не только на преодоление истинной (ньютоновской) вязкости, но и на разрушение структуры, переориентацию молекул или частиц в потоке и т. п.

Тиксотропия – способность дисперсных систем восстанавливать исходную структуру, разрушенную механическим воздействием.

Температура начала кристаллизации (англ. *crystallization point*) – температура при которой при охлаждении топлива появляются первые кристаллы углеводородов. (ГОСТ 5066-2018 «Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания»).

Температура помутнения (англ. *cloud point*) – температура топлива, при которой происходит образование кристаллической структуры парафина, вызывая помутнение при охлаждении в установленных условиях.

Термопреципитация – осаждение частиц аэрозоля преимущественно на холодных поверхностях, когда вблизи присутствуют горячие тела. Термопреципитацией обусловлено оседание пыли на стенах и потолке вблизи радиаторов, ламп, горячих труб, печей и т. д.

Термофорез – самопроизвольное движение частиц в направлении снижения температуры. Оно обусловлено тем, что с «горячей» стороны на частицу налетают более быстрые молекулы газа и она смещается в «холодную» сторону.

Точка росы углеводородов (англ. *hydrocarbon dew point, HCDP*) – температура (при заданном давлении), при которой углеводородные компоненты смеси газов, начинают конденсироваться из газовой фазы.

Устойчивость (дисперсных систем) – способность дисперсных систем сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы во всем объеме в течение определенного времени. Различают два вида устойчивости дисперсных систем: кинетическую, или седиментационную, и термодинамическую, или агрегативную.

Фаза – однородная часть системы с тождественным химическим составом, одинаковыми физическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других частей межфазной поверхностью, при переходе через которую свойства изменяются скачкообразно. Система, состоящая из одной фазы, называется гомогенной. Гетерогенной называют систему, состоящую

из двух или более фаз. Дисперсной фазой может быть твёрдое тело (суспензии), жидкость (эмульсии), газ (пены или газовые эмульсии).

Флокуляция (от лат. *floculi* – клочья, хлопья), вид коагуляции, при которой мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в жидкой или газовой среде, образуют рыхлые хлопьевидные скопления, т. н. флокулы. Флокуляция в жидких дисперсных системах (золях, суспензиях, эмульсиях, латексах) происходит под влиянием специально добавляемых веществ – флокулянтов, а также при тепловых, механических, электрических и пр. воздействиях. Эффективные флокулянты – растворимые полимеры, особенно полиэлектролиты.

Флуктуации – локальное отклонение свойств системы от среднестатистического значения.

Фотофорез – передвижение частиц аэрозоля при одностороннем освещении, является частным случаем термофореза. Для непрозрачных частиц наблюдается положительный фотофорез, т. е. частицы движутся в направлении светового луча. Для прозрачных частиц имеет место отрицательный фотофорез, причем при увеличении размеров частиц он может переходить в положительный.

Фрактал (от лат. *fractus* – дробный, ломаный) – элемент общей структуры системы, трансляцией которого может быть создан каркас этой структуры. Фрактальные структуры – это объекты древовидной, коралловидной и других сложных форм, обладающие свойствами однородности и самоподобия, а также особенностью неплотно занимать окружающее их пространство.

Церезин – смесь предельных углеводородов с числом атомов углерода в молекуле от 36 до 55. Состоит в основном из слаборазветвлённых изоалканов, небольшого количества алканов нормального строения, нафтенов с длинной боковой цепью.

Циклоалканы (также нафтены, цикланы, или циклопарафины) – циклические насыщенные углеводороды, относятся к насыщенным карбоциклическим соединениям.

Экстреграмма – график зависимости размеров частиц дисперсной фазы, физико-химических или технологических свойств от интенсивности внешних воздействий. Согласно третьему положению теории регулируемых фазовых переходов З. И. Сюняева геометрические размеры ССЕ и, соответственно, физико-химические и технологические свойства НДС под совокупным влиянием внешних воздействий изменяются экстремально или полиэкстремально.

Учебное издание

ЕРМАК Александр Александрович
ФОНИН Михаил Федорович
ГРИШИН Павел Федорович

НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

*Допущено Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия
для магистрантов по специальности
«Производство и переработка углеводородов»*

Редактор *С. Е. Рясова*
Дизайн обложки: *отдел по связям с общественностью*

Подписано в печать 09.11.2023. Формат 60×841/16. Бумага офсетная.
Ризография. Усл. печ. л. 10,69. Уч.-изд. л. 11,59. Тираж 30 экз. Заказ 500.

Издатель и полиграфическое исполнение –
учреждение образования «Полоцкий государственный университет
имени Евфросинии Полоцкой».

Свидетельство о государственной регистрации
издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/305 от 22.04.2014, перерегистрация от 24.08.2022.

ЛП № 02330/278 от 27.05.2004.

Ул. Блохина, 29, 211440, г. Новополоцк.