

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

ЛЕКЦИЯ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

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

Классическими признаками дисперсных систем являются: агрегатное состояние фаз, дисперсность, концентрация дисперсной фазы и характер взаимодействия на границе раздела фаз. Рассмотрим нефтяные дисперсные системы 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 (табл. 1).

Табл. 1 – Классификация нефтяных дисперсных систем (НДС) по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Агрегатное состояние		Условное обозначение	Тип	Примеры
дисперсной фазы	дисперсионной среды			
Твердая 1	Твердая 2	$t_1 \setminus t_2$	твердые структуры	Нефтяной углерод 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, золи, гели	Крекинг остатки, смола пиролиза, мазут, гудрон
Жидкая 1	Жидкая 2	$ж_1 \setminus ж_2$	жидкие эмульсии	Система «масло-растворитель» вблизи критической тем-

Агрегатное состояние		Условное обозначение	Тип	Примеры
дисперсной фазы	дисперсионной среды			
				пературы растворения
Газообразная	Жидкая	г\ ж	газовые эмульсии, пены	Нефтяное сырье в процессе перегонки
Твердая	Газообразная	т\ г	аэрозоли	Измельченный технический углерод
Жидкая	Газообразная	ж\ г	аэрозоли	Туман, образованный каплями жидких углеводородов в газах
Газообразная	Газообразная	–	гомогенная система	природные, попутные, заводские газы

Следует отметить, что реальные НДС в большинстве случаев являются многофазными или полигетерогенными.

В основу классификации нефтяных дисперсных систем по агрегатному состоянию с позиций химического строения положено атомное отношение водород-углерод (Н/С). Типы нефтяных дисперсных систем согласно этой классификации представлены в табл.2.

Табл. 2 – Классификация нефтяных дисперсных систем по агрегатному состоянию

Отношение Н/С	Агрегатное состояние системы	Структурно-механические свойства	Примеры
4,0 – 2,5	Газы	–	–
2,5 – 1,6	Жидкости	–	–
1,6 – 1,2	Структурированные жидкости	Вязко-текучая система	Нефтяные остатки
1,2 – 0,7	Структурированные жидкости	Эластичная система	Битумы
менее 0,7	Твердые вещества	Хрупкая система	Нефтяной кокс

По дисперсности НДС можно разделить на высоко и грубодисперсные. К высокодисперсным относятся нефтяные системы, содержащие ча-

стицы с размерами от нескольких нанометров до долей микрона. Частицы грубодисперсных НДС имеют размеры от микрона и более. Одна из существующих классификаций НДС по дисперсности позволяет разделить их в зависимости от размера частиц на следующие три группы:

- ультрамикроретерогенные НДС с размером частиц в пределах от 1 до 100 нм;
- микрогетерогенные НДС с размерами частиц в пределах от 100 до 10000 нм;
- грубодисперсные НДС с размером частиц свыше 10000 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.

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

$$\sigma_m \approx \frac{k \cdot R \cdot T}{N_A \cdot r^2} \quad (1)$$

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. В работах З.И. Сюняева для её обозначения применяется термин «сложная структурная единица», строение и закономерности формирования которой будут

рассмотрены позже. Типичным примером лиофобной НДС являются эмульсия «нефть – вода».

Для лиофильных НДС характерны малые значения межфазной поверхностной энергии, не превышающие граничное значение, определяемое 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 различных высокомолекулярных соединений в нефти и нефтепродуктах.

Рассмотрение НДС с точки зрения коллоидно-химических представлений о нефти и нефтепродуктах позволяет их подразделять на наполненные и неаполненные, а также классифицировать в зависимости от соотношения поверхностной и объемной активности фаз.

К ненаполненным системам относят неассоциированные ньютоновские жидкости, подчиняющиеся известным законам для истинных растворов. К растворам, близким по своим свойствам к идеальным, можно отнести раствор «бензол – толуол», а также легкокипящие фракции нефти. Утяжеление фракции и, таким образом, появление в ней высококипящих углеводородов и соединений нефти более сложного состава не позволяют перевести систему в истинно молекулярный раствор. Поэтому для подобных нефтяных систем целесообразно применять понятие «условно-молекулярный раствор».

К наполненным системам относят три вида неньютоновских нефтяных жидкостей:

1 малоструктурированные системы, которым свойственно рождение и мгновенная гибель надмолекулярных образований. Такие системы термодинамически (агрегативно) устойчивы, а кинетически (седиментационно) неустойчивы;

2 концентрированные системы, являющиеся ассоциированными жидкостями, в которых возможны взаимодействия между существующими надмолекулярными образованиями, приводящие к укрупнению последних. Нефтяная дисперсная система в этом случае термодинамически и кинетически неустойчива. Молекулярные фрагменты и надмолекулярные структуры в малоконцентрированных и концентрированных системах находятся в виде образований, не связанных друг с другом. Поэтому, такие системы считаются несвязанными дисперсными системами, или золями;

3 структурированные системы, отличающиеся наличием связей между частицами дисперсной фазы. Эти системы относятся к связанным дисперсным системам, или гелям.

Наполненные системы различаются по активности. Надмолекулярные структуры нефтяных дисперсных систем характеризуются поверхностной и объемной активностью, обуславливающей определенные физико-механические свойства системы. С учетом необходимости направленного регулирования этих свойств нефтяных дисперсных систем предлагается их классифицировать в зависимости от поверхностной и объемной активности.

Под активностью дисперсной фазы нефтяной дисперсной системы понимается ее способность изменять степень дисперсности, воздействуя на структурно-механическую прочность системы.

В зависимости от соотношения поверхностной и объемной активности нефтяные дисперсные системы делятся на четыре типа:

- 1 Объемно-активные, поверхностно-неактивные;
- 2 Объемно-малоактивные, поверхностно-малоактивные;
- 3 Объемно-активные и поверхностно-активные;
- 4 Объемно-неактивные, поверхностно-активные.

К 1 типу относятся нефтяные дисперсные системы, содержащие надмолекулярные структуры, находящиеся в среде нерастворителя, имеющие максимальную структурно-механическую прочность и минимальную устойчивость, например, раствор асфальтенов в алканах. Введение в такую систему нерастворителя практически не изменит ее свойств. Добавление растворителя приведет к повышению поверхностной активности надмолекулярных структур и некоторому увеличению устойчивости системы к расслоению.

Ко 2 типу можно отнести системы, состоящие из надмолекулярных структур в среде плохого растворителя. Такие системы объемно и поверхностно активны, вследствие развитой поверхностной и некоторой объемной активности надмолекулярных структур. Нефтяные дисперсные системы этого класса изменяют свойства при любом колебании состава дисперсионной среды. К этому классу НДС можно отнести нефть и широкий спектр различных нефтепродуктов.

Системы 3 типа сходны с системами предыдущего типа, с той лишь разницей, что дисперсионная среда обладает большей растворяющей способностью, промежуточной между плохим и хорошим растворителем. Такая система резко реагирует на всякое изменение состава дисперсионной

среды, причем добавление растворителя приводит к повышению устойчивости системы. Типичным примером таких НДС являются нефтяные остатки крекингового происхождения.

К 4 типу относятся системы, состоящие из надмолекулярных структур в среде хорошего растворителя, например, растворы высокомолекулярных парафинов (гачей) в низших алканах, раствор асфальтенов в толуоле. Такие нефтяные дисперсные системы легко переходят в молекулярные (условно-молекулярные) растворы уже при небольшом увеличении растворяющей способности дисперсионной среды.

ЛЕКЦИЯ 2. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ

В настоящей лекции рассмотрены вопросы, касающиеся строения и свойств дисперсионной среды НДС. Необходимость отдельного рассмотрения вышеуказанных вопросов вызвано тем, что дисперсионная среда, хотя и является только одной из частей НДС, во многом предопределяет свойства системы в целом, а в ряде случаев является наиболее массовой её составной частью. Химический, групповой и фракционный составы дисперсионной среды существенно влияют на структурообразование в НДС. От свойств дисперсионной среды зависит ряд эксплуатационных характеристик нефтяных топлив, работоспособность масел и смазок в определенных интервалах температур, силовых и скоростных нагрузок, их окисляемость, коллоидная стабильность, защитные свойства, устойчивость к агрессивным средам. Низкотемпературные свойства масел и смазок (вязкость при отрицательных температурах, пусковой и установившийся крутящие моменты) зависят от вязкости дисперсионной среды, а испаряемость – от фракционного состава и температуры вспышки дисперсионной среды.

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

В общем случае дисперсионная среда НДС состоит из различных компонентов нефти. В зависимости от совокупности внешних параметров эти компоненты могут быть как в составе дисперсионной среды, так и дисперсной фазы НДС. Например, алканы в нефти и нефтепродуктах встречаются как в составе дисперсной фазы, так и составе дисперсионной среды.

Дисперсионная среда нефти и большинства нефтепродуктов, например, таких как топлива и масла, в условиях транспортировки, хранения, эксплуатации, а также в некоторых процессах переработки, например, в процессах деасфальтизации, очистки селективными растворителями, сольвентной депарафинизации, находится в жидком агрегатном состоянии. В связи с этим более подробно рассмотрим модели строения жидкостей.

Структура жидкостей – это способ распределения ее частиц в пространстве. По внутренней структуре жидкости занимают промежуточное положение между твердыми телами (упорядоченная структура) и газами

(бесструктурные вещества).

Ниже рассмотрены три основные теоретические модели строения жидкости:

1. Дырочная модель. Эта модель основывается на допущении существования в жидкости свободных полостей «дырок». Размеры полостей таковы, что молекула может внедряться в них. Молекула определенное время колеблется вблизи положения равновесия, затем она перескакивает в новое положение равновесия (из одной дырки в другую). В положении равновесия такие молекулы находятся в энергетическом отношении в потенциальных ямах и оделены от другого возможного положения равновесия энергетическим барьером. Если молекула обладает достаточной энергией, она может перескакивать из одного положения равновесия в другое. Этот переход рассматривается как последовательность двух актов: «испарения» из исходного в промежуточное состояние и «конденсация» из промежуточного в новое состояние.

Соотношение между временем пребывания в положение равновесия и дрейфа определяется энергией активации и температурой. С ростом температуры роль поступательного движения усиливается, а колебательного ослабевает. Жидкость по своей структуре приближается к газу. При низких температурах структура жидкостей более близка к твердым телам.

Тепловое движение молекул жидкости частично состоит из колебательных движений вблизи положения равновесия и поступательных движений из одного положения равновесия в другое в результате соударений с соседями. Результатом теплового движения молекул является их взаимное перемешивание.

2. Квазикристаллическая модель предполагает, что относительное расположение частиц в жидкости приближается к имеющемуся в кристалле, причем отступление от правильности систематически увеличивается с расстоянием по мере удаления от исходной молекулы. На большом расстоянии уже не наблюдается правильности в расположении молекул, т. е. в жидкости имеет место «ближний порядок» и отсутствует «дальний порядок».

Каждая молекула окружена соседними, которые располагаются вокруг нее почти так же, как и в кристалле того же вещества. Однако во втором слое появляются отклонения от упорядоченности, которые увеличиваются по мере отдаления от первоначально взятой молекулы. Иначе говоря, отступление от правильного расположения по мере удаления от данной молекулы систематически возрастает и на большом расстоянии становится

очень значительным. Этим строение жидкости отличается от строения кристаллов, которые характеризуются строгой повторяемостью одного и того же элемента структуры (иона, атома, группы атомов, молекул) во всех направлениях.

3. Микрористаллическая модель предполагает, что в жидкости существуют группы молекул – «микрористаллы», содержащие несколько десятков или сот молекул. Внутри каждого микрористалла сохраняется в точности порядок твердого тела. Эти группы молекул, или «кластеры», существуют непродолжительное время, затем распадаются и создаются вновь. Кроме того, они постоянно перемещаются так, что каждая молекула не принадлежит все время к одной и той же группе молекул или «кластеру». Собственно этим свойством объясняется текучесть жидкости. Наличие в жидкости пространственной упорядоченности молекул подтверждается многими факторами, в частности, экспериментами по рассеянию света и рентгеновского излучения, нейтронов и электронов.

Результаты рентгеновского анализа жидкостей можно объяснить, представив их структуру либо как скопления множества ультрамикроскопических значительно деформированных агрегатов, либо в виде непрерывной структурной сетки, в которой элементы структурного порядка ограничены ближайшими соседями.

Первое предположение означает, что огромное число мельчайших «кристаллических островков» разделено областями беспорядочного расположения частиц. Эти группы не имеют резких границ, плавно переходя в области неупорядоченного расположения частиц. Они перемещаются и не только непрерывно утрачивают одни частицы и пополняются другими, но могут разрушаться и создаваться вновь. Как в газе, они перемещаются по объему, как в кристаллах, колеблются около положения равновесия. Нагревание сокращает время «оседлой» жизни микрористаллов, охлаждение приводит к противоположному результату. Таким образом, представление о жидкости формируется на основании результатов синтеза представлений о газах и кристаллах – сочетания закономерного расположения молекул в небольших объемах с неупорядоченным распределением во всем объеме.

В определенных условиях в гомогенных жидких системах могут самопроизвольно образовываться упорядоченные структуры, носящие название «диссипативные структуры». Эти структуры являются результатом развития собственных внутренних неустойчивостей в системе. Процессы самоорганизации возможны при обмене энергией и массой с окружающей

средой, т. е. при поддержании состояния текущего равновесия, когда потери на диссипацию компенсируются извне. Типичными примерами **пространственных диссипативных структур** являются: переход ламинарного течения в турбулентное и переход диффузионного механизма передачи тепла в конвективный. Наиболее наглядным примером образования диссипативной структуры являются ячейки Бенара. В данном случае управляющим параметром процесса самоорганизации является градиент температуры. При малых значениях градиента температуры с жидкостью ничего не происходит, т. е. система находится в непосредственной близости от термодинамического равновесия. Подводимое тепло извне отводится посредством диффузии. При постоянном нагревании система все больше и больше становится термодинамически неустойчивой. Тепловой диффузии становится все труднее обеспечивать рассеяние подводимой энергии. Это происходит до тех пор, пока внезапно не откроется конвективный канал отвода энергии, и в точке неустойчивости не возникнет макроскопическое коллективное движение жидкости. Более нагретые участки жидкости, находящиеся ближе к источнику тепла, расширяются и, подчиняясь подъемной силе Архимеда, поднимаются вверх. Здесь они охлаждаются и вновь опускаются вниз. Подъемной силе противостоят сопротивление внутреннего трения и тепловая диффузия, которые стремятся выровнять температуру и плотность нагретого участка жидкости с температурой и плотностью окружающей среды. Таким образом, устанавливается процесс конвективного переноса тепла, обусловленный коллективным движением жидкости. Это коллективное движение производится за счет кинетической энергии – работы сил, вызывающих «всплывание» более теплых масс жидкости при наличии обратного градиента температуры, поддерживаемого односторонним нагревом.

В непосредственной близости от точки неустойчивости подводимое к системе тепло превращается в неупорядоченную энергию теплового возбуждения, т.е. в случайно возникающие и сразу же распадающиеся флуктуации, порожденные скоррелированными микро-движениями относительно небольших групп молекул жидкости, которые служат первым признаком перехода к конвективному движению. За точкой неустойчивости флуктуации, порождаемые источником порядка, отождествляемым с отклонением системы от термодинамического равновесия, не распадаются, а напротив, усиливаются. Образуется новая динамически упорядоченная структура, так называемые ячейки Бенара (рис.1).

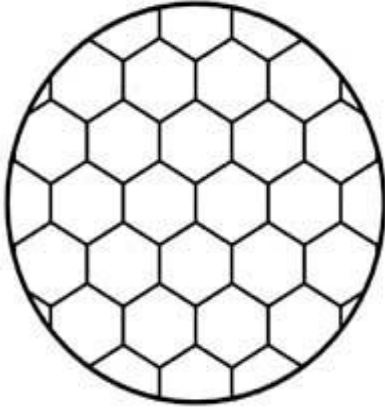


Рис. 1. Ячейки Бенара

Это новая структура возникает и существует за счет подводимой извне тепловой энергии, часть которой преобразуется в кинетическую энергию макроскопически упорядоченных струй жидкости. Образование таких струй нарушает непрерывную трансляционную симметрию, типичную для структуры однородной жидкости. Ячейки выстраиваются вдоль горизонтальной оси, причем жидкость в ячейках приходит последовательно во вращение то по, то против часовой стрелки. Устой-

чивое струйное течение жидкости поддерживается балансом потоков подводимого и рассеиваемого тепла, вследствие чего сохраняются температурный градиент и скорость течения, установившиеся в системе струй. Если отключить нагреватель, исчезнет источник тепловой энергии, а вместе с ним упорядоченное коллективное конвективное движение.

Тепловое движение молекул дисперсионной среды обуславливает такое её свойство, как «**диффузия**». Диффузия представляет собой самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентраций молекул под воздействием теплового хаотического движения. Интенсивность диффузии увеличивается с ростом температуры среды и с уменьшением её вязкости и размеров молекул. Обычно интенсивность процесса диффузии оценивается по коэффициенту диффузии (D), который измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta \cdot l_m} \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, Дж/К;

η – динамическая вязкость дисперсионной среды, Па · с;

l_m – линейный размер молекул, м;

T – температура, К.

Диффузия возникает не только при наличии градиента температуры (термодиффузия), но и под действием градиента концентрации, электрических полей (электродиффузия), градиента давления (бародиффузия).

Тепловое движение молекул дисперсионной среды оказывает влияние на мелкие частицы дисперсной фазы, находящейся в ней, поддерживая их во взвешенном состоянии. Видимые только под микроскопом взвешен-

ные частицы движутся независимо друг от друга и описывают сложные зигзагообразные траектории. Такое движение частиц называется «броуновским». Броуновское движение – это беспорядочное движение малых (размерами в нескольких *мкм* и менее) частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием толчков со стороны молекул окружающей среды. Броуновское движение не ослабевает со временем и не зависит от химических свойств среды.

Объяснение броуновского движения было дано А. Эйнштейном и М. Смолуховским на основе молекулярно-кинетической теории. Согласно этой теории, молекулы жидкости или газа находятся в постоянном тепловом движении, причём импульсы различных молекул неодинаковы по величине и направлению. Если поверхность частицы, помещенной в такую среду, мала, как это имеет место для броуновской частицы, то удары, испытываемые частицей со стороны окружающих её молекул, не будут точно компенсироваться. Поэтому в результате «бомбардировки» молекулами броуновская частица приходит в беспорядочное движение, меняя величину и направление своей скорости примерно 10^{14} раз в секунду.

Одними из основных свойств дисперсионной среды являются **вязкость и текучесть**. Вязкость жидкостей проявляется при перемещении в потоке разных ее слоев друг относительно друга с различной скоростью. Основным закон вязкого течения установлен Ньютоном, согласно которого: сила внутреннего трения, проявляющаяся при перемещении одного слоя жидкости относительно другого, прямо пропорциональна градиенту относительной скорости этого перемещения и поверхности слоев. Текучесть – это величина обратная динамической вязкости.

$$F = -\eta \frac{dv}{dl} S \quad (3)$$

где F – тангенциальная сила, вызывающая сдвиг слоев относительно друг друга. Н;

S – площадь слоя, m^2 ;

η – динамическая вязкость, Па · с;

dv/dl – градиент скорости (скорость изменения скорости от слоя к слою), c^{-1} .

Знак минус показывает, что сила направлена навстречу слою, движущемуся с большей скоростью.

Динамический коэффициент вязкости жидкости необходим при расчете процессов, связанных с транспортированием жидкости, теплообменом, фильтрацией, седиментацией и пр. Вязкость жидкости уменьшается с

увеличением температуры и за малым исключением, возрастает с повышением давления.

Торп и Роджер установили, что зависимость вязкости жидкости от температуры можно представить в виде эмпирического уравнения:

$$\eta_t = \frac{C}{1 + A \cdot t + B \cdot t^2} \quad (4)$$

где η_t – динамический коэффициент вязкости жидкости при температуре t °С, Па · с;

A, B, C – постоянные, характерные для данной жидкости.

Зависимость между температурой нефтепродукта и его вязкостью описывается формулой Вальтера:

$$\lg \lg(\nu_T + 0,8) = A - B \lg T \quad (5)$$

где ν_T – кинематическая вязкость, мм²/с;

T – температура, К;

A и B – константы, которые определяются, по известным значениям вязкости при двух различных температурах.

Кинематическая вязкость равна отношению динамической вязкости к плотности жидкости при заданной температуре.

Влияние давления на вязкость тем больше, чем сложнее строение молекул. Ориентировочно можно принять, что повышение давления на 33 МПа вызывает такое увеличение вязкости жидкости, как при понижении температуры на 1 К. В области давлений до 4 МПа влияние давления на вязкость жидкости не улавливается. Однако при больших удельных нагрузках и давлениях, возникающих в узлах трения, вязкость масла и смазок может существенно увеличиться, что скажется на их смазывающих свойствах.

При высоком давлении вязкость может возрасти настолько, что масло потеряет свойства жидкости и превратится в квазипластичное тело. При снятии нагрузки первоначальная вязкость восстанавливается. Вязкость масел при всех температурах с увеличением давления растет неодинаково и тем значительнее, чем выше давление и ниже температура. Зависимость вязкости масел от давления выражается уравнением:

$$\eta_p = \eta_0 \cdot \exp(\alpha_t \cdot p / 10^5) \quad (6)$$

где η_p и η_0 – динамическая вязкость при давлении p и атмосферном давлении, Па · с;

α_t – коэффициент, зависящий от температуры, Па⁻¹, для нефтяных масел $\alpha_{20^\circ\text{C}} = 0,0024$, $\alpha_{50^\circ\text{C}} = 0,00205$, $\alpha_{100^\circ\text{C}} = 0,00147$;

p – давление, Па.

Такие свойства твердых тел, как упругость и хрупкость, начинают проявляться у жидкостей при больших скоростях сдвига. Скорость сдвига – это производная по времени от усилия, вызванного напряжением сдвига, действующим на слой жидкости. Например, обычная вода, если по ней быстро ударить с большой силой, не успеет отреагировать на воздействие, и будет сопротивляться ему, как твёрдое тело. Если по вытекающей из трубки струе вязкой жидкости сильно ударить палкой, струя поведёт себя как хрупкое тело и разобьётся на осколки с острыми краями (это можно зафиксировать с помощью скоростной кинокамеры или фотоаппарата с малым временем выдержки). Это явление объясняется соотношением между временем воздействия на вещество и временем, которое требуется молекулам, чтобы отреагировать на внешнее воздействие. Среднее время, необходимое молекуле жидкости для перемещения под внешней нагрузкой, называется **временем релаксации**. Когда время воздействия значительно меньше времени релаксации и частицы не успевают должным образом перестроиться, «поддаваясь» внешней силе, происходит разрыв связей между молекулами (или даже разрыв самих молекул). Время релаксации может изменяться в очень широких пределах – от тысячных долей секунды до многих веков и даже тысячелетий.

Исследование механических свойств твердых тел и жидкостей показывает, что существует общность законов, описывающих механическое поведение тел различной природы. Науку, формулирующую правила и законы обобщенного рассмотрения механического поведения твердо- и жидкообразных тел, называют **реологией** (от греч. ρεωσ – течение, λογος – учение) или учением о течении сред, являющимся теоретической основой ФХМДС.

ЛЕКЦИЯ 3. СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ. ОСНОВЫ РЕОЛОГИИ

Основным методом реологии является рассмотрение механических свойств на определенных идеализированных моделях, поведение которых описывается небольшим числом параметров. Обычно ограничиваются простым напряженным состоянием чистого однородного сдвига и малыми скоростями деформации, такие условия проведения исследований называются «квазистационарными».

Выделим в рассматриваемом физическом теле кубик с единичным ребром. Пусть к противоположным сторонам этого кубика приложена касательная сила F , которая создает численно равное ей напряжение сдвига τ (рис. 2).

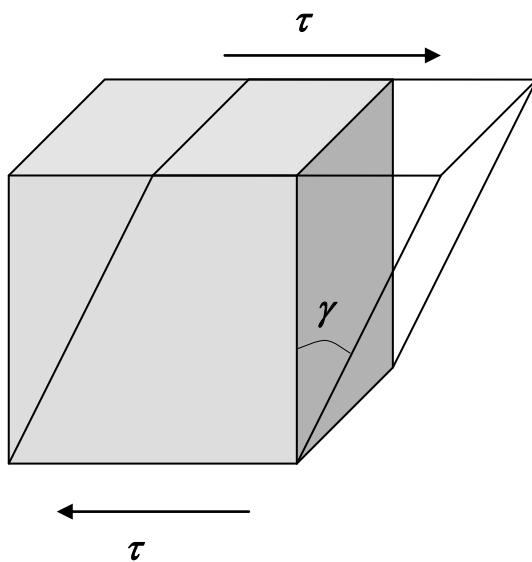


Рис. 2. Иллюстрация возникновения деформации γ под действием напряжения сдвига τ

Под действием напряжения сдвига происходит деформация кубика, т. е. смещение его верхней грани по отношению к нижней на величину γ . Это смещение численно равно тангенсу угла отклонения боковой грани, т.е. *относительной деформации сдвига* γ .

Связь между величинами напряжения τ , деформации γ и их изменениями во времени есть выражение механического поведения, составляющего предмет реологии. Рассмотрим способы описания трех простейших моделей механического поведения тел: упругое, вязкое и

пластическое.

1. **Упругое поведение** характеризуется прямой пропорциональностью напряжений и деформаций и описывается *законом Гука*:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (7)$$

где G – модуль сдвига, Па;

τ – напряжение сдвига, Па.

Графически закону Гука отвечает прямая линия, проходящая через

начало координат, котангенс угла наклона которой относительно оси абсцисс равен модулю G .

Характерной особенностью идеализированного упругого поведения является его полная механическая и термодинамическая обратимость, т.е. при снятии нагрузки сразу происходит восстановление первоначальной формы тела, и не наблюдается никакой диссипации (рассеяния) энергии в процессах нагружения и разгружения тела. Энергия, запасаемая единицей объема упруго деформируемого тела, определяется выражением:

$$W_{упр} = \frac{\tau^2}{2G} \quad (8)$$

Моделью упругого поведения служит пружина, жесткость которой, т.е. отношение силы к вызванному этой силой удлинению пружины $F/\Delta l$, эквивалентна модулю упругости данного тела.

Упругое поведение при сдвиге свойственно, прежде всего, твердым телам. Природа упругости заключается в обратимости малых деформаций межатомных (межмолекулярных) связей. При этом модуль упругости слабо зависит или практически не зависит от температуры. Модуль упругости зависит от характера взаимодействий в твердом теле и составляет, для молекулярных кристаллов $\sim 10^9$ Па, для металлов и ковалентных кристаллов $\sim 10^{11}$ Па и более. Например, модуль упругости алмаза равен 880 ГПа, углеродных нанотрубок около 600 ГПа, стали – 200 ГПа, меди – 100 ГПа, алюминия – 70 ГПа, дерева – 10 ГПа и резины – 0,01 ГПа.

Вместе с тем упругость может иметь и совершенно иную, энтропийную природу. Так, под действием приложенного напряжения происходит ориентация макромолекул или частиц в суспензии, сопровождающееся уменьшением энтропии. В этом случае стремление тела к восстановлению первоначальной формы связано с тепловым движением, нарушающим такую ориентацию. При этом модуль упругости (энтропийной эластичности) мал и существенно зависит от температуры.

Модуль упругости выражают в Н/м^2 или Па, что эквивалентно Дж/м^3 . Это означает, что формально модуль упругости может рассматриваться как удвоенная упругая энергия, запасаемая единицей объема при единичной деформации (если бы была возможна такая стопроцентная деформация). Важно подчеркнуть, что при данном напряжении τ тело накапливает тем большую плотность упругой энергии, чем ниже его модуль G .

Реально упругая деформация твердых тел наблюдается лишь до некоторого предельного значения напряжения, выше которого происходит

разрушение (в случае хрупкого тела, для которого предел упругости отвечает его прочности) или обнаруживается остаточная деформация (проявляется пластичность).

Упругие деформации НДС, например, кокса, связаны с изменением расстояния между его атомами. Упругие свойства кокса после снятия нагрузки характеризует **коэффициент упругого расширения**, который определяется следующим образом. Определенное количество 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 минут. Затем давление полностью снимают и вновь замеряют высоту столбика кокса h_2 . Коэффициент упругого расширения рассчитывают в % по формуле:

$$K_{y.p} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} 100 \quad (9)$$

Коэффициент упругого расширения имеет и практическое приложение, например, этот показатель характеризует растрескиваемость углеродных электродов. При $K_{y.p}$ не более 7-8 % спрессованные изделия не растрескиваются. При больших значениях этого коэффициента происходит расслоение изделия с образованием трещин.

2. Вязкое поведение (вязкое течение) характеризуется пропорциональностью напряжений и скоростей деформаций, т. е. зависимостью между τ и скоростью сдвига D_γ , и описывается **законом Ньютона**:

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta D_\gamma \quad (10)$$

где η – динамическая вязкость, Па · с;

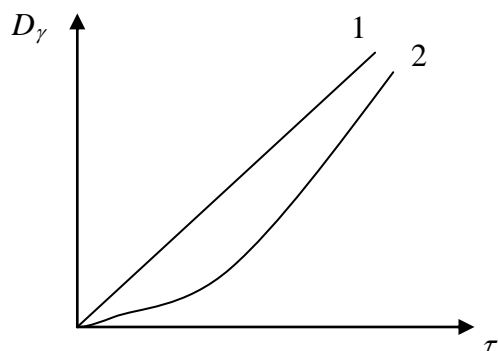
$D_\gamma = d\gamma/dt$ – скорость сдвига, как производная по времени от усилия, вызванного напряжением сдвига, действующим на слой жидкости, с⁻¹.

Напряжение сдвига τ также равно силе, приложенной к площади S , являющейся поверхностью раздела фаз между пластиной прибора, передающего усилие, и жидкостью, приводящей к течению в жидком слое.

$$\tau = \frac{F}{S} = \left[\frac{H}{\text{м}^2} \right] = \text{Па} \quad (11)$$

Если для жидкости выполняется закон Ньютона (при увеличении напряжения сдвига скорость сдвига увеличивается пропорционально и наоборот) – то такие жидкости называются **«ньютоновскими»**. Если увеличение напряжения сдвига вызывает непропорциональное увеличение

скорости сдвига (и наоборот), то такие жидкости называются «**НЕНЬЮТОНОВСКИМИ**».



- 1 – ньютоновская жидкость
- 2 – неньютоновская (псевдопластичная) жидкость

Рис. 3. Вязкое течение

Графически (рис. 3) вязкое течение жидкости в координатах $D_\gamma - \tau$, подчиняющейся закону Ньютона, можно представить в виде прямой линии, проходящей через начало координат. Котангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен вязкости η . Такое идеализированное вязкое поведение механически и термодинамически полностью необратимо, т.е. после прекращения воздействия напряжения

сдвига исходная форма тела не восстанавливается. Вязкое течение сопровождается диссипацией энергии – превращением всей совершенной работы в теплоту. Скорость диссипации энергии, т.е. мощность, рассеиваемая в единице объема тела, равна:

$$W_{\text{вяз}} = \tau \cdot D_\gamma = \eta \cdot D_\gamma^2 \quad (12)$$

Такая квадратичная зависимость рассеиваемой мощности от скорости характерна для вязкого трения. Моделью вязкого поведения тела может служить цилиндр, заполненный некоторой вязкой средой, с неплотно прилегающим к стенкам цилиндра поршнем. При этом предполагается, что отношение действующей силы к скорости перемещения поршня эквивалентно вязкости рассматриваемой жидкости.

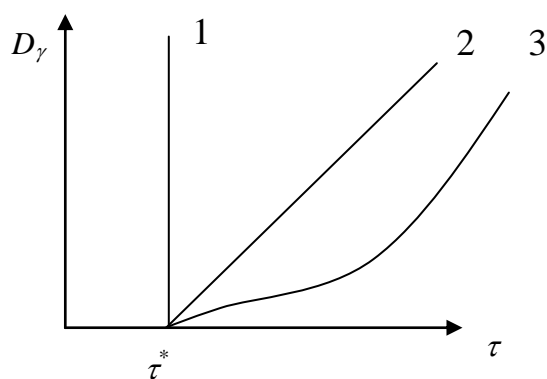
Природа вязкого течения связана с самодиффузией – переносом массы вследствие последовательных актов обмена местами между атомами (молекулами) в их тепловом движении. Приложенное напряжение снижает потенциальный барьер такого перемещения в одном направлении и повышает в противоположном. В итоге постепенно обнаруживается макроскопическая деформация.

Следует отметить, что закон Ньютона хорошо описывает вязкое поведение только идеальных жидкостей. В реальных же жидкостях, благодаря наличию межмолекулярных взаимодействий различной природы, трения частиц дисперсной фазы, пространственной ориентации макромолекул или частиц, наблюдается отклонение от закона Ньютона (кривая 2, рис.3). Изменение вязких свойств НДС, связанных с вышеперечисленными фак-

торами, будут рассмотрены позже. Однако, при очень низких и высоких скоростях сдвига реальные жидкости могут вести себя как ньютоновские. В первом случае это объясняется медленным вязкопластичным течением в системе с почти неразрушенной структурой – область «ползучести». При этом сдвиг осуществляется за счет флуктуационного процесса разрушения и последующего восстановления коагуляционных контактов. В связи с этим твердые тела также могут обнаруживать жидкоподобное поведение, например, в геологических процессах, причем вязкость может составлять $10^{15} — 10^{20}$ Па · с и более.

При очень высоких скоростях сдвига, система приближается к ньютоновской в результате полного разрушения надмолекулярных структур и разрыва межмолекулярных связей. Однако при этом должен сохраняться ламинарный режим течения жидкости.

3. Пластичность (пластическое течение) в отличие от двух предыдущих случаев представляет собой нелинейное поведение, т.е. для него отсутствует пропорциональность между воздействиями и деформациями. Для пластичных тел при напряжениях, меньших *предельного напряжения сдвига (предела текучести)* τ^* скорость деформации равна нулю ($D_\gamma = 0$). При достижении напряжения $\tau = \tau^*$ начинается пластическое течение (рис. 4).



1 – пластичные жидкости, после достижения предела текучести начинается пластическое течение, не требующее дальнейшего повышения напряжения;

2 – вязкопластичные жидкости, после достижения предела текучести при повышении напряжения ведут себя как ньютоновские жидкости;

3 – псевдопластичные жидкости, после достижения предела текучести при повышении напряжения ведут себя как неньютоновские жидкости.

Рис. 4. Кривые текучести пластическое течение.

Пластическое течение, как и вязкое, механически и термодинамически необратимо. Моделью пластического поведения материала (дисперсной системы) могут служить две поверхности, например, дощечки с коэффициентом трения f_{mp} , прижатые друг к другу с такой (нормальной) силой F_N , что касательная сила F_{mp} отвечает предельному напряжению сдвига

рассматриваемого материала. Такая зависимость характерна для сухого трения, т.е. отвечает закону трения Кулона:

$$F_{mp} = f_{mp} \cdot F_N \quad (13)$$

Природа пластичности – это совокупность процессов разрыва и перестройки межатомных связей, которые в кристаллических телах обычно протекают с участием своеобразных подвижных линейных дефектов (дислокаций). При определенных условиях (в том числе температурных) близкое к пластическому поведение обнаруживают различные молекулярные и ионные кристаллы (нафталин, $NaCl$ и др.). Пластичность характерна для многих моно- и поликристаллических металлов. При этом значения τ^* составляют ($10^5 \div 10^9$) Па. Вместе с тем пластичность типична для разнообразных дисперсных структур – порошков, паст, пластичных смазок. В этом случае механизм пластического течения заключается в совокупности актов разрушения и восстановления контактов между частицами дисперсной фазы. Пластичное тело, в отличие от жидкости, после снятия напряжения сохраняет приданную ему форму.

Примером материалов, содержащих нефтяные компоненты и обладающих пластичностью, являются пластичные смазки, интервал пластичности некоторых из них находится в пределах от минус 60 до плюс 120 °С. Однако, работоспособность пластичных смазок обеспечивается не только их пластичностью, но и другими свойствами, например, тиксотропией, которые будут рассмотрены позже.

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 минут.

Примечание: При прессовании пуансон передает давление на заготовку через пресс-шайбу; в этом случае пуансон часто называют пресс-штемпелем или шплинтоном.

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 $K_{рел}$ рассчитывается по формуле в %:

$$K_{rel} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} 100 \quad (14)$$

где P_1 – начальное давление на столбик кокса, МПа;

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

Чем выше коэффициенты релаксации кокса, тем лучше его качество (выше однородность и плотность) изготовленной из них электродной продукции. Коэффициент релаксации зависит от удельного давления, при котором проводится испытание. При давлении 20 МПа нефтяные коксы имеют коэффициент релаксации 4,5 – 10 %. Повышение давления до 100 МПа приводит к снижению коэффициента релаксации до 2,5 – 6 %.

Высокой пластичностью обладают нанокристаллические материалы, в том числе и углеродные. Особый интерес к нанокристаллическим материалам вызван тем фактом, что в них возможно сочетание высокой прочности с высокой пластичностью. Обычно пластическая деформация определяется дислокациями, т.е. линейными дефектами регулярной кристаллической решетки внутри каждого зерна. Прочность и пластичность обычно взаимоисключающие характеристики: чем выше прочность, тем меньше пластичность, и наоборот. Такова уж природа пластичности: чем труднее дислокациям образовываться и двигаться, тем прочнее любой кристаллический материал, но тем более он хрупок. Существует предположение, что механизм пластической деформации в нанокристаллических материалах может определяться иными механизмами. Возможно, доказательством такого предположения является получение специалистами The Johns Hopkins University (США) необычного нанокристаллического материала, в котором объединены высокая прочность с пластичностью. Это – наноструктурная медь, полученная методом очень холодной (ниже 77 К) прокатки с последующим нагревом до 450 К. В результате получена бимодальная структура, состоящая из микрочастиц, погруженных в матрицу, образованную наночастицами. Авторы считают, что в синтезированном материале наночастицы обеспечивают прочность, а включенные микрочастицы стабилизируют деформацию растяжения.

Таковы три простейших случая механического поведения и отвечающие им реологические модели. Комбинируя их, можно получить различные более сложные модели, описывающие реологические свойства самых разнообразных систем.

ЛЕКЦИЯ 4. КОМБИНАЦИИ ПРОСТЕЙШИХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Рассмотрим некоторые типичные комбинации простейших реологических моделей, рассмотренных в предыдущей лекции.

1. Модель Максвелла – последовательное соединение упругости и вязкости.

Последовательное соединение таких элементов приводит к тому, что на обе составные части модели действуют одинаковые силы (напряжения сдвига τ), а деформации упругого γ_G и вязкого γ_η элементов складываются. Соответственно суммируются и скорости деформации:

Характерным режимом, в котором проявляется специфика механического поведения такой модели, служит быстрое (мгновенное) деформирование, а затем сохранение деформации на этом уровне. В начальный момент времени деформация вязкого элемента равна нулю, так что вся деформация (и вся совершенная работа) оказывается сосредоточенной в упругом элементе. Следовательно, начальное напряжение равно $\tau_0 = G \cdot \gamma_0$. Под действием этого напряжения происходит деформирование вязкого элемента. Так как общая деформация постоянна, происходит уменьшение деформации упругого элемента, а, следовательно, спад напряжения.

Постепенный спад во времени напряжений (релаксация напряжений) характерен для рассматриваемой упруговязкой системы. При этом происходит диссипация в вязком элементе той энергии, которая первоначально была запасена в упругом элементе. В итоге поведение системы в данном режиме оказывается механически и термодинамически необратимым.

При времени воздействия, большем времени релаксации, такая система близка по свойствам к жидкости, тогда как при времени воздействия приложенного напряжения сдвига, значительно меньшем времени релаксации, система ведет себя как упругое твердое тело. В качестве примера можно назвать течение ледников, горных пород и асфальтобетонного покрытия.

2. Модель Кельвина – параллельное соединение упругости и вязкости.

В этом случае деформации обоих элементов одинаковы, а напряжения сдвига суммируются. Наиболее интересным режимом деформирования здесь является приложение постоянного напряжения сдвига. В отличие от модели Максвелла, вязкий элемент не позволяет немедленно реализоваться

деформации упругого элемента. В результате общая деформация лишь постепенно развивается во времени, и скорость ее описывается как:

$$D_\gamma = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau_\eta}{\eta} = \frac{\tau_0 - \tau_G}{\eta} = \frac{\tau_0 - G\gamma}{\eta} \quad (15)$$

Наблюдается постепенно замедляющееся нарастание деформации вплоть до предела, определяемого модулем упругости гукковского элемента. Такой процесс называется **упругим последствием**. Он обнаруживается в твердообразных системах с **эластичным** поведением. Эластичное поведение механически обратимо – снятие напряжения приводит за счет энергии, накопленной упругим элементом, к постепенному уменьшению деформации до нуля, т.е. к восстановлению исходной формы тела. Вместе с тем, в отличие от истинно упругого тела, процесс деформации эластичного тела термодинамически необратим – в этом случае происходит диссипация энергии на вязком элементе. Такой модели отвечает, например, затухание механических колебаний в резине или битумно-полимерных композициях.

3. Модель возникновения **внутренних напряжений**. Примером такой модели является параллельное сочетание упругого элемента и сухого трения. Если приложенное напряжение τ превышает предел текучести $\tau > \tau^*$, в теле возникает деформация $\gamma = (\tau - \tau^*)/G$, обуславливающая накопление энергии упругим элементом. Если же при этом $\tau < 2\tau^*$, то после снятия напряжений вследствие действия элемента сухого трения в теле остается «замороженное» напряжение, равное $(\tau - \tau^*)$ и противоположное по знаку исходному (очевидно, оно не может превышать по абсолютной величине τ^*).

4. **Модель Бингама** – параллельное соединение вязкого ньютоновского элемента и элемента сухого трения.

Эту модель широко применяют при описании различных дисперсных систем, например, суспензий и порошков. Поскольку элементы параллельны, их деформации одинаковы, а напряжения на них складываются. При этом на элементе сухого трения напряжение не может превышать предельного напряжения сдвига τ^* . Следовательно, скорость деформации, описываемая вязким элементом, должна быть пропорциональна разности действующего напряжения и предельного напряжения сдвига:

$$D_\gamma = \frac{\tau - \tau^*}{\eta_B} \quad (16)$$

где η_B – дифференциальная вязкость, $\eta_B = d\tau/D_\gamma$

Для описания реологического поведения реальных систем, особенно при широком варьировании условий (времени, напряжения), часто используют более сложные комбинации, включающие рассмотренные выше простейшие реологические модели. Так, система может характеризоваться не одним, а несколькими временами релаксации (или целым их спектром). При этом реологические модели усложняются, соответственно становится сложным и математическое описание таких моделей.

Одним из методов, облегчающих решение подобных задач, служит привлечение так называемых электромеханических аналогий, т.е. моделирование реологических свойств с помощью электрических цепей, основанное на формальной тождественности математического выражения законов прохождения электрического тока и законов деформирования твердых и жидких тел. Так, можно отождествить энергию накапливаемую пружиной, с энергией заряженного конденсатора, а диссипацию энергии вязким элементом, с тепловыделением на омическом сопротивлении. Это позволяет, например, описать и моделировать релаксацию механических напряжений в модели Максвелла спадом электрического напряжения при разряде конденсатора на сопротивление в цепочке с постоянной времени.

Вместе с тем, поведение реальных систем не всегда удается описать с помощью даже сложных моделей, элементы которых имеют постоянные, не меняющиеся в процессе деформации параметры G , η , τ^* . В этих случаях необходимо использовать модели с переменными параметрами, включающие, например, элементы нелинейной упругости, нелинейной вязкости, переменного предела текучести, т. е. упрочнения.

Рассмотренные выше модели механического поведения тел являются универсальными моделями, применимыми и для описания механического поведения НДС. Однако нефтяные системы обладают рядом специфических особенностей, связанных с тем, что под действием различных факторов, в них постоянно происходят различные превращения – физико-химические, структурные и пр. Разрушаются и образуются надмолекулярные структуры, протекают различные химические и биохимические реакции, что в ряде случаев приводит к образованию дисперсных систем со специфическими свойствами.

В связи с этим, далее следует рассмотреть виды структурных образований характерных для нефтяных систем, их строение, свойства, механизм возникновения и разрушения.

ЛЕКЦИЯ 5. ВИДЫ ЛОКАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ. СТРОЕНИЕ СЛОЖНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

Общими для всех дисперсных систем фундаментальными физико-химическими признаками являются гетерогенность, т. е. наличие поверхности раздела между фазами, и дисперсность (раздробленность).

Фазой называется 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. Дисперсной фазой может быть твёрдое тело (суспензия, ассоциаты частиц дисперсной фазы), жидкость (эмульсии), газ (пены или газовые эмульсии).

Процесс фазообразования можно расчленить на 3 стадии:

1 образование дозародышей (фазообразование не происходит, дозародыши термодинамически неустойчивы и легко распадаются).

2 формирование зародышей критических размеров (неустойчивое равновесие с исходной фазой).

3 самопроизвольный рост критических зародышей, который приводит к развитию фазообразования во всем объеме.

Всплывание или осаждение частиц дисперсной фазы приводит к изменению дисперсности НДС, появляется поверхность вплоть до полного разделения макрофаз. Граница (поверхность) отделяющая новую фазу от исходной называется межфазной поверхностью (слоем). Зародыши новой фазы, распределение в исходной фазе, являются структурными элементами НДС.

Рассмотрим фазообразование на примере перехода вещества из жидкой в газообразную фазу в процессе кипения жидкости (рис. 5).

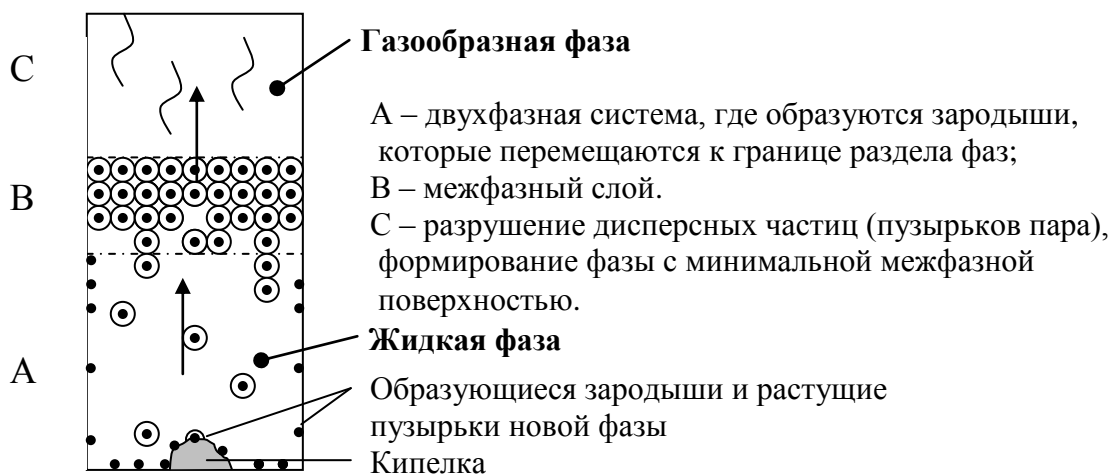


Рис. 5. Фазообразование в процессе кипения жидкости

В процессе фазообразования в нефтяных системах можно выделить 3 основные стадии, в ходе которых, исходный молекулярный раствор, при определенных условиях, через метастабильное состояние превращается в дисперсную систему (рис. 6).

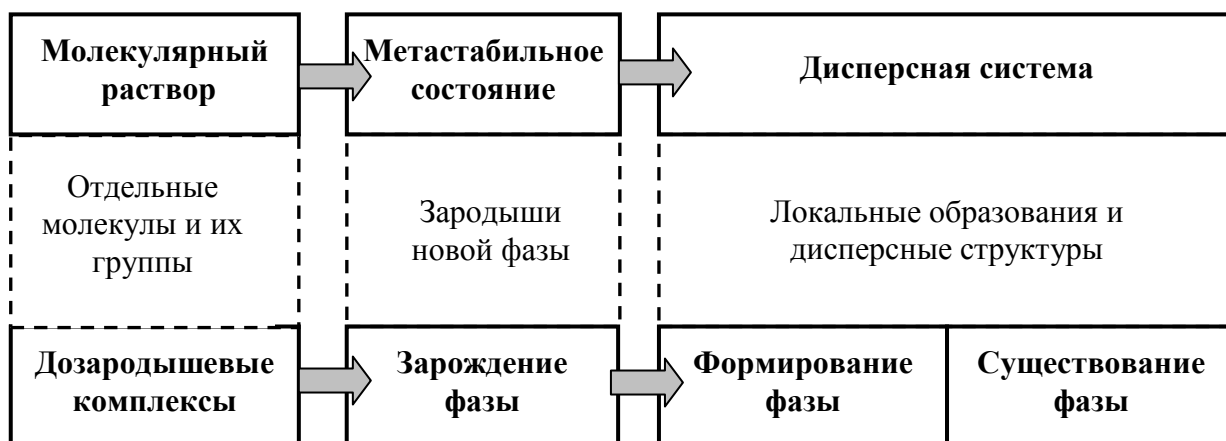


Рис. 6. Этапы фазообразования в нефтяных системах

Иерархия локальных образований, возникающих в нефтяных системах в процессе фазообразования, согласно классификации Б.П. Туманяна [6], приведена ниже.

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

2 уровень: **Зародыш** – надмолекулярное образование в любом агре-

гатном состоянии, способное к самостоятельному существованию и характеризующееся бесконечно малыми значениями поверхностной энергии и толщины 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 является эмульсии воды в нефти или нефть в воде.

Примечание: 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. Поверхностный слой мицеллы лиофобного золь образован адсорбированными молекулами или ионами стабилизирующего вещества. В случае лиофобных гидрозолей, стабилизированных электролитами, ядро мицеллы окружено двумя слоями противоположно заряженных ионов, называемыми двойным электрическим слоем. Число положительных и отрицательных зарядов в нём одинаково, и поэтому мицелла в целом электронейтральна. Непосредственно у поверхности ядра расположены ионы адсорбционного слоя. В него входят все ионы одного знака и часть ионов другого знака (противоионы). Остальные противоионы образуют диффузный слой; он окружает мицеллу в виде ионного «облака», плотность которого падает по мере удаления от ядра. Диффузный слой препятствует сближению и агрегированию (сцеплению) частиц в процессе броуновского движения

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 термолизе нефтяного сырья.

6 уровень: **Агрегативная комбинация** – локальное структурное об-

разование, 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.

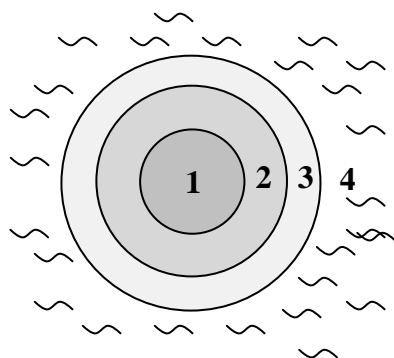
Согласно другой точки зрения, изложенной в работах З.И. Сюняева [5], все локальные образования (элементы дисперсной структуры) в нефтяных системах носят название «сложная структурная единица» или ССЕ.

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. Состав ССЕ и мицелл, которые могут при определенных условиях образовываться и существовать в НДС, приведен в табл. 3.

Табл. 3 – Состав ССЕ и мицелл некоторых нефтяных дисперсных систем (согласно классификации З.И. Сюняева)

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

Принципиальное строение ССЕ НДС приведено на рис. 7.

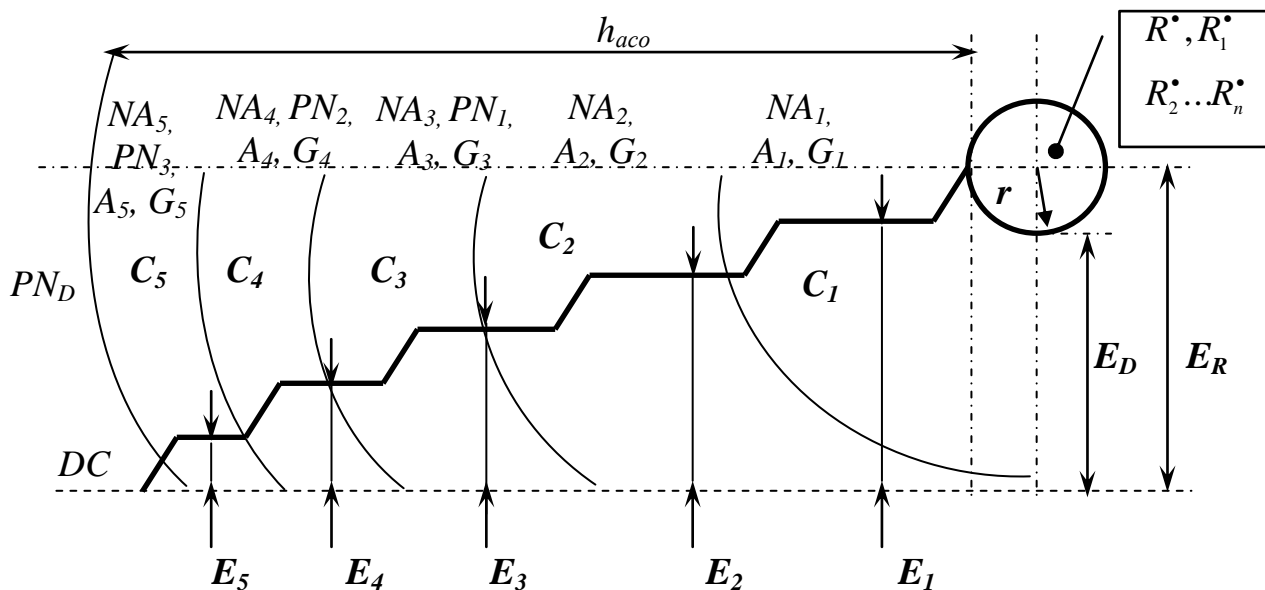


1. Ядро (жидкость, газ, твёрдое тело)
2. Сольватная оболочка
3. Переходная зона
4. Дисперсионная среда

Рис. 7. Принципиальное строение ССЕ НДС

Фундаментальные исследования, проведенные Ф. Унгером с использованием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), 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 гомолетические реакции, т.е. являются спин – поляризованными молекулами и потенциальным источником образования радикалов.

Модель ССЕ, образованной различными группами соединений, содержащихся в нефтяных остатках, представлена на рис. 8.



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

h_{aco} – ширина адсорбционно-сольватной оболочки, или межфазного слоя, состоящего из сольватных слоёв;

DC – дисперсионная среда;

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

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

r – радиус ядра;

E_D – потенциал парных взаимодействий между ядром и периферией ССЕ;

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

$A_1 \div A_5$ – ароматические углеводороды;

$G_1 \div G_5$ – гетероатомные соединения;

$NA_1 \div NA_5$ – нафтено-ароматические углеводороды;

$PN_1 \div PN_3$ – парафино-нафтеновые углеводороды с признаками спиновой поляризации;

PN_D – парафино-нафтеновые углеводороды дисперсионной среды без признаков спиновой поляризации.

Рис. 8. Ступенчатая диаграмма распределения потенциалов парных взаимодействий между молекулами в радиальном направлении от ядра к периферии. Качественная модель ССЕ.

ССЕ характеризуется геометрическими размерами: радиусом ядра (r), толщиной (шириной) адсорбционно-сольватного слоя (h_{aco}) и их соотношением h_{aco}/r .

В НДС ССЕ могут быть первичными, образовавшимися из зародыша и покрывшиеся адсорбционно-сольватным слоем в результате явления адсорбции, и вторичными – образовавшимися в результате слияния первичных ССЕ. Как правило, НДС полидисперсны.

Ядра некоторых ССЕ имеют очень сложное строение. Ядро ССЕ асфальтеносодержащей системы образовано асфальтенами, смолами, высокомолекулярными полициклическими углеводородами и окружено компонентами с постепенно снижающимся количеством колец. Установлено, что строение ядер ССЕ нефти и соответствующих остатков почти идентично. При температурах, близких к температуре кристаллизации, в нефтяных системах сосуществуют ССЕ смолисто-асфальтеновых веществ и высокомолекулярных алканов. Причем даже небольшое изменение температуры может привести к изменению как размеров ССЕ, так и их числа в единице объема.

ССЕ, образованная из молекул алканов, представляет собой ассоциат с 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 молекулярного к дисперсному состоянию и наоборот 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 дисперсной фазы 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 нескомпенсированной поверхностной энергии. Таким образом, на поверхности зародыша происходит концентрация определенных типов соединений, т.е. наблюдается процесс адсорбции. Устанавливающееся адсорбционно-десорбционное равновесие обуславливает

определенное количество и тип адсорбированных на поверхности зародыша соединений.

Адсорбционно-сольватным слоям в НДС присущи следующие закономерности:

1 толщина адсорбционно-сольватного слоя зависит от природы ядра, кривизны его поверхности и качества дисперсионной среды. Ширина адсорбционно-сольватного слоя растет в ряду газ – жидкость – твердое тело;

2 геометрически размеры адсорбционно-сольватного слоя можно регулировать путем изменения внешними воздействиями баланса сил в НДС;

3 изменение геометрических размеров адсорбционно-сольватного слоя влияет на его физико-химические свойства;

4 избирательный переход (в результате внешних воздействий) соединений из дисперсионной среды в адсорбционно-сольватный слой и наоборот, приводит к перераспределению углеводородов между фазами;

5 наличие и значение толщины адсорбционно-сольватных слоев вокруг ядер ССЕ влияет на температуру фазовых переходов в НДС.

В составе ССЕ различают более упорядоченную внутреннюю область (ядро) и сольватную оболочку, окружающую ядро и образованную из менее склонных к межмолекулярным взаимодействиям соединений. Переходная зона характеризует отсутствие четкой границы между сольватной оболочкой и дисперсионной средой, которые плавно переходят друг в друга.

В странах Европы и северной Америки значительное число специалистов придерживается взглядов Т.Ф. Йена на строение битумов и нефтяных остатков. В соответствии с ними битумы, как и нефть, являются коллоидными системами. На рис. 9 показаны основные этапы агрегации таких систем.

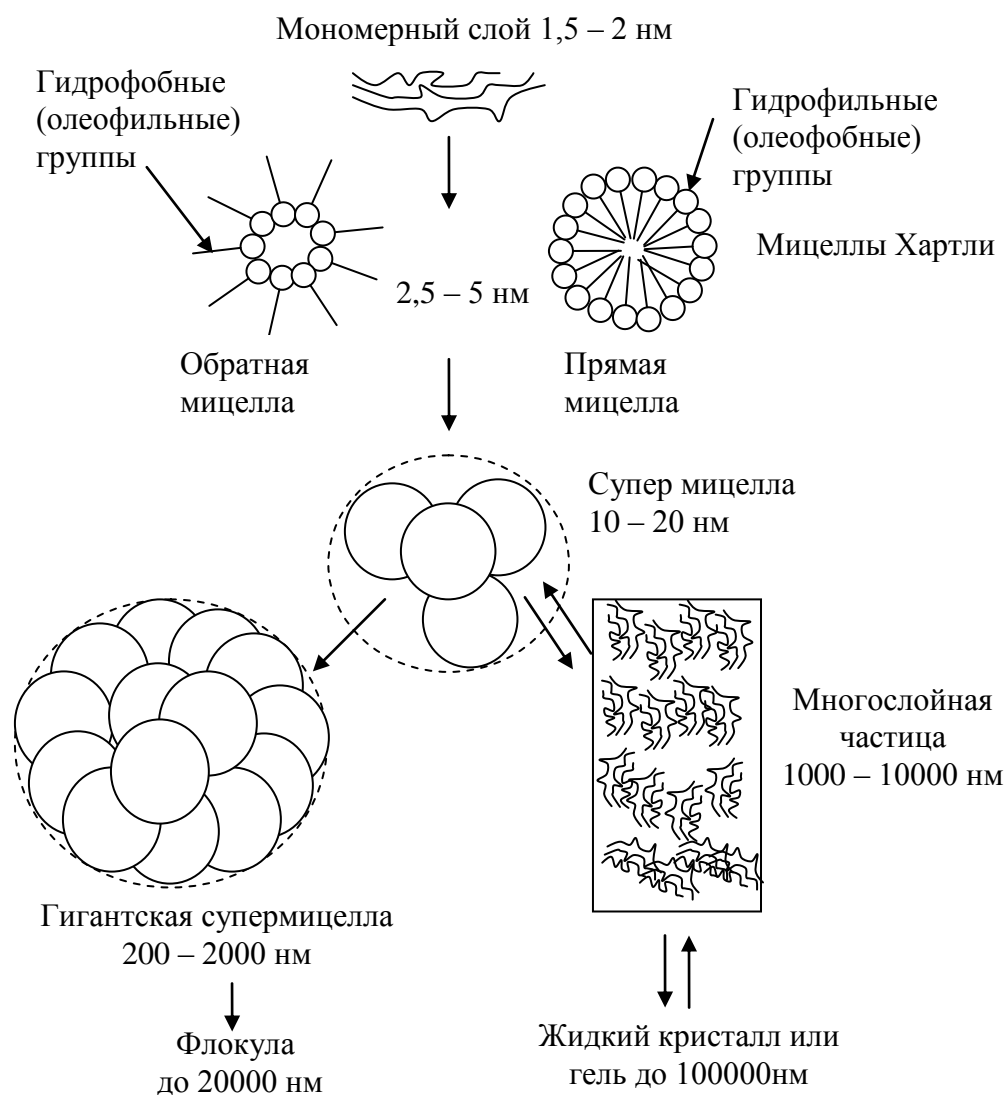


Рис. 9. Агрегация молекул асфальтенов по теории Йена

Согласно теории Йена основным элементом нефтяных систем являются ассоциированные молекулы асфальтенов. Вследствие высокой полярности и большого сродства, они адсорбируют на поверхности смолы, которые обеспечивают коллоидную стабильность системы. Асфальтеновая мицелла, по мнению 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 Хартли – сферические мицеллы. Агрегаты мицелл называются супермицеллами и гигантскими супермицеллами. Углеводородные компоненты могут быть блокированы внутри скопления мицелл и

представлять собой межмицеллярную среду. Введение в систему ПАВ может изменять расположение асфальтенов и тем самым усиливать или ослаблять их агрегацию и коллоидную стабильность системы в целом.

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 Йена, могут образовывать объёмные многослойные частицы, с последующим переходом их в состояние жидких кристаллов или гелей.

Одной из широко распространенных дисперсных систем, встречающихся в нефтепереработке, является пена. Строение ССЕ, ядром которой является пузырек газа или пара, и механизм образования двойного адсорбционного слоя при переходе пузырька из жидкой фазы в газообразную в процессе пенообразования схематически представлены на рис. 10.

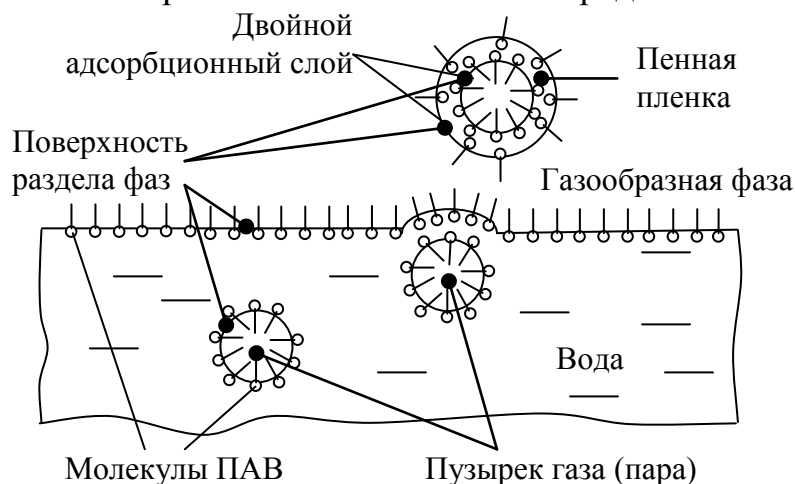


Рис. 10. Механизм перехода пузырька газа или пара из жидкой фазы в газообразную в процессе пенообразования. Механизм образования двойного адсорбционного слоя

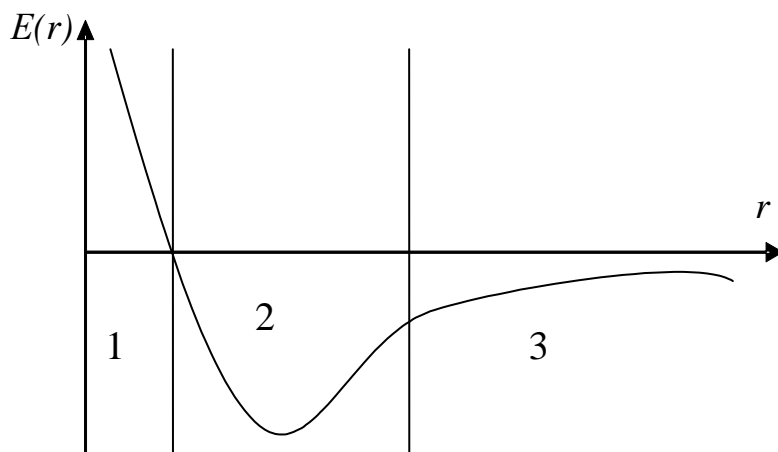
На характеристику адсорбционно-сольватного слоя, кроме радиуса ядра и величины его силового поля оказывают влияние состав дисперсионной среды, температура, давление, наличие ПАВ и пр. Таким образом, одним из факторов, приводящим к образованию НДС и протеканию процессов межфазного массообмена в нефтяной системе являются различные межмолекулярные взаимодействия, рассмотрению которых посвящена следующая лекция.

ЛЕКЦИЯ 6. ВИДЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В зависимости от совокупности внешних параметров различные компоненты нефти могут входить в состав дисперсионной среды или дисперсной фазы НДС. И в одном и в другом случаях молекулы подвергаются различным видам межмолекулярных взаимодействий (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 E , используют следующую процедуру: выбирают соответствующий модельный потенциал, параметры которого подбираются с учетом того, чтобы расчеты с этим модельным потенциалом удовлетворяли экспериментальным данным. В современных исследованиях используется более 30 модельных потенциалов.

В общем случае потенциал межмолекулярного взаимодействия $E(r)$ может быть представлен потенциальной кривой взаимодействия от расстояния между молекулами r :



- 1 – область взаимного отталкивания молекул;
- 2 – область проявления короткодействующих сил взаимодействия. Баланс сил притяжения и отталкивания (электростатические, поляризационные, перенос заряда);
- 3 – область проявления далекодействующих сил взаимодействия.

Рис. 11. Потенциальная энергия взаимодействия двух изолированных молекул в зависимости от расстояния между ними.

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

$$E(r) = \pm K \exp(-K_0 r) \pm K_1 r^{-1} \pm K_2 r^{-2} \pm K_3 r^{-3} \pm K_4 r^{-4} \pm K_5 r^{-5} \pm K_6 r^{-6} \quad (17)$$

где K, K_0, \dots, K_6 – коэффициенты при членах разложения;

«+» – (знак плюс) силы отталкивания;

«-» – (знак минус) силы притяжения;

«±» – силы притяжения и отталкивания.

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, которая приводит к минимуму энергии системы. При меньших расстояниях энергия отталкивания возрастает. В связи с тем, что большинство связей в молекулах компонентов нефти представлены связями типа С – С и С – Н, ниже приведены энергии взаимодействия между двумя атомами углерода и атомами углерода и водорода (табл. 4)

Табл. 4 – Энергия образования связи и межъядерные расстояния углерод – углеродных и углерод – водородных связей

Вид связи	кДж/моль	Длина связи, нм
Csp ₃ -H, первичный	411,6	0,1102
Csp ₃ -H, вторичный	407,8	0,1110
Csp ₃ -H, третичный	406,5	0,1112
Csp ₂ -H	430,5	0,1085 – 0,1091
Csp-H	472,3	0,1059
Csp ₃ -Csp ₃	357,2	0,1538
Csp ₃ -Csp ₂	383,7	0,1503
Csp ₃ -Csp	430,5	0,1459

Вторым и третьим членом уравнения ($K_1 r^{-1}$, $K_2 r^{-2}$) 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 диамагнитным 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 Я.Д. Ван-дер-Ваальс для объяснения свойств реальных газов и жидкостей.

Термин «Ван-дер-Ваальсовы силы» не всегда употребляется правильно. В 1873 г. 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 взаимодействия включают только лондоновские силы. Однако в настоящее время принято понимать под Ван-дер-Ваальсовыми все слабые межмолекулярные взаимодействия, которые включают в себя 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, и кроме того может быть не только межмолекулярной, но и внутримолекулярной, обычно не включают в понятие «Ван-дер-Ваальсовы силы».

Межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу и складывается из сил притяжения (ориентационных, индукционных и дисперсионных) и сил отталкивания. (Большая советская энциклопедия).

Однако ряд ученых, например Ю.В. Поконова, Ф.Г. Унгер и др., считают, что к Ван-дер-ваальсовым взаимодействиям относятся только взаимодействия между неполярными молекулами, т.е. только дисперсионное взаимодействие.

Ориентационные силы действуют между полярными молекулами, обладающими дипольными электрическими моментами. Сила притяжения между двумя полярными молекулами максимальна в том случае, когда их дипольные моменты располагаются вдоль одной линии. Эта сила возникает благодаря тому, что расстояния между разноимёнными зарядами немного меньше, чем между одноимёнными. В результате притяжение диполей превосходит их отталкивание. 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.

Энергия ориентационного взаимодействия описывается формулой Кьезома: (для молекул с неодинаковыми дипольными моментами)

$$E_{op} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{24\pi^2 \varepsilon_0 r^6 k_B T} \quad (18)$$

где r – расстояние между центрами диполей, м;

μ – дипольные моменты взаимодействия молекул, Д (дебай);

ε_0 – диэлектрическая проницаемость среды;

k_B – постоянная Больцмана, Дж/К.

Притяжение молекул с постоянным дипольным моментом уменьшается с ростом температуры, поскольку тепловые возмущения вызывают отклонения от идеальной конфигурации – расположения молекулярных диполей вдоль прямой.

Индукционные 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.

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.

$$E_{\text{инд}} = -\frac{1}{r^6} (\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2) \quad (19)$$

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

r – расстояние между молекулами, м;

Вклад индукционной составляющей по абсолютной величине невелик и составляет 5–10 % 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.

Дисперсионное взаимодействие присуще всем молекулам, как полярным, так и неполярным и вносят значительный вклад в общую энергию Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий. 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 эффект Лондона 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. В среднем по времени дипольные моменты неполярных молекул оказываются равными нулю. Но в каждый момент электроны занимают какое-то 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 CO, HI, HBr 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 Лондона.

$$E_{дисп} = -\frac{2}{3} \frac{I_1 I_2 \alpha_1 \alpha_2}{r^6 (I_1 + I_2)} \quad (20)$$

где I – потенциалы ионизации компонентов (молекул).

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-ваальсовое притяжение между молекулами.

При сближении молекул (или их частей), наряду с вышеизложенными 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 соединения;

2 при перекрывании полностью заполненных атомных или молекулярных электронных оболочек возникают силы Ван-дер-ваальсового 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 $X-H...Y$, 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 ядер и кратных связей. Атом водорода является акцептором электронов (отрицательно заряжен), а атом Y или соединение имеющее π -связь, донором электронов (положительно заряжен).

По отношению к водородной связи можно различать четыре класса молекул:

1 молекулы, которые могут быть как донорами, так и акцепторами протонов и способные образовывать трехмерную сетку водородных связей – вода, многоатомные спирты, фенолы, аминокислоты);

2 молекулы, которые могут быть как донорами, так и акцепторами протонов, но не образуют трехмерную сетку водородных связей – спирты, первичные и вторичные амины, карбоновые кислоты);

3 молекулы, выступающие только как акцепторы протонов – эфиры, кетоны, альдегиды, амиды);

4 молекулы, выступающие только как доноры протонов – галогенопроизводные углеводов.

Различают внутреннюю водородную связь, действующую между атомами одной молекулы (их наличие объясняет конформационные переходы в молекулах) и межмолекулярную водородную связь. По энергии образования и расстоянию между атомами водородная связь делится на 3 вида (табл. 5).

Табл. 5 – Энергия образования водородной связи и расстояние между атомами

Вид водородной связи	Энергия образования, кДж/моль	Длина связи X–H...Y, нм
Слабая	0,5 – 4	0,30 – 0,35
Средняя	4 – 60	0,27 – 0,30
Сильная	60 – 200	0,22 – 0,27

Сильные водородные связи между молекулами нефтей не встречаются. К образованию средних склонны гетероатомные соединения и ареновые фрагменты молекул смолисто-асфальтеновых веществ. Слабые водородные связи характерны практически для всех углеводов нефти.

Вклад водородных связей в потенциальную энергию неполярных и малополярных соединений может достигать 99%. Имеются опубликованные данные (работы М.И. Шапаронова) [5], что образование меж- и внутримолекулярных водородных связей возможно между неполярными компонентами нефти, например, алканами. Данные по энергиям образования меж- и внутримолекулярных водородных связей, характерных для соединений нефти, приведены в табл.6.

Табл. 6 - Энергия образования меж- и внутримолекулярных водородных связей, характерных для соединений нефти.

Тип связи	Энергия образования, кДж/моль	Примечание
$N-H \dots O_3$	20	O_3 – атом кислорода эфира
$N-H \dots O_k$	17-30	O_k – атом кислорода кислоты
$O_6 - H \dots O_c$	23	O_c – атом кислорода спирта
$O_c - H \dots O_6$	23	O_6 – атом кислорода воды
$O_c - H \dots O_c$	22	
$O_6 - H \dots O_3$	16	C_π – π -орбиталь бензольного кольца
$O_c - H \dots O_\pi$	7	C_σ – атом углерода в циклоалканах
$O_c - H \dots C_\sigma$	6	
$C_\pi - H \dots O_3$	6	C_1 – первичный атом углерода
$C_\pi - H \dots O_c$	6	C_2 – вторичный атом углерода
$C_1 - H \dots C_1$	4	C_3 – третичный атом углерода
$C_1 - H \dots C_1^*$	2	
$C_1 - H \dots C_2$	6	* – энергия образования
$C_1 - H \dots C_2^*$	3	внутримолекулярной связи
$C_1 - H \dots C_3$	8	
$C_2 - H \dots C_2$	8	
$C_2 - H \dots C_2^*$	4	
$C_3 - H \dots C_2$	8	
$C_\pi - H \dots C_1$	6	
$C_\pi - H \dots C_2$	6	
$C_\pi - H \dots C_2$	6	

По мнению М.И. Шахпаронова ММВ алканов и других углеводородов нефти обусловлено водородными связями типа $C-H \dots C$ с энергией 2 – 4 кДж/моль (в зависимости от типа атома углерода) и дисперсионными силами. Этим объясняется склонность молекул к ассоциации – образованию дозародышевых комплексов. Однако наличие водородных связей между неполярными молекулами подвергается сомнению и требует более глубокого изучения и теоретического обоснования.

ЛЕКЦИЯ 7. ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ И НДС

Нефть и большинство нефтепродуктов представляет собой многокомпонентную дисперсную систему, свойства которой в значительной степени определяются характером межмолекулярных взаимодействий.

Рассмотрим, какое влияние оказывают ММВ на свойства молекулярных растворов и дисперсных систем.

Молекулярные растворы – гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов (видов молекул). Каждый из компонентов раствора равномерно распределен в массе другого компонента. В соответствии с термодинамическими свойствами растворы подразделяют на те или иные классы, прежде всего – на идеальные и неидеальные (называемые также реальными).

Идеальными считаются растворы, обладающие следующими свойствами:

- 1 между молекулами одного компонента раствора и молекулами разных компонентов действуют одинаковые силы межмолекулярного взаимодействия. Молекулы одного компонента практически не облегчают и не затрудняют переход в паровую фазу молекул другого компонента;

- 2 смешивание двух компонентов раствора не сопровождается изменением энтальпии;

- 3 объём смеси двух компонентов раствора в точности равен сумме их объёмов до смешивания.

Идеальные растворы подчиняются закону Рауля, согласно которого, парциальное давление пара компонента, находящегося в растворе, равно произведению давления пара чистого компонента и мольной доли этого компонента в растворе.

К идеальным растворам применимо правило аддитивности. В качестве примера раствора, близкого по своим свойствам к идеальному, в литературе приводится раствор «бензол - толуол».

Растворы, свойства которых отличаются от идеальных, называются неидеальными или реальными. Все жидкие смеси обладают свойствами, которые в большей или меньшей степени отклоняются от свойств идеальных растворов. Отклонение от идеальных свойств могут быть положительными и отрицательными. Считается, что смесь, у которой давление пара

больше предсказываемого законом Рауля, обнаруживает положительное отклонение от идеальных свойств.

Положительные отклонения могут возникать по двум причинам:

– силы притяжения между молекулами компонентов A и B , которые можно рассматривать как связи $A...B$, оказываются слабее сил взаимодействия $A...A$ и $B...B$;

– при смешивании двух компонентов происходит разрыв связей $A...A$ и $B...B$, которые часто являются водородными связями.

В результате действия обоих факторов молекулы компонентов A и B получают большую возможность переходить из жидкой фазы в паровую. Поэтому жидкая смесь имеет более высокое давление пара, чем предсказываемое законом Рауля для идеальной смеси.

Отрицательные отклонения проявляются в том случае, когда притяжение между компонентами A и B сильнее, чем притяжение $A...A$ и $B...B$. В результате молекулы сильнее удерживаются в жидкой фазе и давление пара оказывается пониженным.

ММВ являются причиной образования азеотропных смесей, которые невозможно разделить на фракции путем перегонки. В табл. 7 приведены температуры кипения и состав некоторых азеотропных смесей проявляющих положительные и отрицательные отклонения от идеальных растворов.

Табл. 7 – Температура кипения и состав некоторых водных азеотропных смесей при атмосферном давлении

Соединение (температура кипения, °С)	Состав смеси, %масс.		Температура кипения азеотропа, °С
	соединение	вода	
Бензол (80,1)	91,17	8,83	69,25
Толуол (110,6)	79,8	20,2	85,0
Диэтиловый эфир (34,6)	98,74	1,26	34,15
Фенол (181,8)	9,21	90,79	99,52
Хлороформ (61,7)	97,4	2,6	56,2
Этанол (78,3)	96,0	4,0	78,17
Ацетон (56,3)	88,0	12,0	56,0
Бензол (80,1)– этанол (78,3)	74 – 19	7	65
Бензол (80,1) – пропанол (97,2)	82 – 9	9	69

В результате ММВ молекулы способны образовывать ассоциаты, что может приводить к значительному отклонению их свойств от идеальных

растворов. При достаточно больших отклонениях смесь может стать гетерогенной, т.е. может произойти выделение новой фазы.

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. С понижением температуры число молекул алканов в ассоциате возрастает, а температура начала образования ассоциата повышается с увеличением молярной массы углеводорода. Так, при температуре 20°C н-алканы C_5H_{12} – C_7H_{16} ассоциатов не образуют, *n*- $C_{11}H_{24}$ образует ассоциат из 2–3 молекул, а $C_{13}H_{28}$ из 3 – 4 молекул. Расчет средней степени ассоциации молекул н-алканов проводился на основе оценки вязкостно-температурных свойств. Число молекул в ассоциате тем больше, чем ниже температура. Полученные результаты объясняются ослаблением теплового движения молекул углеводородов и усилением энергии межмолекулярного взаимодействия алканов с ростом длины цепи.

Дисперсионное взаимодействие между молекулами н-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 н-алканов по мере роста числа углеродных атомов.

В случае нечетных цис-изомеров в результате возмущающего действия подвижности и расклинивающего влияния концевых CH_3 групп наблюдается уменьшение числа центров дисперсионного взаимодействия в точках кристаллизации, что приводит к понижению температур кристаллизации и плавления (рис.12). В кристаллическом состоянии молекулы н-алканов располагаются параллельно. С увеличением температуры и уменьшением энергии ММВ расстояния между молекулярными цепями н-алканов увеличиваются, при этом сохраняется предпочтительная параллельная ориентация.

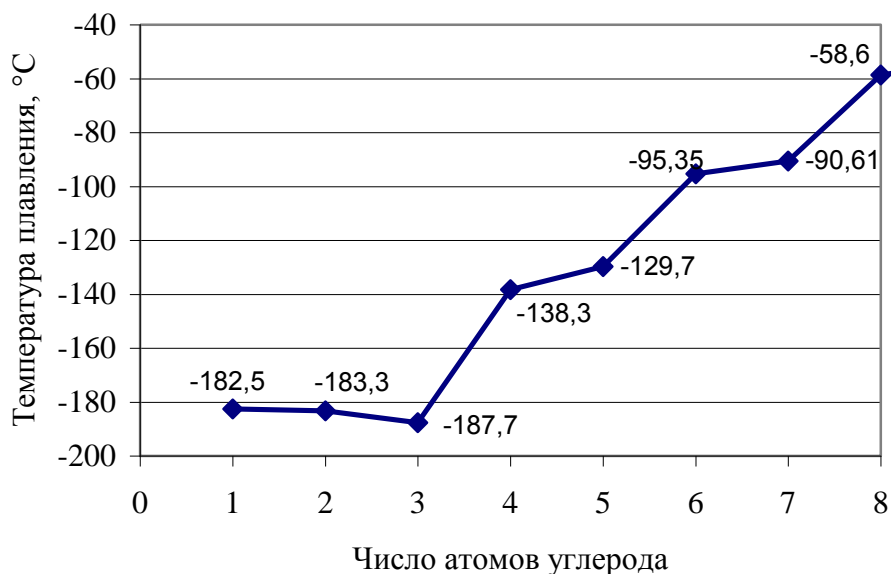


Рис. 12. Зависимость температуры плавления n-алканов от числа атомов углерода

На степень ассоциации молекул циклоалканов дестабилизирующее влияние оказывает алкильный заместитель. Степень ассоциации молекул циклогексана, метилциклогексана и этилциклогексана в зависимости от температуры приведена в табл. 8.

Табл. 8. Степень ассоциации циклоалканов в зависимости от температуры

Компонент	Среднее число молекул в ассоциате при температуре, °C						
	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°C 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, полученная методом фотонной корреляционной спектроскопии, приведена в табл. 9.

Табл. 9 – Зависимость размеров ассоциатов асфальтенов в растворе толуола и циклогексана от их концентрации в растворе

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

Согласно Ю.В.Поконовой, благодаря ММВ асфальтены проявляют эластичные свойства, характерные для полимерных систем.

ММВ имеют место между всеми компонентами нефтяных систем (молекулами, входящими в состав дисперсной фазы, дисперсионной среды, адсорбционно-сольватного слоя) 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. Кривые текучести ньютоновских и неньютоновских жидкостей приведены на рис. 3 и 4.

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 перечислен-

ных 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. Структурная вязкость играет большую роль при перекачивании дисперсных систем и жидких полимеров по трубопроводам, течении их в аппаратах химических производств.

На рис.13 приведены кривые вязкости ньютоновской (1) и неньютоновской жидкости с пределом текучести (2).

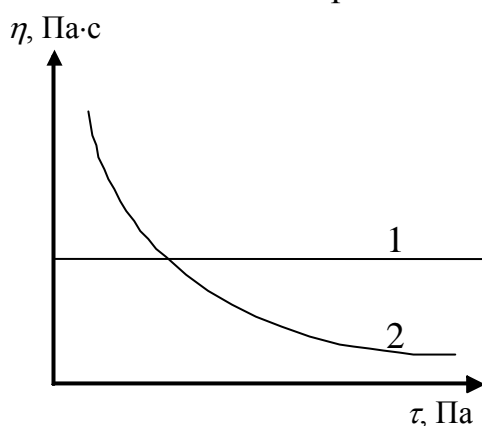


Рис. 13. Кривые вязкости

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 полимеров с длинными запутанными и петляющими молекулярными цепями.

В покое все эти материалы 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 материала 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, т.е. вначале при возрастании, а затем при убывании скорости сдвига, и рассчитать площадь области между кривыми текучести. Эта площадь имеет измерение энергии к объёму испытуемого образца, т.е. $\text{Дж}/\text{м}^3$.

С ММВ связано такое явление, как «тиксотропия», или способность дисперсных систем восстанавливать исходную структуру, разрушенную механическим воздействием. Вязкостно-временная кривая, характеризую-

щая тиксотропные свойства системы приведена на рис. 14.

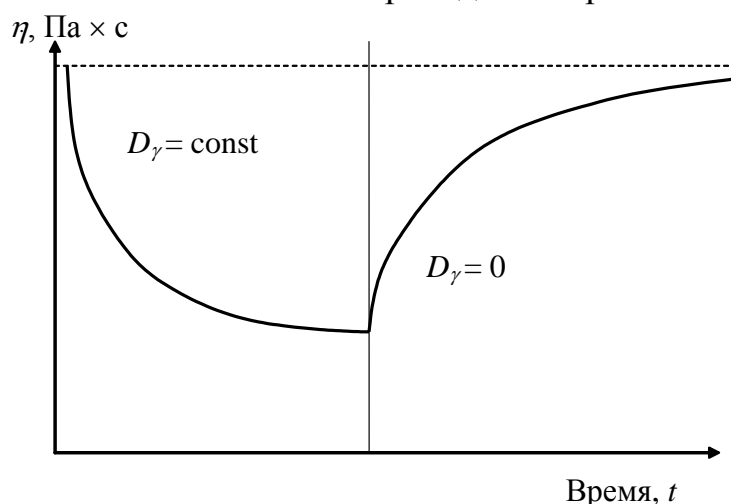


Рис.14. Вязкостно-временная кривая

Тиксотропия характерна для многих дисперсных систем. Вязкостно-временная кривая характеризует две фазы превращения: гель быстро превращается в раствор под действием постоянной скорости сдвига, а затем раствор превращается обратно в гель, после снятия нагрузки. В качестве примера можно привести пластические 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 позже.

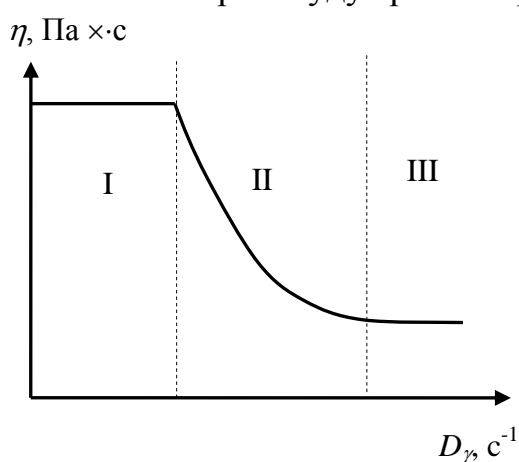


Рис. 15. Кривая вязкости псевдопластической жидкости без предела текучести

Следует отметить, что вязкое поведение ассоциированных жидкостей и дисперсных систем существенно различается в интервале от очень низких, до очень высоких скоростей сдвига. Например, при низких скоростях сдвига псевдопластические жидкости ведут себя подобно ньютоновским жидкостям (область I, рис. 15). На этом участке сдвиг осуществляется за счет флуктуационного процесса разрушения и последующего восстановления коа-

гуляционных контактов или межмолекулярных связей.

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.

Зависимость вязкости от температуры для ассоциированных жидкостей можно выразить уравнением экспоненциального вида:

$$\eta = A \cdot \exp\left[\frac{\Delta W}{RT}\right] \quad (21)$$

где A – предэкспоненциальный множитель;
 ΔW – энергия активации вязкого течения, Дж/моль;
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

В случае молекулярной жидкости предэкспоненциальный множитель при вязком течении определяется следующим образом:

$$A = \frac{N_A \cdot \bar{h}}{V_m} \quad (22)$$

где N_A – число Авогадро, моль⁻¹;
 \bar{h} – постоянная Планка, Дж·с;
 V_m – мольный объем, м³/моль.

Мольный объем – объем, занимаемый единицей массы вещества. Мольный объем прямо пропорционален произведению молярной массы молекул на число молекул в ассоциате, и обратно пропорционален плотности.

$$V_m = \frac{M \cdot n}{\rho} \quad (23)$$

где ρ – плотность, кг/м³;
 M – молярная масса, кг/моль;
 n – число молекул в ассоциате.

Согласно теории вязкости жидкости Г. Панченкова предэкспоненциальный множитель A равен:

$$A = 3\sqrt{6RT} \cdot \sqrt[3]{\frac{V_m^2}{N_A} \cdot \frac{\rho^{4/3}}{M^{5/6}}} \quad (24)$$

Величина энергии активации вязкого течения ΔW служит косвенной характеристикой прочности структуры в растворе. Для нахождения кажущейся энергии активации вязкого течения используются данные реологических измерений при постоянном напряжении сдвига при двух различных температурах T_1 и T_2 .

$$\Delta W = \frac{R \cdot \ln \left[\frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \cdot \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{\frac{4}{3}} \right]}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (25)$$

Согласно теории вязкости жидкости Г. Панченкова энергия активации вязкого течения равна отношению теплоты испарения жидкости при заданной температуре H_T (Дж/моль) к координационному числу Z :

$$\Delta W = \frac{2H_T^2}{Z} \quad (26)$$

Координационное число является важным параметром вещества, определяющим его молекулярно-кинетические свойства, кинетику и механизм фазовых переходов. В данном случае оно равно среднему числу ближайших соседей отдельно взятой молекулы, т.е. является мерой ближнего порядка в жидкости.

Изменение энергии активации вязкого течения при введении в жидкость различных добавок позволяет установить, обладают ли они структурирующей способностью или приводят к ослаблению связей между молекулами.

ЛЕКЦИЯ 8. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

В нефтяных системах при соответствующих условиях возможны фазовые переходы, в результате которых формируются ССЕ различных размеров и состава.

В общем случае термодинамическая работа (потенциал Гиббса) образования НДС равна:

$$\Delta G_{\text{НДС}} = \Delta G_d + \Delta G_f + \Delta G_h \quad (27)$$

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

ΔG_f – работа образования дисперсной частицы при изменении агрегатного состояния;

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

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

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s \quad (28)$$

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

ΔG_s – поверхностная составляющая потенциала Гиббса, которая способствует увеличению ΔG .

Величина ΔG_v определяется степенью метастабильности или разностью химических потенциалов в дисперсной фазе μ_γ и стабильной макрофазе μ_ν :

$$-\Delta\mu = \mu_\gamma - \mu_\nu > 0 \quad (29)$$

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 равна соответственно:

$$\Delta\mu = -k_B T \ln(C / C_0), \Delta\mu = -k_B T \ln(P / P_0) \quad (30)$$

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

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

Химический потенциал зависит как от концентрации компонента, так и от вида и концентрации других компонентов системы (фазы). 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 химический потенциал 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 (28) отвечает появлению избыточной поверхности при возникновении зародыша новой фазы:

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma \quad (31)$$

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:

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V_m} (\mu_r - \mu_v) \quad (32)$$

где V_m – мольный объем новой фазы.

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

$$\mu_r - \mu_v = 2\sigma V_m / r \quad (33)$$

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 равен:

$$r_{кр} = 2\sigma V_m / |\Delta\mu| \quad (34)$$

При подставке этого значения в уравнение (32) получается:

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3|\Delta\mu|^2} \quad (35)$$

Работа образования критического зародыша представляет собой высоту энергетического барьера, который необходимо преодолеть для того, чтобы процесс роста зародыша новой фазы шел самопроизвольно.

Потенциал Гиббса единичного зародыша новой фазы радиусом r , окруженного сольватным слоем толщиной h_{aco} в дисперсионной среде, можно представить уравнением:

$$\Delta G = -\frac{4\pi \cdot \Delta\mu_{\partial c} \cdot r^3}{3V_m} + \frac{4\pi[(r + h_{aco})^3 - r^3] \cdot \Delta\mu_{aco}}{3V'_m} + 4\pi r^2 \alpha \quad (36)$$

где $\Delta\mu_{aco}$, $\Delta\mu_{\partial c}$ – разность химических потенциалов вещества в адсорбционно-сольватном слое и среде, Дж/моль;

V_m – мольный объем новой фазы, м³/моль;

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

r – радиус частицы новой фазы, м;

h_{aco} – ширина адсорбционно-сольватного слоя (оболочки), м;

α – поляризуемость молекул.

Анализ уравнения (36) показывает, что зависимость $\Delta G = f(r)$ имеет два экстремума – минимум и максимум, координаты которых определяются значением радиусов частиц зародышей. Зависимость потенциала Гиббса от радиуса частицы дисперсной фазы приведен на рис. 16.

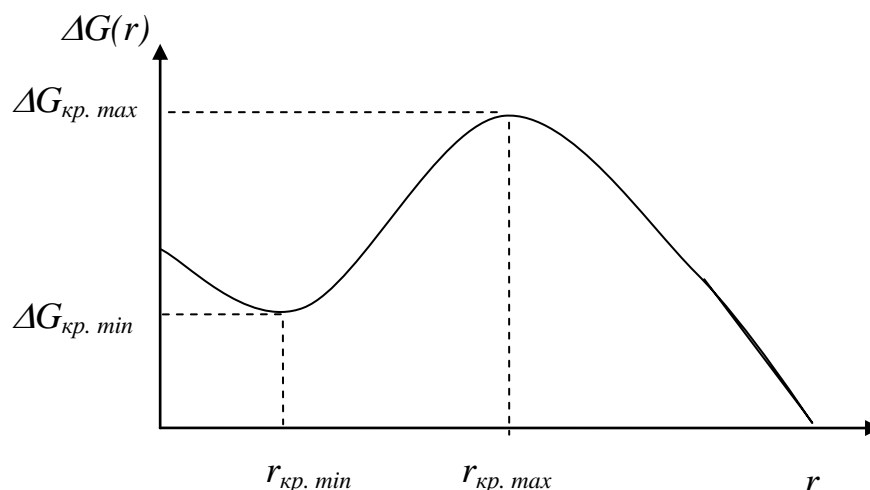


Рис.16. Зависимость энергии образования единичной частицы дисперсной фазы, окруженной сольватным слоем, от радиуса зародыша

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 режимах – диффузионном и кинетическом. В диффузионном режиме скорость роста лимитируется скоростью диффузии молекул из объема маточной фазы к поверхности частицы. Под кинетическим понимают режим, при котором скорость роста лимитируется процессами на поверхности частицы.

Поверхностный, межфазный слой представляет собой область постепенного (плавного) 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 (фактор интенсивности) σ – поверхностное натяжение, 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 .

$$S_{уд} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} \text{ (м}^2/\text{м}^3, \text{ м}^{-1}\text{)} \text{ или } S_{уд} = \frac{3}{r\rho} \text{ (м}^2/\text{кг)} \quad (37)$$

где n – число частиц;
 S_0 – поверхность каждой частицы;
 ρ – плотность вещества, кг/м³.

Поверхностное натяжение можно представить как энергию переноса молекул из объема тела на поверхность или как работу образования единицы поверхности. Поверхностное натяжение можно выразить частной производной от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности при постоянном давлении P , температуре T и числе молей компонентов n :

$$\sigma = \left(\frac{dG}{dS} \right)_{P,T,n} \quad (38)$$

Поверхностное натяжение является важнейшей термодинамической характеристикой поверхности раздела фаз. Она равна работе обратимого изотермического образования единицы площади поверхности. Поверхностное натяжение на границе двух конденсированных фаз обычно называется межфазным натяжением. Благодаря поверхностному натяжению жидкость при отсутствии внешних силовых воздействий принимает форму шара, отвечающую минимальной величине поверхности и, следовательно, наименьшему значению свободной поверхностной энергии.

Поверхностное натяжение – это мера нескомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое или, избытка свободной энергии в поверхностном слое по сравнению со свободной энергией в объемах соприкасающихся фаз.

Поверхностное натяжение не зависит от величины и формы поверхности, если объёмы фаз достаточно велики по сравнению с размерами молекул. При повышении температуры, а также под действием поверхностно-активных веществ оно уменьшается. Поверхностное натяжение воды при 20 °С равно $72,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а большинства нефтепродуктов находится в пределах $(20 \div 30) \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Поверхностное натяжение связано с силами ММВ и оказывает большое влияние на процессы межфазного массообмена. Как правило, чем выше силы ММВ, тем выше поверхностное натяжение. В связи с тем, что поверхностное натяжение является мерой некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое, то регулируя внешними воздействиями баланс сил в НДС можно в широких пределах изменять размеры частиц дисперсной фазы (ССЕ), степень упорядоченности молекул в них, и таким образом влиять на процессы переработки нефти и качество нефтепродуктов. Рассмотрим некоторые методы определения величины поверхностного натяжения.

Существует значительное число методов измерения поверхностного натяжения легкоподвижных поверхностей раздела фаз, таких как, жидкость – газ и жидкость – жидкость. Эти методы разделяются на: статические; полустатические и динамические.

В **статических методах** поверхностное натяжение определяется на основе изучения равновесного состояния, к которому самопроизвольно приходит изучаемая система. На практике часто используют такие статические методы, как метод уравнивания пластинки (метод Вильгельми) и метод капиллярного поднятия.

В методе Вильгельми определяется сила, которая необходима для уравнивания тонкой пластинки шириной l , погруженной в жидкость. Обычно используется полностью смачиваемая жидкостью пластинка, и поверхностное натяжение рассчитывается из выражения:

$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad (39)$$

где F – сила, втягивающая пластинку в жидкость, за вычетом веса пластинки, Н;

l – ширина пластинки, м.

Метод капиллярного поднятия основан на определении высоты столба жидкости h в капилляре радиуса r при полном смачивании. Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{hr\rho g}{2} \quad (40)$$

где r – радиус капилляра, м;

ρ – плотность, кг/м³;

g – ускорение силы тяжести, м/с².

Полустатические методы, как и статические, основаны на достижении системой некоторого равновесного состояния, но для полустатических методов это равновесие неустойчиво. Определение основано на изучении условий, при которых система теряет свое равновесие. Чаще всего используются методы отрыва пластинки или кольца, а также максимального давления в пузырьке (капле).

Метод отрыва пластинки, как и метод Вильгельми, основан на определении силы, действующей со стороны жидкости на смачиваемую ею пластинку, но определение этой силы производится при отрыве пластинки от поверхности, что смягчает требования к смачиванию пластинки.

Метод отрыва кольца (метод дюНуи) является одним из наиболее распространенных методов определения поверхностного натяжения жидкостей. Связь поверхностного натяжения с силой F , необходимой для отрыва от поверхности жидкости тонкого кольца с радиусом r , хорошо смачиваемого жидкостью, описывается выражением:

$$\sigma = \frac{kF}{4\pi r} \quad (41)$$

Величина k зависит от соотношения радиуса кольца и толщины проволоки, из которой оно сделано, а также от поверхностного натяжения жидкости. Однако последняя зависимость достаточно слаба, что позволяет с удовлетворительной надежностью использовать этот метод как относительный:

$$\sigma = \sigma_0 F / F_0 \quad (42)$$

Величины σ_0 и F_0 относятся к эталонной жидкости.

Метод наибольшего давления пузырька, предложенный П. А. Ребиндером, заключается в определении давления, при котором пузырек проскакивает через поверхностную пленку жидкости и прорывает ее.

$$\sigma = \frac{\sigma_0 P_x}{P_0} \quad (43)$$

где P_x и P_0 – давление необходимое для проскока пузырька через поверхность исследуемой и стандартной жидкости.

К полустатическим методам определения поверхностного натяжения также относится метод Траубе или сталагмометрический метод. С помощью сталагмометра подсчитывается, какое число капель стандартной n_0 и

исследуемой жидкости n_x содержится в одинаковом объеме этих жидкостей:

$$\sigma = \frac{n_0 \rho_x \sigma_0}{n_x \rho_0} \quad (44)$$

где ρ_0 и ρ_x – плотности стандартной и исследуемой жидкостей.

По литературным данным погрешность данного метода составляет до 3 %.

Динамические методы используются реже и применяются в основном для изучения поверхностных слоев в неравновесном состоянии. К этим методам относятся: метод вращающейся капли и метод капиллярных волн.

Поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ можно рассчитать по правилу Юнга:

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{3.1} - \sigma_{2.3}}{\sigma_{2.1}} \quad (45)$$

$$\sigma_{3.1} = \sigma_{2.3} + \sigma_{2.1} \cos(\theta)$$

где θ – краевой угол смачивания твердой поверхности исследуемой жидкостью; коэффициенты: 1 – газ, 2 – жидкость, 3 – твердое тело.

Если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то межфазное поверхностное натяжение можно определить по правилу Антонова:

$$\sigma = \sigma_1^{(2)} - \sigma_2^{(1)} \quad (46)$$

где $\sigma_1^{(2)}$ – поверхностное натяжение насыщенного раствора второй жидкости в первой на границе с воздухом;

$\sigma_2^{(1)}$ – поверхностное натяжение насыщенного раствора первой жидкости во второй на границе с воздухом.

Поверхностное натяжение зависит от температуры:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_0) \quad (47)$$

где $\alpha \sim 0,1$ мДж/(м²·К)

Приборы для измерений поверхностного натяжения носят название – «тензиометры». Не путайте с «тензометром» – это прибор для измерения деформаций, вызываемых механическими напряжениями в твёрдых телах.

ЛЕКЦИЯ 9. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И РАЗМЕРЫ ССЕ В НДС. ТЕОРИЯ РЕГУЛИРУЕМЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Как отмечалось в предыдущей лекции, после образования термодинамически неустойчивых зародышей новой фазы происходит их самопроизвольный рост, сопровождающийся уменьшением потенциала Гиббса системы. 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 межмолекулярного взаимодействия ($F_{вз}$) и отталкивания ($F_{от}$) молекул в ядре, а так же 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 толщины адсорбционно-сольватного слоя. При $F_{вз} - F_{от} - F_{ммв\ дс} < 0$ происходит обратная картина – уменьшение радиуса ядра r и увеличение толщины $h_{асо}$. Постоянное значение r и $h_{асо}$ достигается при равенстве баланса сил в системе, схематически представленной на рис. 17.

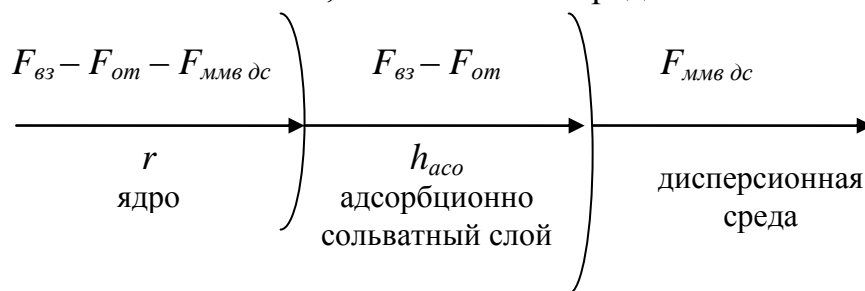


Рис. 17. Баланс сил, действующих в НДС

При таком подходе, регулируя баланс указанных сил, можно управлять размерами ядра и адсорбционно-сольватного слоя 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:

$$2r(F_{вз} - F_{от} - F_{ммв \partial c}) = 2h_{aco} (F_{вз} - F_{от}) \quad (48)$$

откуда $h_{aco}/r = 1 - [F_{ммв \partial c} / (F_{вз} - F_{от})]$

Из анализа зависимости (9.1) вытекает следующее:

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

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

3 при $F_{ммв \partial c} < F_{вз} - F_{от}$ r растет, а h_{aco} уменьшается, что сопровождается агрегированием системы;

4 при $F_{ммв \partial c} > F_{вз} - F_{от}$ r уменьшается, а h_{aco} растет, что сопровождается дезагрегированием системы.

На рис. 18 приведена динамика изменения отношения h_{aco}/r в зависимости от изменения баланса сил в дисперсной системе.

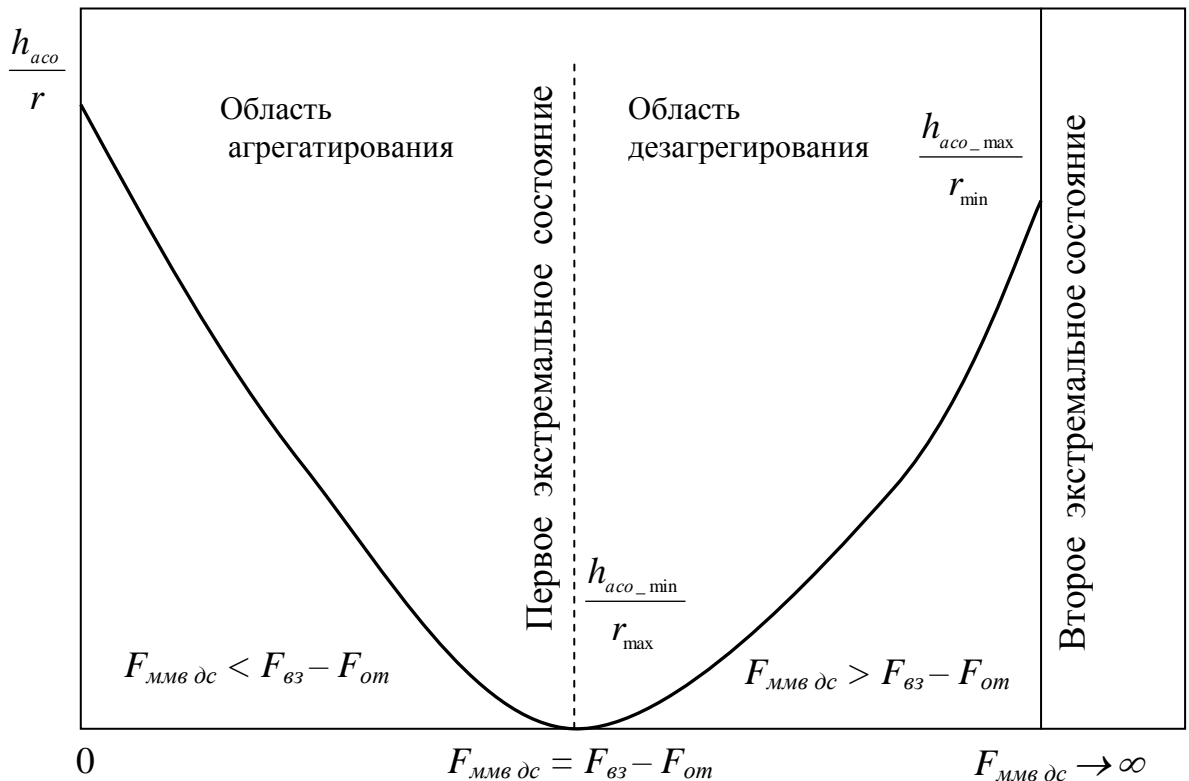


Рис. 18. Динамика изменения соотношения h_{aco}/r в зависимости от изменения баланса сил в дисперсной системе.

Таким образом, регулируя баланс сил, можно в широких пределах изменять геометрические размеры ССЕ, степень упорядоченности в них молекул и существенно влиять как на кинетику технологических процессов дисперсных систем, так и на их свойства, в том числе и структурно-механические.

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

Явление экстремального изменения размеров ядра и адсорбционно-сольватного слоя ССЕ лежит в основе теории регулируемых фазовых переходов, разработанной З.И. Сюняевым. Основными положениями данной теории являются:

1 Переход из одной фазы в другую (например, переход из жидкого состояния в парообразное 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 углеводородов между макрофазами, что влияет на тепло и массообменные процессы и, в конечном счете, на выход и качество получаемых нефтепродуктов;

6 технологические процессы добычи, переработки нефти необходимо реализовать при оптимальных размерах элемента дисперсной фазы (или) 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 температур застывания и кипения) до и после внешнего воздействия существуют пропорциональные зависимости;

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

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-сольватного слоя ССЕ от параметра внешнего воздействия. В качестве внешних воздействий могут быть – изменение концентрации активирующей добавки, изменение частоты ультразвуковых, 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 и изменение параметров процесса при внешних воздействиях. 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.

Например, из теоретических соображений следует, что лучшие результаты по перегонке нефти и нефтепродуктов следует ожидать при нахождении ССЕ в первом экстремальном состоянии, когда ширина соль-

ватных оболочек минимальна, а радиус ядра дисперсной фазы максимален.

Первое экстремальное состояние при перегонке может быть достигнуто совокупностью следующих внешних воздействий:

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

Эти теоретические представления нашли подтверждение в промышленных и лабораторных экспериментах. В качестве добавок в процессе перегонки могут использоваться индивидуальные соединения (спирты, кислоты, фенолы), а так же концентраты веществ (экстракты, крекинг остатки, смолы пиролиза и др.). Например, при добавлении в куб вакуумной колонны экстракта селективной очистки масел выход дистиллята изменяется экстремально.

Однако следует отметить, что прежде чем использовать для интенсификации процесса перегонки 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.

Примером может служить так называемая «паразитная осцилляция», возникающая в дисперсной системе, подвергаемой ультразвуковой обработке рис. 19.

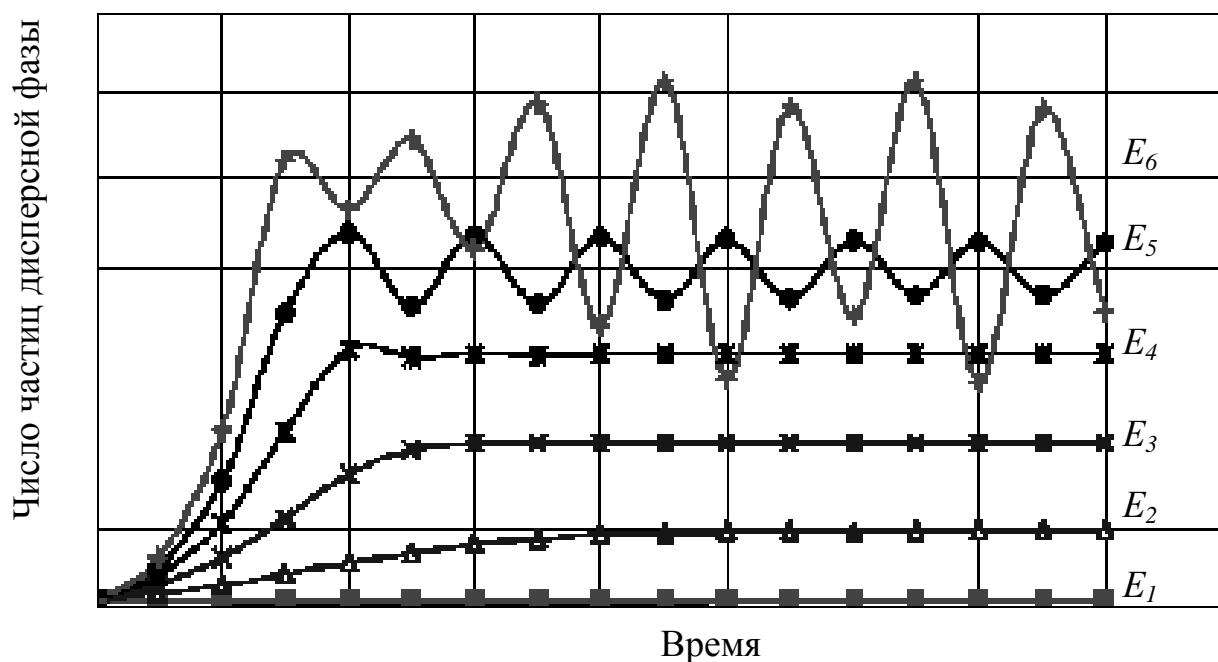


Рис. 19. Изменение количества частиц дисперсной фазы с ростом интенсивности ультразвуковой обработки $E_1 < E_2 < E_3 < E_4 < E_5 < E_6$.

Увеличение количества подводимой энергии может привести не к диспергированию частиц дисперсной фазы, а конкуренции процессов диспергирования и коагуляции (коалесценции).

Дисперсные системы в отличие от молекулярных растворов вследствие наличия поверхности раздела фаз термодинамически и кинетически неустойчивы. Под влиянием ряда факторов – изменения концентрации дисперсной фазы, изменения температуры, механических воздействий, «старения» системы и пр., могут протекать процессы, приводящие к структурообразованию в дисперсных системах, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии системы. Именно поэтому проблема устойчивости дисперсных систем является центральной в коллоидной химии.

Развитие пространственных сеток дисперсных структур различных типов лежит в основе способности дисперсной системы становиться материалом с определенными механическими свойствами. В связи с вышесказанным, в следующей лекции рассмотрим основные факторы, влияющие на устойчивость дисперсных систем, а также некоторые методы определения и способы регулирования устойчивости НДС.

ЛЕКЦИЯ 10. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ НДС

Устойчивость нефтяных дисперсных систем играет важную роль в процессах добычи, транспорта, переработки, хранения и применения нефтяных систем. Под устойчивостью нефтяных дисперсных систем 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 необходимо иметь нефтяные системы с высокой устойчивостью, например при хранении, транспорте, компаундировании сырья, его нагреве в трубчатых печах и т.п. 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 понижения поверхностного натяжения частиц дисперсной фазы путем окружения их определен-

ными элементами системы.

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

1. коалесценцией, т.е. слиянием соседних частиц 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 флокулой, 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. Таким образом, из нескольких частиц образуются локальные структурные образования – флокулы.

Рост числа и размеров флокул 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 будет рассмотрена позже.

Рассматривая свойства поверхностных слоев, окружающих дисперсные частицы, природу этих слоев и механизм их взаимодействия с окружающей дисперсионной средой, выделяют термодинамические и кинети-

ческие 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 частиц и взаимодействие частиц, прочность прослоек между ними, выделение иммобилизованной жидкой фазы. Термодинамические и кинетические факторы, определяющие устойчивость дисперсных систем, приведены в табл. 10.

Табл. 10 – Факторы, влияющие на устойчивость дисперсных систем

Факторы, определяющие устойчивость дисперсных систем	Сущность воздействия на дисперсную систему
Термодинамические	
Электростатический	Уменьшение межфазного натяжения, вследствие появления электрического потенциала и двойного электрического слоя на межфазной поверхности, обусловленного поверхностной электролитической диссоциацией или адсорбцией электролитов
Сорбционно – сольватный	Уменьшение межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой с изменением характеристик сорбционно-сольватного слоя
Энтропийный	Действует в ультрамикрорегетерогенных системах, для дисперсной фазы которых характерно броуновское движение и стремление через взаимодействие к равномерному распределению по объему системы
Кинетические	
Структурно-механический	Образование на поверхности частиц дисперсной фазы сорбционно-сольватного слоя, обладающего упругостью и механической прочностью, разрушение которого требует определенной энергии и времени
Гидродинамический	Регулирование интенсивности коагуляции, путем изменения плотности и вязкости дисперсионной среды и дисперсной фазы

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 нефтяных дисперсных систем зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются химическая природа и состав компонентов дисперсной системы, а также параметры ее состояния. Варьированием указанных параметров возможно регулировать устойчивость нефтяных дисперсных систем в широких пределах.

По аналогии с коллоидными системами различают термодинамическую и кинетическую устойчивость нефтяных дисперсных систем. Нефтяная дисперсная система 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 агрегативной устойчивости нефтяных дисперсных систем при низких и высоких температурах, в статических условиях и в динамическом режиме на проточных установках, с использованием растворителей и без них.

Определение и регулирование устойчивости НДС при нормальных условиях

Методы определения устойчивости с применением растворителей используются, как правило, для изучения склонности к расслоению асфальтеносодержащих нефтяных дисперсных систем. Для этой цели применяют, например, **фотоколориметрический метод**, основанный на центрифугировании разбавленной заданным растворителем нефтяной системы и определении с помощью фотоэлектродетектора концентрации асфальтенов в верхнем A_B , и нижнем A_H слоях центрифугата. По результатам испытаний рассчитывается фактор устойчивости Φ нефтяной дисперсной системы:

$$\Phi = \frac{A_B}{A_H} \quad (49)$$

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

Другая модификация метода определения устойчивости нефтяных

дисперсных систем с применением растворителей основана на частичном осаждении асфальтенов за счет 10-кратного разбавления испытуемого образца смесью толуола с н-гептаном в соотношении 3 к 1, центрифугированием полученной смеси и определением массы промытого и высушенного осадка асфальтенов. В этом случае фактор устойчивости Φ определяют по отношению массы асфальтенов, оставшихся в растворе, и их содержания в исходной анализируемой нефтяной системе:

$$\Phi = \frac{A - A_0}{A} \quad (50)$$

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 при нормальных условиях помимо вышерассмотренных методов может быть использован метод, основанный на определении вязкости верхнего и нижнего слоев исследуемого образца полученные путем его отстаивания или центрифугирования.

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

$$D_\lambda = K \lambda^{-\alpha} \quad (51)$$

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

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

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 (51):

$$\lg D_\lambda = \lg K - \alpha \lg \lambda \quad (52)$$

Далее по калибровочной кривой находят средний диаметр частиц исследуемой системы. Показатель α можно определить используя всего два световых фильтра. Для этого необходимо получить два значения D_λ для двух длин волн. Желательно, чтобы различие в величинах λ , было насколько возможно

большим. Затем, пользуясь соотношением (53) находят величину α :

$$\frac{D_{\lambda_1}}{D_{\lambda_2}} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^\alpha \quad (53)$$

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 считая частицы дисперсной фазы сферическими, можно рассчитать их средний относительный поверхностный диаметр d_n (нм) по формуле:

$$d_n = \frac{6000}{\rho \cdot S} \quad (54)$$

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.

$$S = 8,08 \cdot 10^3 \cdot \frac{\lg D_{\lambda_1} - \lg D_{\lambda_2}}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (55)$$

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

Погрешность метода составляет до 3%. Метод позволяет определить размеры частиц в диапазоне от 100 до 2000 нм.

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

Например, для регулирования устойчивости нефтяных эмульсий в их состав вводят специальный ПАВ – эмульгаторы или деэмульгаторы. Для повышения устойчивости остатков термодеструктивных процессов, например остатка висбрекинга, в него 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 и регулирование устойчивости НДС в условиях повышенных температур

Для определения устойчивости нефтяных дисперсных систем 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 предела, 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 % масс.

Методы оценки склонности нефтяных дисперсных систем 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.

Зависимость пороговой концентрации асфальтенов A_{ac} при которой система начинает расслаиваться на фазы с последующим карбоидообразованием, от химического состава сырья для нефтяных остатков неструктурного происхождения может определяться по уравнению:

$$A_{ac} = f(C_{см}, C_{ар}, C_{ПН}) \quad (56)$$

где $C_{см}$, $C_{ар}$, $C_{ПН}$ — содержание в сырье соответственно смол, ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов, % масс.

Наибольшее влияние на значение пороговой концентрации 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. Аро-

матические 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 асфальтеносодержащих нефтяных остатков пользуются коэффициентом дисперсности Тракслера, выражаемым формулой:

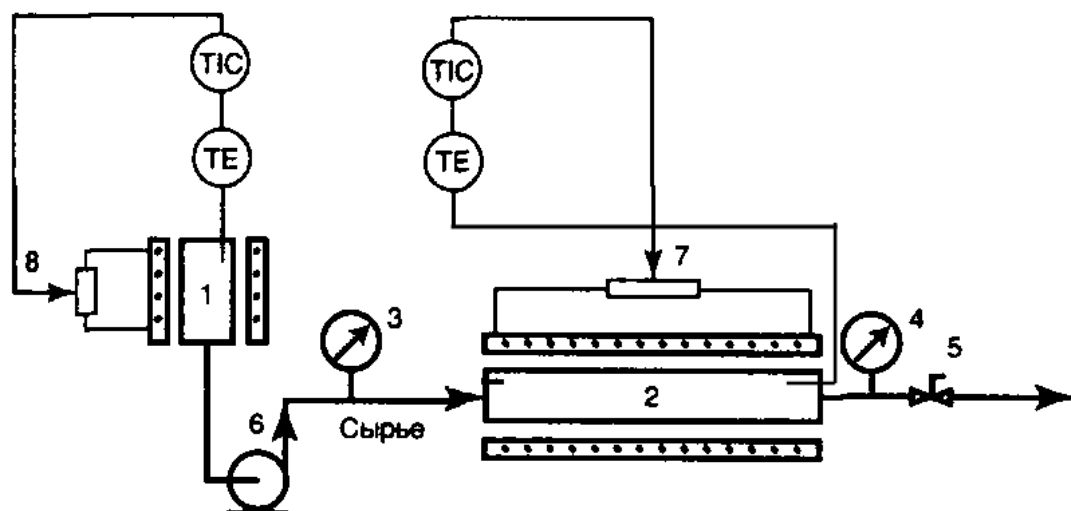
$$K_A = C_A + \frac{C_{CM}}{5C_{ap}} + C_{ПН} \quad (57)$$

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

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 нефтяных дисперсных систем 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 приведена на рис. 20.



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; ТИС – измерительный показывающий и регулирующий прибор.

Рис. 20. Схема установки для изучения высокотемпературной устойчивости нефтяных систем:

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.

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.

ния системы не происходит. Это значение температуры, считающейся максимально допустимой температурой нагрева сырья, не приводящей к закоксовыванию реактора, принимается за критерий устойчивости испытуемой системы.

Регулировать устойчивость нефтяного сырья против расслоения на фазы при ведении высокотемпературных технологических процессов можно путем специальной подготовки нефтяного сырья, а именно компаундированием, введением различных специальных реагентов и пр. Например, для снижения коксоотложений в аппаратуре процесса висбрекинга используются следующие технологические приёмы:

1 Вовлечение в сырьё висбрекинга 4 – 5 %масс. высокоароматизированной добавки с содержанием ароматических углеводородов 70 – 85 %масс. Это предотвращает осаждение из реакционной смеси продуктов уплотнения и способствует выносу их из системы.

2 Подача водяного пара около 0,5 %масс. на турбулизацию сырья.

3 Добавка к сырью антивспенивающей моющей присадки до 0,001 %мас. Подавление процесса вспенивания реакционной массы при проведении термодеструктивных процессов является актуальной задачей в связи с тем, что при образовании пены, согласно правилу Траубе, на поверхность раздела фаз выносятся наиболее высокомолекулярные соединения и ПАВ, т.е. смолы и асфальтены, являющиеся основными коксообразующими компонентами системы.

4 Добавка инициатора около 0,0005 – 0,01 %масс. на сырье. В качестве инициаторов могут использоваться различные спирты, кетоны, амины. Количество инициатора необходимо выбирать по экстреграммам. Механизм действия инициатора возможен следующий. При термической деструкции в первую очередь разрываются менее прочные связи и протекают реакции, характеризующиеся наименьшими энергиями активации. К таким реакциям в первую очередь следует отнести реакции деструкции высокомолекулярных ассоциатов. При малых концентрациях инициатора реакции деструкции ингибируются на стадии обрыва алкильных заместителей и связок, разрушая жестко упакованную структуру ассоциатов асфальтенов. Образующиеся при этом осколки рекомбинируют с высокоактивными метильными радикалами, возникающими при разложении инициатора. Взаимодействие радикалов инициатора с диамагнитными молекулами компонентов дисперсионной среды и осколками разрушения ассоциатов асфальтенов приводит к снижению спин-спинового взаимодействия асфальтенов, что препятствует их коагуляции. Таким образом, инициатор

подавляет вторичные реакции, протекающие с образованием низкомолекулярных углеводородов и продуктов уплотнения.

Определение и регулирование устойчивости НДС при пониженных температурах

Низкотемпературная устойчивость нефтяных дисперсных систем 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 испытуемого 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.

Темные 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 состоит 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.

В частности, по мере перемещения нефти от забоя скважины на земную поверхность снижаются температура и давление, в результате чего изменяется равновесие в потоке нефтяного сырья и парафины, асфальтены, вода, песок могут выпадать из него с образованием нефтяных дисперсных структур. Поэтому, исходя из общих положений теории регулируемых фазовых переходов, необходимо повысить устойчивость нефтяного сырья против расслоения внешними воздействиями, например введением различных добавок. Для этого подбирают для каждой нефти свою активирующую добавку. По построенным экстреграммам устанавливают оптимальное количество добавки и вводят ее в систему. Наиболее часто для предотвращения отложений парафинов и асфальтенов на поверхности скважины и оборудования используют активаторы типа концентрата ароматических углеводородов. В результате изменения баланса ассоциаты дисперсной фазы или ядра ССЕ диспергируется, повышается устойчивость дисперсных систем против расслоения, а парафиновые углеводороды и асфальтены выносятся вместе с потоком нефти на поверхность.

На нормальную эксплуатацию трубопроводов и топливопроводов оказывают влияние выпадение кристаллов парафина, образование кристаллогидратов, и ледяных пробок. Все это ведет к закупорке трубопроводов, что особенно часто случается в зимнее время. Для повышения устойчивости перекачиваемых веществ в них вводят в оптимальном количестве различные добавки, регулирующие процессы фазообразования и формирования различных дисперсных структур.

Основные проблемы, возникающие при перекачке высоковязких и высокозастывающих нефтей и нефтепродуктов, связаны с их малой подвижностью, высокой температурой застывания и с отложениями парафина на стенках трубопровода.

Парафиновые отложения характеризуются следующим составом в % масс.: парафины (10 – 75), асфальтены (2 – 5), смолы (11 – 30), связанная нефть или нефтепродукт (до 60), механические примеси (1 – 5).

Образование плотных, трудноудаляемых с металлической поверхности парафиновых отложений происходит только при наличии в нефти и

нефтепродуктах смолисто-асфальтеновых веществ. В их присутствии поверхность отложений имеет развитую шероховатость, при отсутствии – поверхность становится идеально гладкой, а отложения представляют собой слой с рыхлой структурой и низкими механическими характеристиками. Асфальтены способны выпадать из раствора и самостоятельно участвовать в формировании плотных осадков. В присутствии смол этот процесс усиливается. В данном случае парафин является основным материалом отложений, а смолы и асфальтены обладают цементирующими свойствами.

Практика показывает, что для предотвращения отложения парафина при добыче, хранении и транспорте нефти и нефтепродуктов применяются:

- 1 теплоизоляция трубопроводов;
- 2 подогрев;
- 3 перемещение по трубопроводу в турбулентном режиме;
- 4 повышение растворяющей способности за счет использования нефтяных растворителей;
- 5 эффективные покрытия;
- 6 электромагнитное поле или ультразвук;
- 7 ингибиторы парафиноотложений.

Химические соединения, используемые в качестве ингибиторов парафиноотложений, по механизму действия можно разделить на группы:

- 1 адгезионного (смачивающего, гидрофилизующего, покрывающего) действия;
- 2 модифицирующего (депрессорного) действия;
- 3 моющего (комплексного, многофазного детергентного действия).

Механизм действия ингибиторов адсорбционного действия заключается в гидрофиллизации металлической поверхности труб полимерным высокомолекулярным полярным адсорбционным слоем. Этот слой является как бы смазкой для неполярной парафиносодержащей нефтяной фазы, обеспечивающей сокращение отложений на поверхности оборудования.

Ингибиторы модифицирующего действия изменяют кристаллическую структуру парафинов в момент возникновения твердой фазы. Действие модификаторов кристаллов основано на изменении формы и поверхностной энергии кристаллов парафина. В результате образуются дендритные кристаллы парафина, структурно несоединенные друг с другом. Снижается склонность кристаллов к взаимному объединению или присоединению к стенкам трубы. Модификаторы кристаллов известны под названиями депрессантов потери текучести, или реологических присадок. Поверх-

ностно-активные вещества, изменяют поверхностную энергию кристаллов парафина, что приводит к меньшей склонности последних к присоединению к стенкам трубы и слипанию.

Следует отметить, что применение ингибиторов парафиноотложений в ряде случаев ухудшает реологические свойства нефтей настолько, что их перекачка становилась невозможной. Поэтому подбор ингибиторов парафиноотложений должен проводиться тщательно с учетом состава нефти, условий перекачки и добавок различных химических реагентов.

Действие ингибиторов моющего типа заключается в следующем:

1 ингибитор растворяется в нефти непосредственно или через контакт фаз вода – ингибитор – нефть;

2 алкановые блоки ПАВ внедряются в парафиноотложения в момент фазового перехода в твердое состояние и сокристаллизуются с ними;

3 гидрофильные блоки концентрируются на поверхности раздела фаз в воде, стенках оборудования;

4 гидрофобные блоки концентрируются на поверхности раздела фаз в нефти;

5 полярные анионные и катионные группы ПАВ воздействуют на зарождение, рост кристаллов и величину частиц дисперсии асфальтосмолопарафиновых отложений;

6 ингибиторы непрочно адсорбируются на металле и легко смываются потоком воды или нефти;

7 двигаясь с потоком продукции, ингибиторы поддерживают парафины в мелкодисперсном состоянии, обеспечивая отмыв зародышей кристаллов со стенок оборудования.

Для предотвращения образования кристаллогидратов при перекачке газов применяют следующие приемы:

1 подогрев газа;

2 понижение температуры точки росы газа;

3 уменьшение плотности газа извлечением из него тяжелых углеводородов, при этом увеличивается давление и снижается температура, при которых начинают образовываться кристаллогидраты;

4 добавления к газу ингибиторов образования кристаллогидратов – метанола, этанола.

Таким образом, наиболее широко распространенными методами повышения устойчивости нефтяных систем являются введение различных ПАВ, добавок и компаундирование сырья и различных нефтепродуктов.

Нарушение устойчивости НДС приводит к формированию в системе различных дисперсных структур, рассмотрению которых посвящена следующая лекция.

ЛЕКЦИЯ 11. НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СТРУКТУРЫ

В настоящей лекции рассматриваются основные виды дисперсных структур, встречающихся в нефтепереработке, современные представления об их строении и способы получения нефтяных дисперсных структур.

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 процента до нескольких десятков процентов от объёма системы, а в некоторых случаях заполнять практически весь объём. Согласно П.А. Ребинде-ру, структуры в коллоидных и микрогетерогенных системах можно разделить на **коагуляционные** (тиксотропно-обратимые) и **конденсационно-кристаллизационные** (необратимо-разрушающиеся).

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 или гелеобразование.

Согласно принятой в настоящее время терминологии, гелеобразованием называют переход коллоидного раствора из свободно-дисперсного состояния (золя) в связнодисперсное (гель). Термином «застудневание» пользуются для обозначения перехода аналогичного гелеобразанию в растворе высокомолекулярного вещества.

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. Золь с водной дисперсионной средой называются гидрозолями, а с органической – органозолями.

Различают лиофильные и лиофобные золи. Лиофильные золи образуются самопроизвольно и не разрушаются со временем. Лиофобные золи, напротив, постепенно разрушаются вследствие самопроизвольного слипания (коагуляции) или слияния (коалесценции) частиц, хотя при наличии стабилизатора в системе этот процесс может быть очень длительным.

Гели (от лат. *gelo* – застываю) – дисперсные системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой, обладающие некоторыми свойствами твёрдых 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.

Типичные гели в виде студенистых осадков (коагелей) образуются из зольей при их коагуляции или в процессах выделения новой фазы из пересыщенных растворов как низко-, так и высокомолекулярных веществ. Гели с водной дисперсионной средой называют гидрогелями, с жидкой углеводородной средой – органогелями. Отверждение зольей во всём объёме без выделения осадка и нарушения их однородности даёт так называемые лиогели. Вся дисперсионная среда в таких гелях лишена подвижности (иммобилизована) вследствие механического захватывания в ячейках структурной сетки. Чем больше асимметрия частиц, тем при более низком содержании дисперсной фазы образуется гель. Лиогели обладают малой прочностью, пластичностью, некоторой эластичностью и тиксотропией, т. е. способностью обратимо восстанавливать структуру, разрушенную механическим воздействием. Таковы, например, гели мыл и мылоподобных поверхностно-активных веществ, гели гидроокисей многих поливалентных металлов. Высушиванием лиогелей можно получить аэрогели, или ксерогели – микропористые системы, лишённые пластичности, имеющие хрупкую, необратимо разрушаемую структуру. Так получают распространённые сорбенты: алюмогель из геля гидроокиси алюминия и силикагель из студней кремневой кислоты.

Студни – это структурированные системы полимер-растворитель, содержащие связанную и свободную жидкость, обладающие признаками жидкости и твёрдого тела. Студнеобразование это процесс появления и постепенного упрочнения в загустевающей системе пространственной сетки.

При этом образуются структурированные системы, называемые студнями. Свойства студней во многом сходны со свойствами гелей. Однако имеются и принципиальные различия.

1 Причина застудневания состоит в возникновении связей между отдельными макромолекулами высокомолекулярных соединений. Поэтому студни иногда рассматривают как гомогенные системы. Гели же образуются в результате взаимодействия коллоидных частиц, поэтому являются системами гетерогенными.

2 В гелях пространственная сетка образуется за счет ван-дер-ваальсовых сил, в студнях – за счет гораздо более прочных химических и водородных связей.

3 Связи в студнях возникают не только на концах макромолекул, но и между любыми их участками, где имеются группы, способные взаимодействовать между собой. Это, конечно, приводит к различным структурно-механическим свойствам студней и гелей. Большинство студней не тиксотропны.

На процесс образования гелей влияет ряд факторов. Например, концентрация дисперсной фазы сильно сказывается на скорости образования 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. Очень большое значение для гелеобразования имеет форма частиц. Образование лиогеля облегчается если частицы имеют концы, углы и ребра. В этих местах двойные электрические слои или ребра наименее развиты, так что слипание 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 весьма сильно влияет температура. С повышением температуры, в результате увеличения интенсивности броуновского движения, гели могут переходить в структурированную жидкость. Однако исследования показывают, что, например, жидкие углеводородные среды, находящиеся при нормальных пластовых условиях, могут практически полностью потерять текучесть после кратковременного повышения окружающей температуры на 7 – 10 °С. Механизм потери текучести, вероятно, состоит в селективной термоактивации защитных оболочек, образуемых молекулами смол вокруг асфальтенов. Лишенные защитных оболочек, асфальтены приобретают существенную поверхностную активность и начинают играть роль цементирующих агентов в образовании протяженного пространственного каркаса микрокристаллов парафи-

нов, иммобилизирующих молекулы более легких компонентов нефти. В результате подобных процессов система приобретает гелеподобные свойства.

Механическое воздействие, например перемешивание, обычно препятствует образованию геля. Однако в некоторых случаях время образования геля из агрегативно неустойчивых зольей с сильно неоднородными частицами, например, золя оксида ванадия, можно значительно сократить, если сосуд, содержащий золь, медленно вращать. Это явление получило название **реопексии** (от греческого – образование геля при движении). 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. В пользу второй точки зрения свидетельствуют открытые ещё в 19 веке электрокинетические явления в дисперсных системах, в частности, потенциал течения и потенциал седиментации.

Потенциал течения – это явление возникновения разности потенциалов на электродах, расположенных по обеим сторонам неподвижной капиллярно-пористой перегородки при продавливании через неё жидкости.

Потенциал седиментации – это явление возникновения потенциалов на электродах, расположенных на разной высоте в сосуде, в котором происходит оседание частиц дисперсной фазы.

Электрокинетические явления в дисперсных системах объясняются частичным разрушением при движении частицы, диффузионного слоя противоионов, находящихся на периферии дисперсной частицы (двойного электрического слоя) и связанных с частицей только электростатическими силами. Двойной адсорбционный слой может образовываться на любой твердой поверхности, например, на частице твердого парафина в водном растворе щелочи.

Специфическим свойством коагуляционных структур является тиксотропия – это способность структур после их разрушения в результате какого-либо механического воздействия самопроизвольно восстанавливаться во времени. Сущность тиксотропии заключается в том, что связи, которые были разрушены при механическом воздействии, восстанавливаются в результате случайных удачных соударений частиц, находящихся в броунов-

ском движении. Тиксотропия имеет место не только, когда система находится в покое, но и при течении системы 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. 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 течение сильно затрудняется или приостанавливается.

К конденсационно-кристаллизационным структурам относятся структуры, возникающие либо в результате образования прочных химических связей между частицами – конденсационные структуры, например, нефтяной кокс (типичной конденсационной структурой является гель кремневой кислоты), или вследствие сращивания кристалликов в процессе выкристаллизовывания новой фазы – кристаллизационные структуры, например, нефтяные парафины. Мельчайшие частицы новой (дисперсной) фазы, возникнув в недрах гомогенной среды, увеличиваются в размерах, срастаются и образуют структурную сетку с прочными фазовыми, или когезионными 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 образующихся кристаллов, а также условия их срастания, например, скорость нагревания или охлаждения системы.

Механические свойства концентрированных систем, в которых частицы дисперсной фазы имеют сольватные оболочки, обычно значительно ниже механических свойств систем с коагуляционными и конденсационно-

кристаллизационными структурами. Благодаря образованию сольватных оболочек у частиц система пластифицируется, понижается её прочность и у неё появляются пластично-вязкие свойства, тогда как при возникновении пространственных структур повышаются упруго-хрупкие свойства.

В настоящее время активно развивается теория о так называемом **фрактальном** строении дисперсных структур, в том числе и нефтяных. **Фракталы** – это объекты древовидной, коралловидной и других сложных форм, обладающие свойствами однородности и самоподобия, и особенно-стью неплотно занимать окружающее их пространство. Термин «фрактал» (fractus – дробный, ломаный) был введен профессором Гарвардского университета Б. Мандельбротом. Рождение фрактальной геометрии принято связывать с выходом в 1977 году книги Мандельброта «*The Fractal Geometry of Nature*». В его работах использованы научные результаты других ученых, работавших в период 1875-1925 годов в той же области (Пуанкаре, Фату, Жюлиа, Кантор, Хаусдорф). Но только в наше время удалось объединить их работы в единую систему. Определение фрактала, данное Мандельбротом, звучит так – «Фракталом называется структура, состоящая из частей, которые в каком-то смысле подобны целому».

Распространенность фрактальных структур в природе невообразима. Фрактальны пористые минералы и горные породы; расположение ветвей, узоры листьев, капиллярная система растений; кровеносная, нервная, лимфатическая и др. системы в организмах животных и человека; реки, облака, линия морского побережья, горный рельеф, «морозные» узоры на стекле и многое другое. Мало того, фрактальны практически все поверхности твердых тел. В последнее время появляются теории фрактального строения физического вакуума.

Главными свойствами фракталов является – **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. В самом простом случае небольшая часть фрактала содержит информацию о всем фрактале.

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.

Идея объединения сложных структурных единиц З.И. Сюняева и па-

рамагнетизма Ф.Унгера, за счет идеи фрактальности принадлежит уфимской группе ученых, и экспериментально доказана И. Мухаметзяновым. Им было получено доказательство изменения парамагнетизма (увеличения от периферии к ядру) для парамагнитных ассоциатов в НДС на основании математических расчетов фрактальных систем.

Для описания фрактальных структур, встречающихся на микромасштабах, широко используют понятие **кластер** – это скопление близко расположенных, тесно связанных друг с другом частиц любой природы (атомов, молекул, ионов и иногда ультрадисперсных частиц) общим количеством 2 – 100 частиц, которые внутри системы сохраняют свою индивидуальность. В последнее время термин кластер распространяется и на системы, состоящие из большого числа связанных макроскопических частиц.

Разработано множество модельных механизмов формирования фрактальных кластеров. Это во многом связано с развитием и все более широким внедрением вычислительной техники. Проведено огромное количество численных экспериментов, в которых выявлялись закономерности фрактальной природы реальных объектов на основе модельных механизмов. Среди моделей агрегации следует выделить модель агрегации, ограниченной диффузией (DLA или ОДА), модель ограниченной диффузией кластерной агрегации (DLCA) и модель кластер-кластерной агрегации (ССА).

Многие реальные физические процессы хорошо описываются DLA – моделью. Это прежде всего электролиз, кристаллизация жидкости на подложке, осаждение частиц при напылении твердых аэрозолей. В DLA – процессе на начальном этапе в центре области устанавливается затравочное зерно, затем из удаленного источника на границе области поочередно выпускаются частицы, которые совершают броуновское движение и в конечном итоге прилипают к неподвижному зерну. Таким образом, происходит рост DLA – кластера.

При помощи ССА – процесса моделируются гелеобразование и формирование связанно-дисперсных систем. В этом процессе нет затравочного зерна. В кластер–кластерной модели в пространство одновременно запускается большое количество частиц. В результате случайных блужданий и агрегации частиц и кластеров формируется большое число малых кластеров. Дальнейшее движение и агрегация кластеров приводит к образованию сети или одного большого кластера. Несмотря на кажущуюся хаотичность, такой кластер имеет внутренний порядок. В пределе система может превратиться в один гигантский кластер.

Кластеры, имеющие характерную ветвистую структуру и обладающие общими свойствами фрактальных структур, как, например, диффузионный характер движения частиц, принято называть **фрактальными структурами**. В работах Ф.Г. Унгера доказывается, что фрактальные структуры, возникают как устойчивые образования, когда требуется осуществить захват пространства малым числом элементов, в роли которых выступают парамагнитные соединения. На рис. 21 представлена DLA модель фрактальной структуры.



1 – центральное ядро, состоящее из наиболее активных парамагнитных частиц;

2 – первая сольватная оболочка (преимущественно диамагнитные частицы);

3 – недостроенная внешняя сольватная оболочка (преимущественно немагнитные соединения).

Рис. 21. Фрактальный кластер (**DLA-модель**)

В рамках компьютерного моделирования Д.В. Куликов произвел классификацию основных типов макроструктур в нефтяных дисперсных системах 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 асфальтовых ассоциатов, сфероидной и зернистой структур, было выделено по 3 стадии:

1. Химическая трансформация углеводородной системы, при которой происходит накопление концентрации парамагнитных компонентов, инициирующих процесс структурирования. Стадия является длительным физико–химическим процессом, в результате которого происходит изменение, как концентрации фракций, так и концентрации частиц. 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. Новый уровень дисперсной фазы образуется в момент достижения критической концентрации парамагнитной фракции, когда углеводородная система достигает крайне 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 рис. 22.

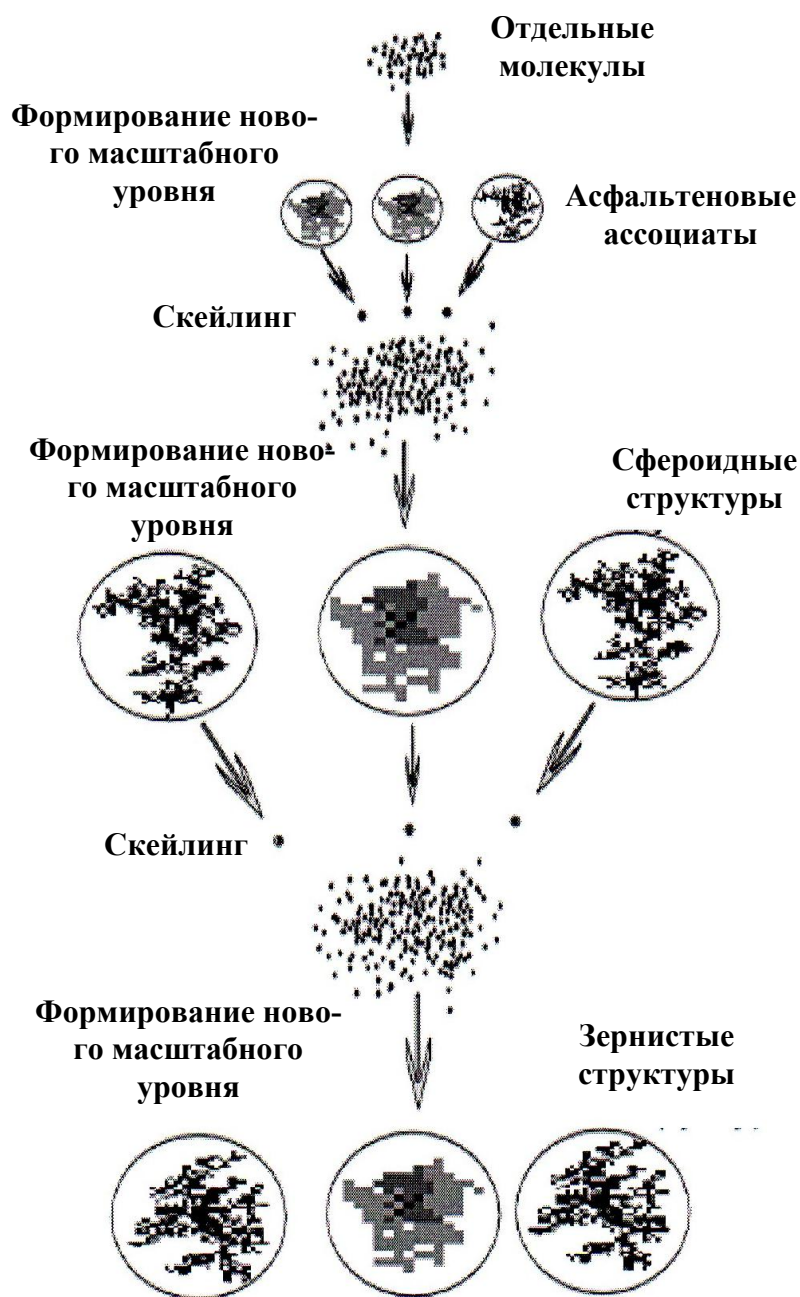


Рис.22. Иерархическая последовательность стадии роста дисперсной фазы в критических точках.

При помощи трансмиссионной и оптической микроскопии Д.В. Куликов выявил в нефтяных пеках 4 масштаба надмолекулярных структур:

- 1 первичные асфальтеновые ассоциаты с размером 7 – 10 нм;
- 2 сфероидные образования 100 – 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 НДС являются «пены» – ячеистые полидисперсные системы, представляющие собой совокупность пузырьков газа (пара), разделённых тонкими прослойками жидкости.

Пенные плёнки, разделяющие пузырьки, соединяются, образуя утолщения, называемые треугольниками Плато (рис. 23).

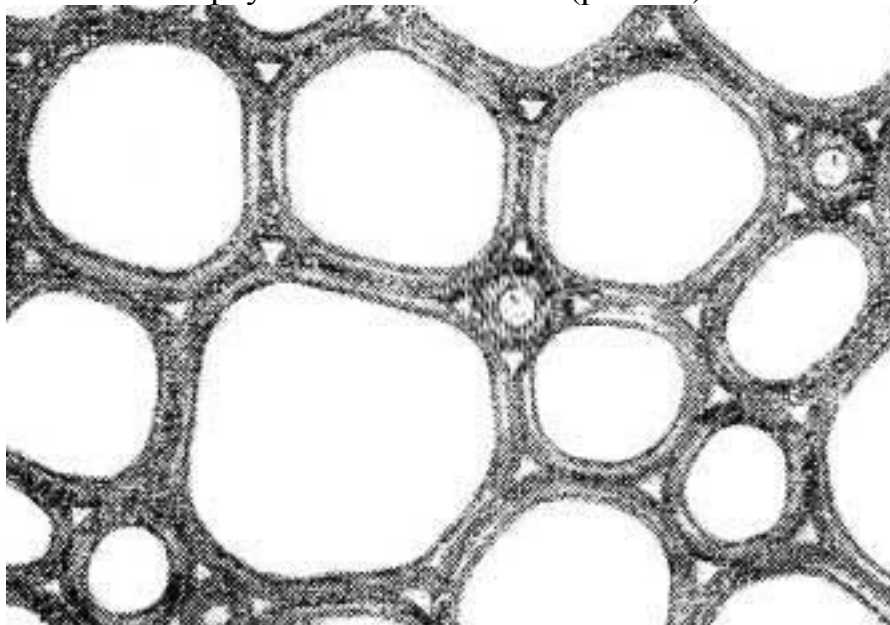


Рис. 23. Структура пены непосредственно после образования

Плато установил, что в одном месте соединяется только стенки трёх пузырьков, которые образуют угол $\sim 120^\circ$. Пенные плёнки – это плоскопараллельные жидкие слои. Поверхность жидкости в треугольниках Плато вогнута. В месте соприкосновения пузырьков возникает капиллярное давление, вызывающее отсос жидкости из плёнок к утолщённым местам соединений, и пенные плёнки постепенно утончаются. Одновременно происходит стекание жидкости под действием её веса от верхних частей пены к нижней. Пенные плёнки в верхней части становятся наиболее тонкими и рвутся, пена разрушается.

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

Способы получения нефтяных дисперсных структур

В зависимости от способа получения нефтяные дисперсные структуры делятся на:

- 1 образованные в результате фазовых переходов (физические способы);
- 2 сформированные при фазовых превращениях в результате протекания химической реакции (физико – химические способы).

Независимо от способа получения нефтяных дисперсных структур они состоят из дисперсных частиц, обладающих большой площадью межфазной поверхности. Такие системы термодинамически неустойчивы и стремятся перейти в более устойчивое состояние. Это достигается при увеличении радиуса ядер частиц и уменьшении их удельной поверхности. В зависимости от природы сырья и способов получения 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

На НПЗ получают высокомолекулярные соединения нефти (такие как парафины, церезины, асфальтит) путем регулирования их физических превращений. Твердые углеводороды обычно получают из вакуумных дистиллятов и остатков и в зависимости от степени очистки (содержания масел) делятся на гачи и петролатумы, и глубокоочищенные твердые углеводороды парафины и церезины.

Физико-химические свойства парафинов и церезинов зависят не только от химического состава, но и от степени полидисперсности и кривой распределения дисперсных частиц. Регулируя внешними воздействиями (состав и количество растворителя, температура, скорость охлаждения

и т.д.) степень полидисперсности, влияют на содержание масла и физико-химические свойства парафинов и церезинов.

Обычно из фракции 350 – 550 °С получают крупнокристаллические парафины, которые можно разделить на низко– (с температурой плавления 28 – 45 °С), средне– (45 – 60 °С) и высокоплавкие (более 60 °С). Церезины выделенные из остаточных продуктов (более 500 °С) в условиях повышенной вязкости имеют микрокристаллическую структуру. Поэтому толщина адсорбционно-сольватных слоев на поверхности ядер церезинов несколько больше чем вокруг ядер парафинов, и связи с этим, и содержание масла даже в глубокоочищенных церезинах более 1 %масс.

В процессе переработки нефти возможно получение не только углеводородов кристаллической (парафины, церезины) структуры, но и аморфной, например, асфальт процесса деасфальтизации гудрона бензином, на 70 – 80 %масс. состоящий из асфальтенов.

Примеры физико-химических способов получения нефтяных дисперсных структур

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 (тяжёлый газойль каталитического крекинга) при температурах 1200 – 1500 °С. Нефтяные коксы (рядовой и игольчатой структуры) являются широко распространенными продуктами и используются чаще всего в качестве наполнителей в углеродо-наполненных 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 нановолокна и игольчатые коксы. Углеродные наноструктуры в научно–технической литературе часто обозначают как «vapor-grown carbon fibers», «carbon nanotubes», «carbon filaments», «carbon fibrils», «волокнистый углерод», «каталитический filamentарный углерод», «волокнистый пироуглерод». Наиболее точным и классическим названием является термин «углеродные нанотрубки» или «нановолокна». Они образуются в результате протекания реакций при пи-

ролизе 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 непольные 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.

По литературным данным, 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.

Несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, нанотрубки оказались на редкость прочным материалом как на растяжение, так и на изгиб. Модуль упругости вдоль продольной оси нанотрубки превышает 600 ГПа, тогда как у легированной стали и наиболее упругого металла иттрия составляет 200 и 520 ГПа, соответственно.

Благодаря комплексу свойств нанотрубки и нановолокна уже находят применение в качестве сорбентов, армирующих добавок в композиционных материалах с целью достижения высокой прочности, как добавки в полимерных материалах для получения электропроводящих композитных полимеров, как компонент 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.

Игольчатые коксы, как и нановолокна, представляют собой анизотропный материал с ярко выраженной волокнистой структурой (рис. 24). Получают их методом модернизированного замедленного коксования. Высококачественные электроды для сталелитейной промышленности произ-

водят только на основе игольчатого кокса. Обычно игольчатый кокс хорошего качества представляет собой плотную массу со структурой углеродных нитей или иголок, ориентированных в одном направлении. Ярко выраженная кристаллическая структура игольчатого кокса и обеспечивает такие свойства, необходимые для производства графитизированных электродов, как низкий коэффициент термического расширения и низкое электрическое сопротивление.

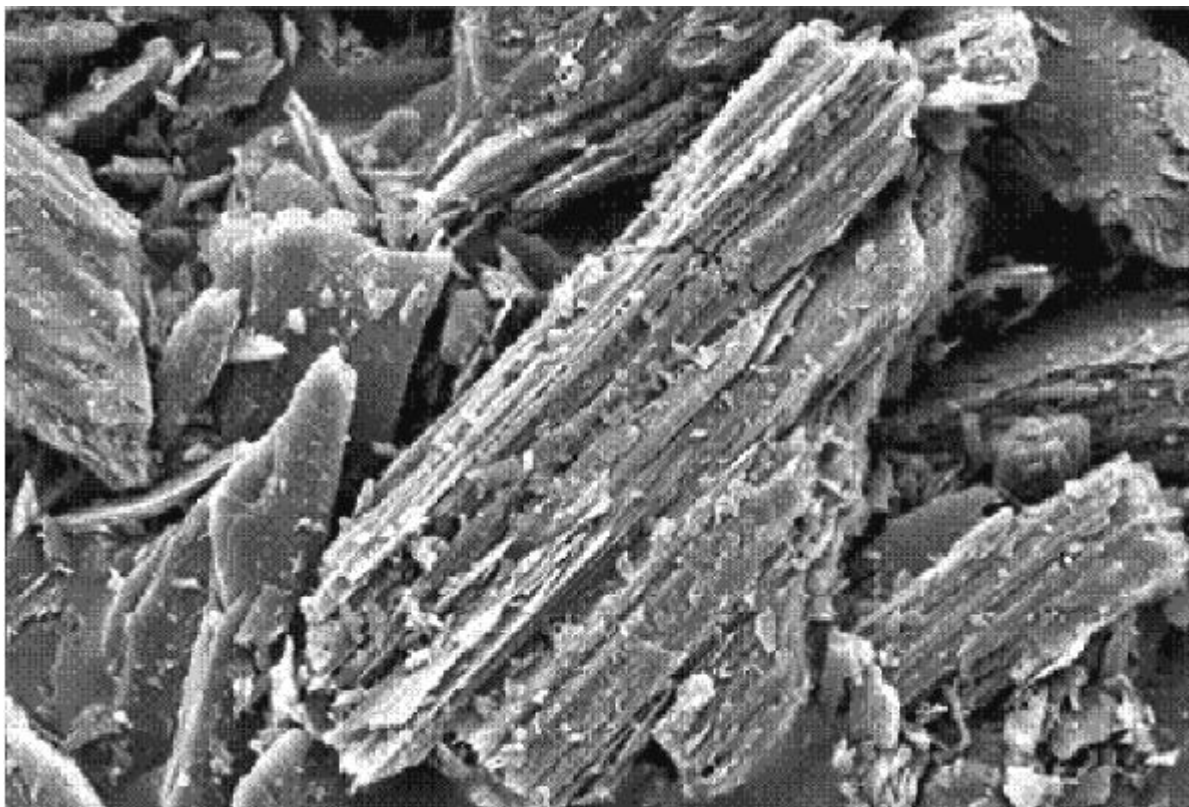


Рис. 24. Структурные фрагменты игольчатого кокса

Формирование в нефтяных системах дисперсных структур влияет на их свойства, и в первую очередь механические или реологические, рассмотрению которых посвящена следующая лекция.

ЛЕКЦИЯ 12. СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дисперсные структуры характеризуются поверхностными и объемными характеристиками. К объемным характеристикам относится энергия и сила ММВ, обуславливающие возникновение, рост и разрушение дисперсных структур и образующих их элементов и влияющие на такие свойства системы, как механическая прочность, структурная вязкость или реологические свойства, устойчивость против расслоения, массоемкость и пр.

К поверхностным характеристикам дисперсных структур относится адсорбционная и реакционная способности.

Взаимодействие дисперсной фазы с дисперсионной средой, сопровождающееся увеличением массы дисперсной фазы, называется положительной массоемкостью (адсорбционная, кристаллизационная, конденсационная, экстракционная способности). То же явление, обуславливающее уменьшение массы дисперсной фазы, принято называть отрицательной массоемкостью (испаряющая, десорбционная, растворяющая способность).

При контакте дисперсной структуры с газообразными и жидкими нефтепродуктами происходит либо физическая адсорбция (взаимодействие осуществляется за счет дипольных, дисперсионных сил), либо хемосорбция (образование химических связей). По типу физической адсорбции происходит взаимодействие жидкой и твердой фракции в пеках, углерода с жидкими компонентами углеродонаполненных композиций, газов с поверхностью нефтяного углерода при относительно невысоких температурах. Хемосорбция наиболее характерна при повышенных температурах.

Под **механической прочностью** понимают способность дисперсной структуры сопротивляться разрушению (нарушению сплошности структуры, разделению её на части), происходящему в результате механического напряжения (сжатие, изгиб, растяжение).

В молекулярном состоянии прочность нефтяных систем равна нулю, а силы сцепления между молекулами обуславливают вязкость системы. В обратимом свободно-дисперсном состоянии при внешних воздействиях механическая прочность существенно зависит от значения радиуса ядра ССЕ, а так же от объемных и поверхностных характеристик. В связанно-дисперсном состоянии прочность НДС может быть охарактеризована такими свойствами как: пластичность, температура размягчения, пенетрация и пр. Когда связно -дисперсное состояние обусловлено силами химическо-

го взаимодействия, механической прочностью может быть оценена разрушаемость твердого тела под влиянием внешних сил, механической прочностью на изгиб или удар.

По мере перехода от молекулярного в свободно-дисперсное, а затем в связно- дисперсное состояние непрерывно изменяется структурно-механическая прочность. На первом этапе образуются частицы с толстыми адсорбционно-сольватными оболочками, при этом связи между ССЕ практически отсутствуют. В таком состоянии НДС имеет низкую механическую прочность и высокую кинетическую устойчивость. Низкая механическая прочность НДС обусловлена тем, что силы ММВ между дисперсными частицами действуют через толстые 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.

С ростом температуры происходят структурные превращения нефтяных систем согласно рис. 25: связно-дисперсная система (гель или студень) (участок АВ) \Leftrightarrow свободно-дисперсная система (золь) (участок ВС) \Leftrightarrow условно молекулярный раствор (участок CD) \Rightarrow свободно-дисперсная система (золь) (участок DE) \Rightarrow связно-дисперсная система (гель или твердая пена) (участок EG). Низким температурам соответствуют обратимые фазовые переходы с выделением частиц твердых углеводородов, высокотемпературная область отвечает необратимым фазовым переходам, сопровождающимся изменением химического состава дисперсной фазы в процессе высокотемпературной кристаллизации при формировании нефтяного углевода.

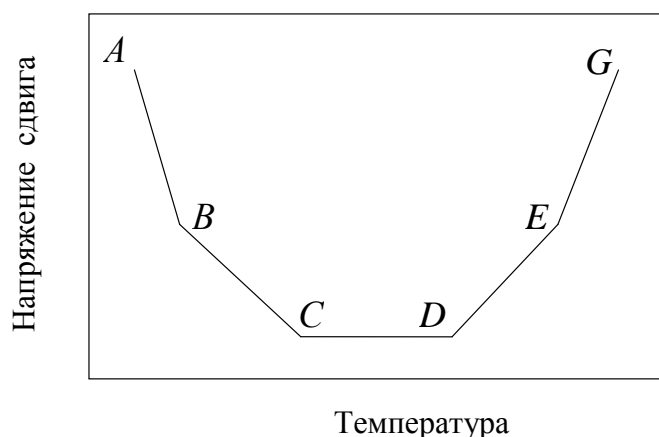


Рис.25. Влияние температуры на механическую прочность (напряжение сдвига) дисперсных систем

На рис. 25 схематично представлены фазовые переходы в НДС в зависимости от температуры. Разделение схемы на два участка *AC* и *DG* основано на различии в прочности связи между молекулами. Зона *AB* соответствует коагуляционной структуре НДС и обусловлена контактом компонентов (например, парафинов и/или асфальтенов) друг с другом через жидкую прослойку, т.е. НДС находится в структурированном состоянии. Коагуляционные структуры в этой области способны разрушаться и восстанавливаться. Эту зону можно разделить на несколько зон: зону упруго-хрупких студней и зону упруго-пластичных гелей. Точка, разделяющая эти зоны, соответствует температуре стеклования.

Точка *B* соответствует температуре плавления (или температуре застывания) нефтепродукта. С повышением температуры система становится текучей, гель переходит в структурированную жидкость (зона *BC*). Этому способствует снижение концентрации ассоциатов в системе за счет их распада. В зоне *BC* отдельные частицы высокомолекулярных соединений связаны друг с другом в рыхлые агрегаты, обладающие повышенной подвижностью и склонностью к слипанию. В зоне *BC* нефтепродукт является неустойчивой системой. Регулирование устойчивости на участке *AC* достигается изменением концентрации и соотношения твердых углеводородов, состава и молекулярной структуры жидкой фазы, температуры, различных добавок и т.п.

Дальнейшее повышение температуры системы сопровождается непрерывной дезагрегацией частиц в ассоциатах и переходом ее в устойчивое состояние условно молекулярных растворов. В зоне *CD* нефтяная многокомпонентная система не обладает аномальными свойствами, ее вязкость зависит только от природы нефтепродукта и температуры.

Начиная с точки *D*, в НДС вновь проявляются аномальные изменения. Однако причины, вызывающие эти явления, иные чем на участке *AC*. Если на участке *AC* происходит агрегатирование молекул и частиц друг с другом за счет сил межмолекулярного притяжения, то на участке *DG*, особенно на его конечных точках, соединения молекул друг с другом обуславливается химическими связями. Отличительной особенностью участка *DG* является то, что в процессе химических превращений происходит непрерывное изменение состава и соотношения дисперсная фаза – дисперсионная среда за счет перехода асфальтенов, полициклических ароматических углеводородов из дисперсионной среды в дисперсную фазу и отвода части продуктов деструкции из зоны реакции.

В зоне *DE* в результате образования жидких и твердых агрегативных

частиц и непрерывного увеличения соотношения дисперсная фаза – дисперсионная среда и инверсии фаз получается вязкая, пластичная и эластичная масса, в которой надмолекулярные структуры еще не соединены друг с другом. Образованию физических связей при высоких температурах в зоне *DE* мешает интенсивное броуновское движение, а также сольватные оболочки вокруг частиц. При охлаждении такой системы образуется коагуляционная эластичная структура – нефтяной пек.

В зоне *EG* образуются химические связи между частицами и сращение частиц в процессе выкристаллизации новой фазы. Получаемое твердое вещество – кокс, проявляет главным образом упруго-хрупкие свойства.

При переходе в связано-дисперсное состояние структура НДС может быть различной, что сказывается на ее свойствах. В кристаллических телах структурные единицы образуют правильную пространственную структуру (парафин). При беспорядочном расположении ССЕ образуется изотропная структура (асфальтены, битумы и т.д.). Изотропное состояние (аморфное) характеризуется отсутствием строгой периодичности, присущей кристаллам (не имеет точки плавления или застывания). Следует также выделить анизотропную структуру, которая характеризуется зависимостью физико-химических свойств от направления, например, графит. Поэтому свойства таких веществ определяют вдоль главной оси симметрии и перпендикулярно к ней.

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

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 коллоидных структурах модуль упругости определяется, главным образом, формой и степенью ориентации частиц относительно друг друга. Увеличению модуля упругости способствует повышение степени дисперсности компонентов дисперсной фазы.

Упругая деформация обнаруживается также для пен и концентриро-

ванных 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.

Вязкость зольей с низкой концентрацией дисперсной фазы определяется в основном вязкостью дисперсионной среды. А. Энштейном было показано, что введение в дисперсионную среду частиц дисперсной фазы приводит, вследствие диссипации энергии при вращении частиц в поле сдвиговых деформаций дисперсионной среды, к увеличению вязкости η , пропорциональному объёмной доле дисперсной фазы φ :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta} = k\varphi \quad (58)$$

где η_0 – динамическая вязкость дисперсионной среды, Па × с;
 k – константа, для сферических частиц равна 2,5.

Изменение вязкости, связанные с ориентацией и деформацией частиц дисперсной фазы в малоконцентрированных системах обычно невелико.

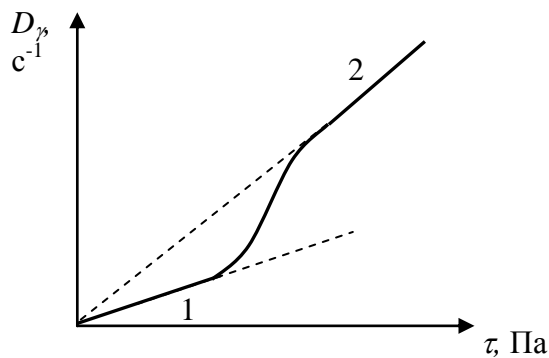


Рис. 26. Реологическая кривая свободнодисперсной системы

На рис. 26 показана реологическая кривая свободнодисперсной системы. При малых скоростях сдвига эффективная вязкость ($\eta_{эф} = \tau/D\dot{\gamma}$) 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 пол-

ностью ориентированными в потоке частицами. Подобным образом ведут себя, например, нефтяные остатки и битумы в расплавленном состоянии, жидкие нефтяные топлива.

Более резко изменяется вязкость связнодисперсных 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 Ребиндеру, полной реологической кривой, приведенной на рис. 27.

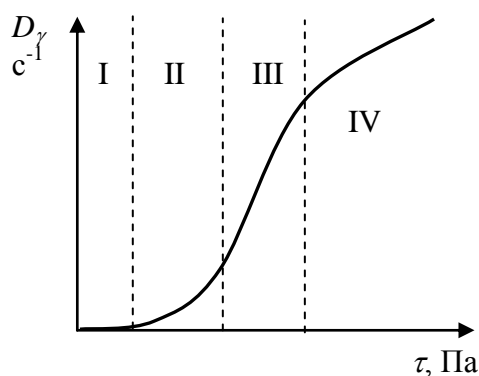


Рис. 27. Полная реологическая кривая структурированной дисперсной системы

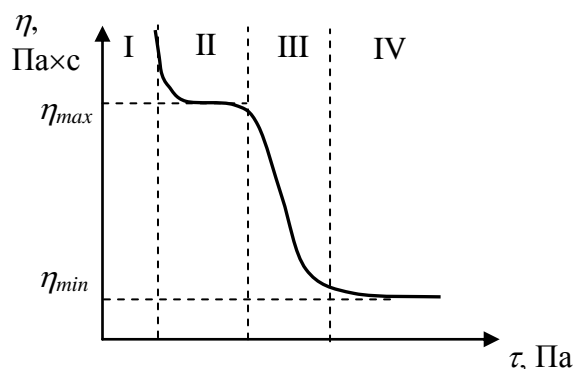


Рис. 28. Полная реологическая кривая в координатах $\eta - \tau$

Полная реологическая кривая может быть представлена также в виде зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига рис. 28.

При самых малых напряжениях сдвига система может вести себя как твердообразная с высокой вязкостью (модель Кельвина), что соответствует участку I. При повышении напряжения сдвига наступает состояние, при котором в системе начинается медленное вязкопластическое течение – область ползучести по Шведову (участок II). Точка, на границе участков I и II характеризует предел текучести системы. На этом участке сдвиг осуществляется за счет флуктуационного процесса разрушения и последующего восстановления коагуляционных контактов, который под действием приложенного напряжения приобретает направленность. Участок III характеризует вязкопластическое 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 в условиях ламинарного течения проявляет свойства ньютоновской жидкости.

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 Рейнольдса.

Вязкость растворов полимеров (студней) выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций. Вязкость полимера зависит от природы и температуры растворителя. Чем лучше полимер растворяется в данном растворителе, тем выше вязкость раствора. В «плохом» растворителе макромолекулы малосольватированы, свернуты в компактные клубки – вязкость раствора низкая.

Вязкость раствора зависит еще и от условий определения. Одни и те же макромолекулы могут находиться в различных конформационных состояниях: от линейных до глобул. По этой причине вязкость концентрированных растворов может быть анизотропной, т. е. неодинаковой в различных направлениях. Вязкость раствора с вытянутыми и ориентированными хаотично макромолекулами выше вязкости раствора с макромолекулами в форме клубков и глобул.

Таким образом, вязкость растворов высокомолекулярных веществ, имеющих одинаковый состав, концентрацию и температуру, может быть переменной. Поэтому ее сравнивают с вязкостью растворителя. Для растворов высокомолекулярных соединений различают относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкость.

Относительная вязкость $\eta_{отн}$ – это отношение вязкости раствора η к вязкости растворителя η_0 .

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (59)$$

Удельная вязкость $\eta_{уд}$ – это относительное приращение вязкости растворителя при введении в него полимера:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{отн} - 1 \quad (60)$$

Зависимость удельной вязкости не слишком концентрированных растворов от концентрации обычно удовлетворительно описывается уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta_{y\partial}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 \cdot c \quad (61)$$

где $\eta_{y\partial}/c$ – приведенная вязкость;

$[\eta]$ – характеристическая вязкость;

k – константа Хаггинса, она зависит от природы растворителя и не зависит от молярной массы полимера; в «хороших» растворителях $k = 0,2 - 0,3$; c – концентрация раствора.

При $c \rightarrow 0$ (в разбавленных растворах):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left\{ \frac{\eta_{y\partial}}{c} \right\} \quad (62)$$

Характеристическая вязкость $[\eta]$, отражающая гидродинамическое сопротивление молекул полимера потоку жидкости, может быть определена для разбавленных растворов полимеров графически (рис. 29).

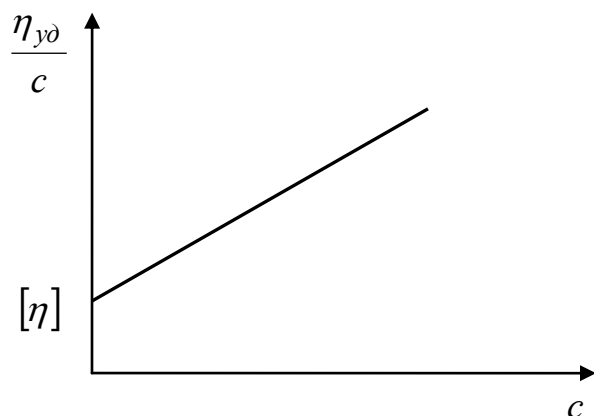


Рис. 29. График для определения характеристической вязкости полимерных растворов

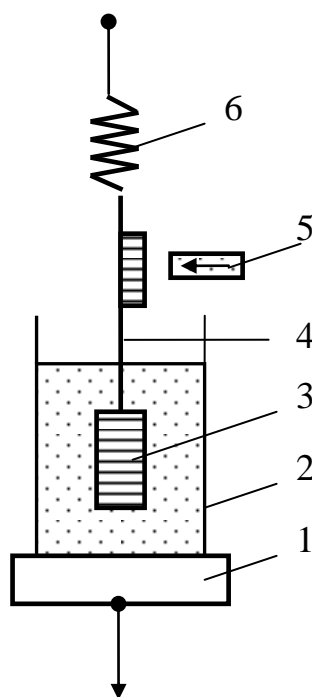
По оси ординат откладывают значения $\eta_{y\partial}/c$, определенные опытным путем для разбавленных растворов полимера, а по оси абсцисс – соответствующие концентрации. Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, соответствует характеристической вязкости.

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.

В основе метода 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 рис. 30.



1 – столик, 2 – кювета, 3 – рифленая пластинка, 4 – жесткая нить, 5 – микроскоп, 6 – динамометр.

Рис. 30. Схема прибора Вейлера и Ребиндера для определения структурно-механических свойств дисперсных систем

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 микроскопа 5. Напряжение сдвига τ вычисляют по растяжению предварительно прокалиброванной пружины и соответствующему этому растяжению усилию F по уравнению:

$$\tau = \frac{F}{2s} \quad (63)$$

где s – площадь боковой поверхности пластинки 3.

Наиболее широко распространенным методом определения струк-

турно-механических свойств является метод ротационной вискозиметрии. В основу метода положено влияние последовательного разрушения дисперсных структур при переходе от малых градиентов скорости к большим и обратно.

Наиболее простая модель ротационного вискозиметра Rheotest RV 2.1, на основе которой был разработан ГОСТ 1929 «Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре». Внешний вид ротационного вискозиметра марки Rheotest RV 2.1 приведен на рис. 31.



Рис. 31. Внешний вид ротационного вискозиметра марки Rheotest RV 2.1

Универсальные вискозиметры марки «Реотест» 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 внут-

ренным цилиндром и неподвижным наружным цилиндром. В измерительных устройства «Конус – Плита» исследуемое вещество подвергается сдвигу в клиновом зазоре между неподвижной плитой и вращающимся конусом.

Вискозиметры марки «Реотест» являются универсальным прецизионным инструментом, позволяющим в лабораторных условиях фиксировать кривые текучести в больших диапазонах напряжений и скоростей сдвига, а также измерять структурную вязкость, дилатансию, тиксотропию и реопексию. Рабочий температурный диапазон измерений находится в пределах от минус 60 до плюс 300 °С.

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 [skt].

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

$$\eta = \frac{c \cdot \alpha}{D_\gamma} \quad (64)$$

где η – динамическая вязкость, Па × с;

c – постоянная измерительной системы, Па/skt;

D_γ – скорость сдвига, с⁻¹;

$\tau = c \cdot \alpha$ – напряжение сдвига, Па.

Определение реологических свойств образцов при помощи метода консистометрии основан 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 грузом. Сопротивление пенетрации индентора складывается из трения исследуемого материала по боковой поверхности и гидроста-

тического давления на дно рабочего стакана.

Численные значения динамической вязкости образца и скорости сдвига рассчитываются по формулам:

$$\eta = \frac{G_m \cdot K}{D_\gamma}, \quad D_\gamma = \frac{l}{t} \quad (65)$$

где η – динамическая вязкость, мПа × с;
 G_m – нагрузка на индентор, (от 250 до 20000) г;
 l – путь пройденный индентором, см;
 t – время движения индентора, с;
 K – постоянная прибора,
 D_γ – скорость сдвига, см/с.

Ниже рассмотрена сущность методов используемых для определения структурно-механических или реологических свойств битумов и битумных мастик:

1 Температуру размягчения определяют по методу кольца и шара (метод «К и Ш») по ГОСТ 11506. За температуру размягчения принимают температуру, при которой размягчённый образец, находящийся в кольце, под действием шарика коснётся нижней площадки прибора.

2 Пенетрация битума, или его свойство оказывать сопротивление проникновению иглы при стандартной нагрузке и заданной температуре, определяется в соответствии с ГОСТ 11501.

3 Температура хрупкости по Фраасу определяется по ГОСТ 11507. Сущность данного метода заключается в охлаждении и периодическом изгибе образца битума или мастики и определении температуры, при которой появятся сплошные трещины или образец сломается.

4 Растяжимость или дуктильность определяют по ГОСТ 11505. Сущность метода заключается в определении длины, на которую может растянуться без разрыва образец, залитый в форму, раздвигаемую с постоянной скоростью при заданной температуре.

5 Эластичность битумов, главным образом, битумно-полимерных композиций определяют 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 час при температуре опыта. По истечении часа при помощи линейки из-

меряют длину нитей битума каждой половинки образца. Эластичность в % рассчитывают по формуле:

$$\varepsilon = 100 - \left[\frac{l_1 + l_2 - l_0}{200} \right] \cdot 100 \quad (66)$$

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.

Методы определения пластичных и упругих свойств твердых дисперсных структур, таких как кокс, рассмотрены в лекции 3.

ЛЕКЦИЯ 13. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ НДС. НЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ

Одним из основных направлений физико-химической механики дисперсных систем является изучение возникновения и разрушения всевозможных пространственных структур как взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, включая различные этапы получения материалов с заданной дисперсной структурой и совокупностью механических и физико-химических характеристик. Процессы добычи, транспортировки и переработки нефти сопровождаются образованием дисперсных систем различных типов (эмульсий, пен, суспензий, аэрозолей) и их разрушением. В связи с вышесказанным, опираясь на теоретические основы формирования, особенности строения и свойств нефтяных дисперсных систем, рассмотренные в предыдущих лекциях, далее более подробно остановимся на способах получения, регулирования свойств и структуры таких НДС, как эмульсии, пены, суспензии и аэрозоли.

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 солюбилизации, приводящих к увеличению дисперсности и коллоидной устойчивости системы.

НДС могут быть получены путем диспергирования сравнительно больших частиц, либо в результате протекания в системе конденсационных процессов.

Диспергирование может протекать в результате:

1 механического воздействия, например, пропускания газов через слой жидкости, распыления жидкостей форсунками, измельчения твердых тел при помощи мельниц, дробилок и пр.

2 химического воздействия различных реагентов, регулирующих межмолекулярные взаимодействия в системе, например, перевода свежего осадка асфальтенов в диспергированное состояние при добавлении бензола.

3 комбинированного воздействия механических и химических факторов.

Большое распространение в нефтепереработке имеют конденсационные методы, которые можно разделить на следующие типы:

1 физические, например, кипение, конденсация, экстракция, кристал-

лизация и пр.;

2 химические, например, полимеризация, поликонденсация, крекинг и пр.;

3 комбинированное действие физических и химических факторов.

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, подразделяются по размерам и концентрациям дисперсной фазы:

- менее 100 нм – коллоидная или ультрамикрорегетерогенная;
- более 100 нм – микрорегетерогенная.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии делят на:

- разбавленные – до 0,1 %об.;
- концентрированные – от 0,1 до 74 %об.;
- высококонцентрированные – более 74 %об.

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 эмульсии можно судить по разности между плотностями воды и нефти $\Delta\rho$, а также отношению суммарного содержания асфальтенов (C_{ac}) и смол ($C_{см}$) к содержанию парафинов ($C_{ПН}$) в нефти, т.е. $(C_{ac} + C_{см})/C_{ПН}$. 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 следующие группы:

1. в зависимости от соотношения плотностей воды и нефти эмульсии классифицируют на:

- трудно расслаиваемые ($\Delta\rho = 0,200 \div 0,250$ г/см³);
- расслаиваемые ($\Delta\rho = 0,250 \div 0,300$ г/см³);
- легко расслаиваемые ($\Delta\rho = 0,300 \div 0,350$ г/см³).

2. по показателю $(C_{ac} + C_{см})/C_{ПН}$ нефти подразделяют на:

- смешанные ($(C_{ac} + C_{см})/C_{ПН} = 0,951 \div 1,400$);
- смолистые ($(C_{ac} + C_{см})/C_{ПН} = 2,759 \div 3,888$);
- высокосмолистые ($(C_{ac} + C_{см})/C_{ПН} = 4,774 \div 7,789$).

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 поверхность 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 – дисперсной фазы, 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 следующих методов:

1. механическое диспергирование:
 - метод прерывистого встряхивания или пульсации 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 пропуском её через мелкие отверстия при высоком давлении).

Устройство для смешивания нефти с водой и деэмульгатором приведено на рис. 32.

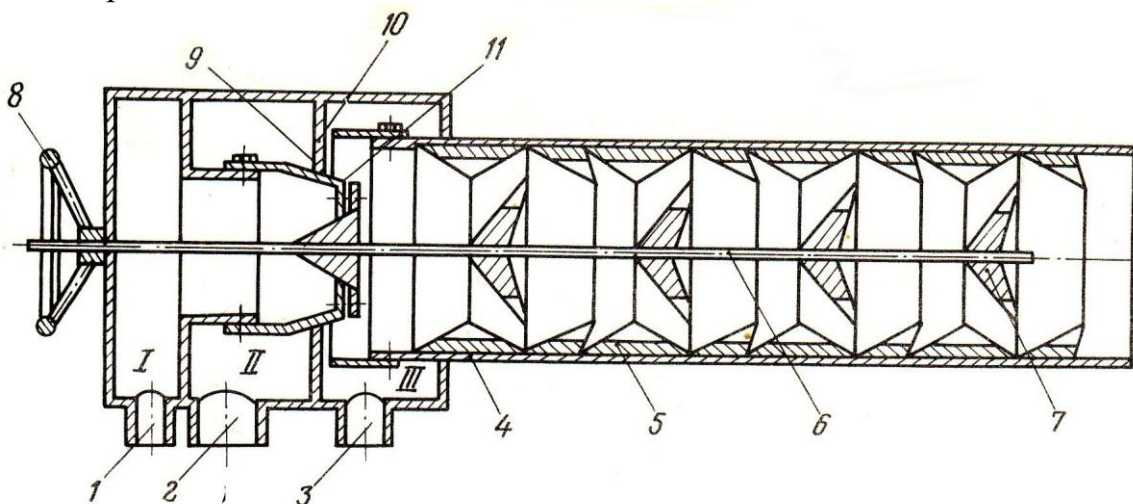


Рис. 32. Устройство для смешивания нефти с водой и деэмульгатором

Данный смеситель предназначен для непрерывного получения водо-нефтяной эмульсии требуемой дисперсности на установках обессоливания нефти, в 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 смонтировано ряд последовательно установленных диффузоров 5, в центре которых на общем валу 6 размещены завихрители 7. Вал снабжен маховиком 8, предназначенным для изме-

нения 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 вводно-топливных эмульсий, например, мазут – вода, мазут – угольная пыль – вода, мазут – нефтешлам, дизельное топливо – вода, бензин – вода;

3. метод электрического дробления, наблюдается при повышении напряженности переменного электрического поля E [В/м] выше критического значения $E_{кр}$, определяемого по формуле:

$$E_{кр} = A \sqrt{\frac{2\sigma}{\varepsilon \cdot d}} \quad (67)$$

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

d – диаметр капли, м;

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

A – коэффициент пропорциональности (зависит от концентрации эмульсии), для одиночной капли равно 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,

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 эмульсия может становиться либо всё более мелкодисперсной, либо капли дисперс-

ной фазы будут укрупняться. При равенстве скоростей дробления и коалесценции капля эмульсии будет находиться в состоянии динамического равновесия.

Механизм образования 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 масштаба турбулентности. На каплю большего диаметра в большей мере сказывается действие пульсации 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, вполне естественно ожидать наличие 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 слоями.

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. Важный практический вывод: 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 – к нефти, и создают структуру – **механический барьер**, защищающий капли воды от слияния при столкновениях (рис. 33).

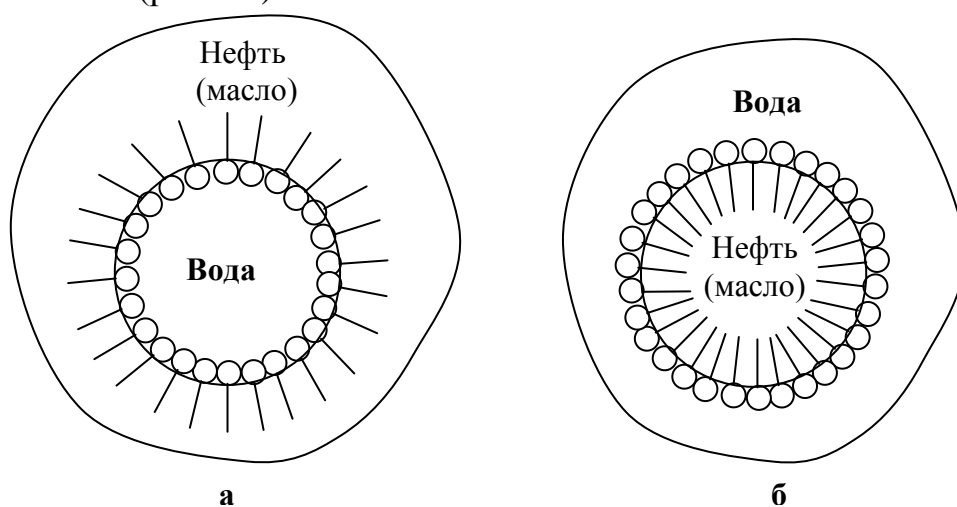


Рис. 33. Строение бронирующей оболочки частиц дисперсной фазы обратной (а) и прямой (б) эмульсий

Стабилизирующее действие эмульгатора заключается в снижении межфазного натяжения и образовании структурно-механического барьера на границе раздела фаз.

Термодинамическая устойчивость эмульсий повышается благодаря образованию вокруг глобул двойного электрического слоя, который подобно адсорбционным оболочкам, защищает частицы дисперсной фазы от слипания и слияния (рис. 34).

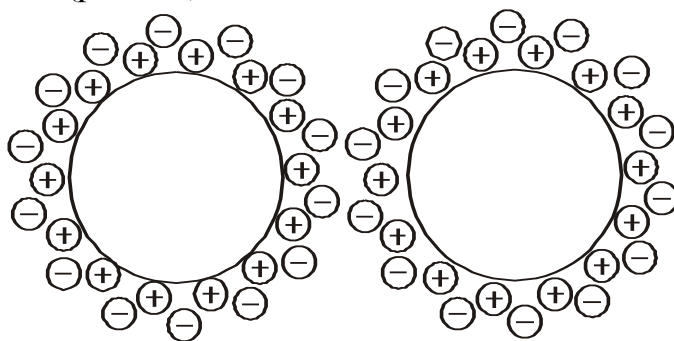


Рис. 34. Двойной электрический слой на глобулах нефти в водной среде (прямая эмульсия с катионоактивным ПАВ)

Поверхность частиц дисперсной фазы одинакового состава заряжены одноименно и поэтому они электростатически отталкиваются. Кроме эмульгаторов, устойчивость нефтяных эмульсий зависит от температуры, минерализации и кислотности воды, концентрации дисперсной фазы и ее дисперсности, плотности и вязкости 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 (броуновское движение), это приводит к увеличению частоты столкновений. Одновременно при повышении температуры уменьшается механическая прочность адсорбционных (защитных, бронирующих) 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, стабилизированной 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 состояния асфальтенов в объеме нефти.

Для многих нефтей повышение минерализации ведет к увеличению устойчивости эмульсии.

***pH* воды.** Обобщение данных показывает, что при кислой и нейтральной реакциях воды ($pH \leq 7$) адсорбционные слои на глобулах воды жесткие, твердообразные и, соответственно, устойчивые эмульсии 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 бронирующих оболочек капель, чем выше *pH*, тем ниже устойчивость.

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 эмульсии зависит от её дисперсности (рис. 35).

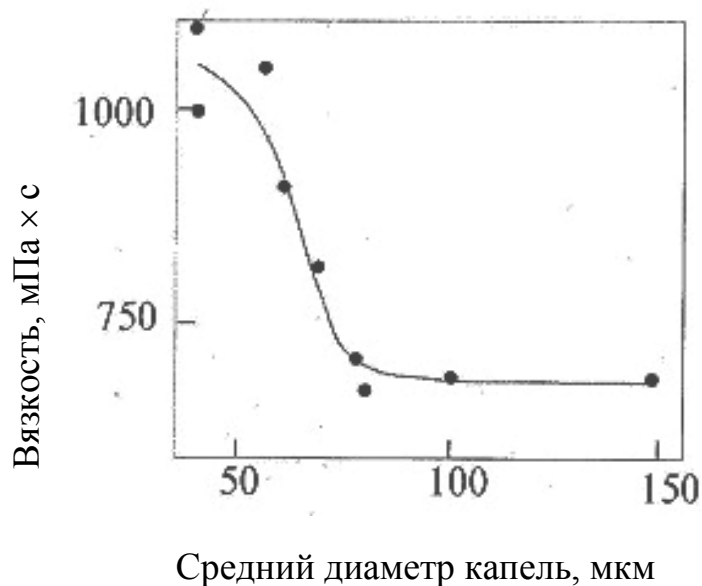


Рис. 35. Зависимость вязкости эмульсии от диаметра капель

Из рис. 35 следует, что уменьшение размеров капель до некоторой величины не влияет на вязкость. После достижения порового 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 эмульсий $\eta_{\text{э}}$ может быть рассчитана по формуле **Тейлора**:

$$\eta_{\text{э}} = \eta_{\text{н}} \left[1 + 2,5\varphi \frac{\eta_{\text{в}} + \frac{2}{5}\eta_{\text{н}}}{\eta_{\text{в}} + \eta_{\text{н}}} \right] \quad (68)$$

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.

Условная вязкость эмульсии, в частности битумной, при заданной температуре может быть измерена при помощи вискозиметра марки ВУБ-Ф1. Принцип действия которого основан на измерении времени истечения 50 мл эмульсии при определенной температуре через калибровочное отверстие стакана диаметром 3 мм.

ЛЕКЦИЯ 14. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА БИТУМНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

В последнее время широкое распространение получил холодный способ приготовления смесей для строительства и ремонта дорожных покрытий, при котором в качестве вяжущего материала вместо горячего битума применяют 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 вести дорожные работы с ранней весны до поздней осени;
- 4 не пожароопасны, поскольку 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) эмульсии.

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 40 – 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 70 – 90 %об. и зависит, в основном, от дисперсности капель битума.

Получение битумных эмульсий

Установки для изготовления битумной эмульсии может быть периодического или непрерывного действия. Принципиальная блок схема получения битумной эмульсии приведена на рис. 36.

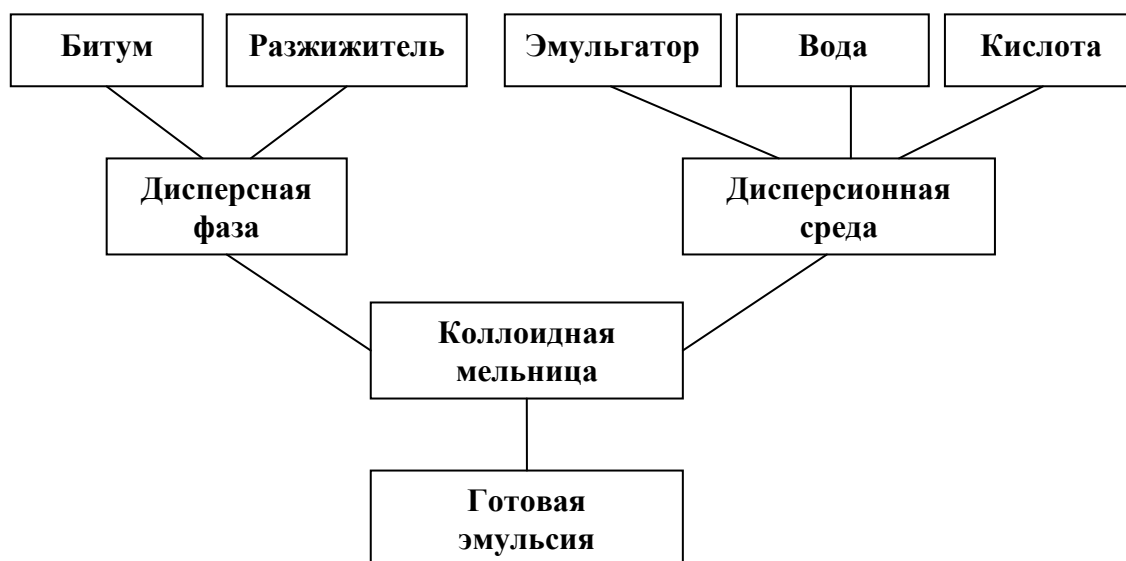


Рис. 36. Блок схема получения битумных эмульсий

При осуществлении технологического процесса раствор эмульгатора и битум проходят через коллоидную мельницу, где происходит эмульгирование. Раствор эмульгатора содержит воду, эмульгатор, кислоту и, если требуется, стабилизатор, которые тщательно перемешиваются в соотношениях, обеспечивающих однородный раствора. Используется чистый битум или битум, смешанный с растворителем, например, дизельным топливом.

Основными деталями коллоидной мельницы являются статор и ротор, с малым зазором между ними, составляющим обычно 0,2 – 0,6 мм

(рис. 37).

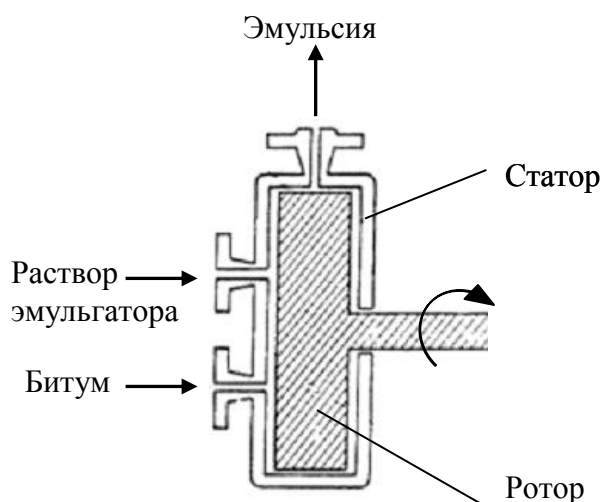


Рис. 37. Принципиальная схема коллоидной мельницы

Ротор вращается с высокой скоростью – от нескольких тысяч оборотов в минуту в больших мельницах и свыше 10000 об/мин 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 85 – 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).

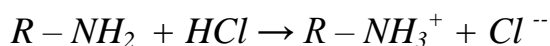
Катионные эмульгаторы представляют собой нитросоединения с длинными углеводородными цепями – алкиламины. Алкиламины являются поверхностно активными соединениями с сильным воздействием на поверхностное натяжение. Некоторые из наиболее распространенных катионоактивных эмульгаторов представлены в табл. 11.

Табл. 11 – 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 «Динорам» $R^*-NH-(CH_2)_3-NH_2$	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. Используется отдельно или в комбинации с другими соединениями. Не требуется вступление в реакцию с кислотой за исключением того случая, когда желательна низкая pH .
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.

* R – углеводородная цепь, содержащая от 8 до 22 атомов углерода.

Функциональное действие большинству эмульгаторов обеспечивается вступлением их в реакцию с кислотой. Кислота, в большинстве случаев хлористоводородная кислота, вступает в реакцию с азотом аминогруппы и образует ионы аммония. Регулирование pH выполняется после введения и растворения всего эмульгатора добавлением дополнительного количества кислоты до получения необходимого значения pH (обычно менее 3,5 – 4). Реакция между амином и хлористоводородной кислотой представлена ниже:



Четвертичное соединение аммония является солью. При растворении в воде она образует ионы, и не требует какой-либо реакции с кислотой. Однако, если необходимо, регулирование pH может быть также выполнено с помощью HCl. На рис. 38 приведена принципиальная схема действия катионного эмульгатора и образования двойного электрического слоя.

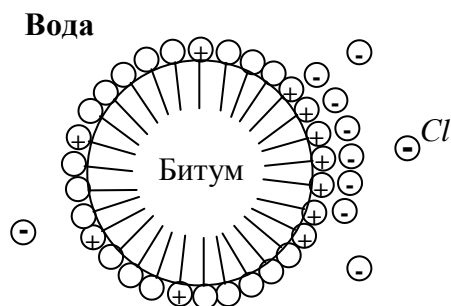
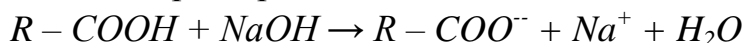


Рис. 38. Принципиальная схема действия катионного эмульгатора и образования двойного электрического слоя

Анионные эмульгаторы обычно представляют собой соединения жирных кислот. Молекула жирной кислоты состоит из длинной углеводородной цепи и заканчивается карбоксильной группой. Раствор эмульгатора готовится взаимодействием анионного эмульгатора с гидроксидом натрия. Показатель *pH* анионной эмульсии выше 7, т.к. она обычно содержит избыток гидроксида натрия, которая вступает в реакцию с любыми кислотными соединениями, содержащимися в битуме. Реакция между кислотой и гидроксидом натрия приведена ниже:



Жирная кислота содержит углеводородную цепь с 9 – 21 атомом углерода. Анион $R - COO^-$ является поверхностно активной частью эмульгатора. На рис. 39 приведена принципиальная схема действия анионного эмульгатора и образования двойного электрического слоя.

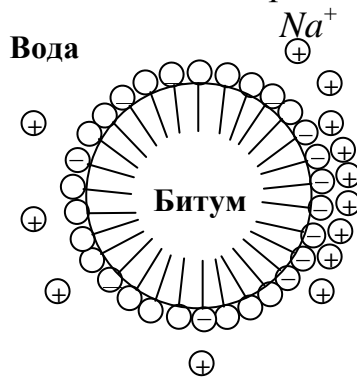


Рис. 39. Принципиальная схема действия анионного эмульгатора и образования двойного электрического слоя

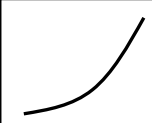

Помимо анионных и катионных эмульсий, существуют также неионные эмульсии, которые иногда используются, когда требуется получить исключительно стабильные эмульсии, в первую очередь для холодных смесей, содержащих большие количества мелкозернистого наполнителя.

Свойства битумных эмульсий

Битумные эмульсии характеризуются такими основными свойствами, как: вязкость, расслоение, скорость разрушения, адгезия.

Вязкость эмульсии определяется сопротивлением перемещению одной части жидкости относительно другой. Для определения вязкости битумных эмульсий используются специальные вискозиметры. Вязкость должна быть задана заранее, и оставаться в определенных пределах в течение всего срока хранения эмульсии. Наиболее важными факторами, влияющими на вязкость эмульсий, являются 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 вязкость катионных эмульсий представлено в виде табл. 12.

Табл. 12 – Влияние различных факторов на вязкость катионных эмульсий

Факторы Свойство	Содержание			Дисперсность битума	Температура	pH
	битума	эмульгатора	стабилизатора			
Вязкость						

Очень высокий показатель *pH* (5 и выше) может привести к получению неустойчивых эмульсий, частичной коагуляции (слипания) 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 секунд.

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. Даже если эта разница небольшая, то расслоение все же будет иметь место, в случае если эмульсия содержит большие капли и битума меньше 65 %об. Скорость перемещения капли уменьшается с увеличением содержания битума в эмульсии. Некоторые из методов, позволяющих уменьшить или предотвратить расслоение, указаны ниже:

- 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 снижение размеров капель, например, за счет улучшенного диспергирования;
- 5 улучшение условий хранения.

Влияние различных факторов на расслоение катионных эмульсий представлено в виде табл. 13.

Табл. 13 – Влияние различных факторов на расслоение катионных эмульсий

Факторы Свойство	Содержание			Диспер- сность битума	Темпе- ратура	pH
	битума	эмуль- гатора	стабили- затора			
Расслоение						

В определенных пределах устойчивость к расслоению при хранении эмульсий улучшается с повышением температуры.

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 влияет на их электрокинетические характеристики, в частности, **дзета-потенциал** ξ . 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 и соответственно устойчивости эмульсии уменьшается. Чем меньше изменение данной электрокинетической характеристики дисперсной системы во времени, тем она 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 наполнителем. 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 наполнителем. Эмульсии среднего структурирования имеют скорость разрушения, обладающую достаточной задержкой для обеспечения смешивания с крупным наполнителем или наполнителем 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 наполнителем. 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 наполнителя и способность эмульсии покрывать его поверхность. Следует проверить пригодность катионной или анионной эмульсии для соответствующего наполнителя. Обычно катионные эмульсии обладают более универсальными свойствами. Эмульсии среднего и медленного структурирования, будучи более стабилизированными, в меньшей степени зависят от выбора типа наполнителя.

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 при одновременном повышении концентрации эмульгатора. 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 эмульсии наиболее широко применяется хлорид кальция в виде 30 – 35%-ного 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 Хартли. 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, что может оказаться достаточным для начала процесса коалесценции, что приводит к разрушению эмульсии. Это 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, что начинается процесс разрушения.

Поглощение ионов эмульгатора на поверхности заполнителя изменяет природу его поверхности с переходом от гидрофильной к лиофильной. В результате чего высвобождаемый в процессе разрушения битум может легко прилипнуть к поверхности заполнителя.

Поскольку у большинства заполнителей, используемых в дорожном строительстве, большая часть отрицательных зарядов находится на поверхности, катионные эмульсии обычно являются более подходящими для применения, чем анионные. Положительные заряды на каплях катионной эмульсии притягиваются к отрицательным зарядам на заполнителе, в то время как имеется только ограниченное число положительных зарядов, которые могут быть притянуты к отрицательным зарядам анионной 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 заполни-

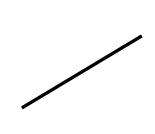

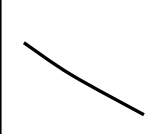
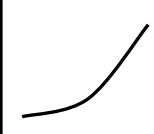
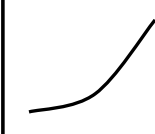
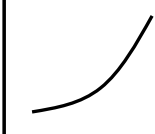
телем. При уменьшении объема дисперсионной среды в эмульсии происходит сокращение расстояния между каплями битума. По достижении определенной точки испарения отталкивающие силы между каплями уже не в состоянии разделять их, и препятствовать коалесценции. В результате этого некоторая часть водной фазы 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 наполнителем, 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 наполнитель 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 табл. 14.

Табл. 14 – Влияние различных факторов на скорость разрушения катионных эмульсий

Факторы Свойство	Содержание			Дисперсность битума	Температура	pH
	битума	эмульгатора	стабилизатора			
Скорость разрушения						

Скорость разрушения эмульсий характеризуется таким показателем, как индекс распада, или количество грамм песка, необходимого для разрушения 1 грамма эмульсии. Индекс распада определяют по следующей методике. В чашку Петри берут навеску эмульсии в количестве 20 грамм. Взвешивают чашку с эмульсией и с фарфоровой ложечкой, с помощью ко-

торой 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 массу чашки, ложечки и эмульсии.

Индекс распада эмульсии (IR) рассчитывается по следующей формуле:

$$IR = \frac{m_{песка}}{m_{эмульсии}} \cdot 100 \quad (69)$$

Индекс распада эмульсии быстрого структурирования менее 80, среднего – от 81 до 120 и медленного структурирования – 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 кремнеземом, на поверхности кремнезема 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.

С другой стороны, 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 после разрушения эмульсии. Для достижения наилучших результатов в системах, где в качестве эмульгирующей добавки используются катионоактивные ПАВ, pH должно быть менее 4,5, поскольку стабильность эмульсии при хранении определяется почти полной ионизацией ПАВ, что имеет место только при pH ниже 4,5. При очень низком pH протоны свободной хлористоводородной кислоты стремятся нейтрализовать отрицательно заряженные участки поверхностей наполнителя, в результате чего адгезия уменьшается, т.к. ионы амина не могут подойти к поверхности минерала. Уменьшению адгезии катионной эмульсии

к минеральным материалам способствует высокая концентрация стабилизатора, в частности, $CaCl_2$.





В табл. 15 обобщены результаты, полученные для катионных и анионных эмульсий с кислотным и щелочным заполнителями.

Табл. 15. 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 адгезионные свойства катионных эмульсий представлено в виде табл. 16.

Табл. 16 – Влияние различных факторов на адгезию катионных эмульсий

Факторы Свойство	Содержание			Дисперсность битума	Температура	pH
	битума	эмульгатора	стабилизатора			
Адгезия						

Битумные эмульсии хранятся при температуре от 10 °С до 85 °С, в зависимости от температуры их применения. Эмульсии нельзя нагревать выше температуры 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 эмульсию в воду.

ЛЕКЦИЯ 15 СПОСОБЫ И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Условно можно выделить 4 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 фильтрование.

Отстаивание 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 u [м/с] при отстаивании обратной нефтяной эмульсии определяется по закону Стокса (справедливо при ламинарном режиме течения жидкости):

$$u = \frac{d^2 g (\rho_B - \rho_H)}{18 \nu_H \cdot \rho_H} \quad (70)$$

где 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.

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

Центрифугирование 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 **центробежной** силы. Скорость осаждения капель воды можно рассчитать по уравнению Стокса (70) заменив в нем ускорение свободного падения g на ускорение центробежной силы g_a .

$$g_a = \omega^2 / r \quad (71)$$

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

Для частицы, находящейся на расстоянии r от оси вращения, мгновенная скорость в радиальном направлении определится как:

$$\omega = \frac{dr}{d\tau} = \frac{2\pi^2 n^2 r \cdot d^2 (\rho_B - \rho_H)}{9\eta_H} \quad (72)$$

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

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**. Значение фактора разделения для центрифуг ~ 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.

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 50000 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 молекулами 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.

Фильтрующее твердое вещество должно удовлетворять основным требованиям:

- 1 иметь достаточно хорошую смачиваемость водой, чтобы произошло сцепление глобул воды с фильтрующим веществом, разрыв межфазных пленок, и коалесценция (слияние) капель воды;
- 2 быть достаточно прочным, чтобы обеспечить длительную эксплуатацию.

Данный метод самостоятельного применения не нашел из-за громоздкого оборудования, малой производительности, необходимости часто менять фильтры, но встречается в сочетании с термохимическими методами разрушения эмульсий. Его применение целесообразно в следующих случаях:

- 1 большая обводненность нефти;
- 2 малая обводненность нефти, но эмульсия нестойкая;
- 3 незначительная разность плотностей воды и нефти.

Химические методы разрушения эмульсий заключаются в применении специальных реагентов – деэмульгаторов, и является самым эффективным методом 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, водоне-

фтерастворимые и нефтерастворимые деэмульгаторы.

Ионогенные эмульгаторы 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 эмульгаторы не диссоциируют в растворе на ионы. Их получают присоединением окиси этилена CH_2OCH_2 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.

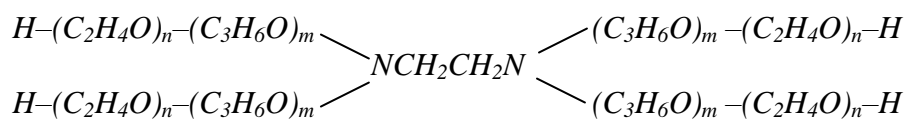
К водорастворимым относятся окиэтилированные жирные органические кислоты, спирты, алкилфенолы. При обработке нефтяной эмульсии такими деэмульгаторами они на 75 – 85 % переходят в соленую воду. Водонефтерастворимыми деэмульгаторами являются блок-сополимеры этилен– и пропиленоксидов. К ним относятся такие 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.

Рассмотрим строение молекул таких деэмульгаторов, как проксанола и проксаминны.

Проксанола – это продукты последовательного присоединения окиси пропиленна, а затем окиси этилена к гидроксильным группам пропиленгликоля: $HO-(C_2H_4O)_n-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_n-H$.

Для них характерно сочетание оксиэтиленовых и оксипропиленовых групп. Проксанола 146 и 186 при обычной температуре представляют собой мазеобразные светло-желтые пасты, при легком нагреве переходят в вязкие жидкости, растворимы в воде. Проксанол 305 – маслянистая жидкость, слаборастворимая в воде, керосине; хорошо растворим в спирте, толуоле и др. органических растворителях.

Проксамины – это продукты последовательного оксипропилирования и оксиэтилирования этилендиамина:



Наиболее эффективен дипроксамин 157. Он плохо растворим в воде, хорошо растворим в ароматических углеводородах и нефти. Имеет низкую температуру застывания (минус 38°C), что позволяет его транспортировать в чистом виде в цистернах.

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

1 физическая, предполагающая протекание физической адсорбции молекул деэмульгатора на коллоидных частицах, разрыхляющее и модифицирующее действие деэмульгаторов на межфазный слой, которое способствует вытеснению и миграции молекул (частиц) 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 рис. 40 и 41.

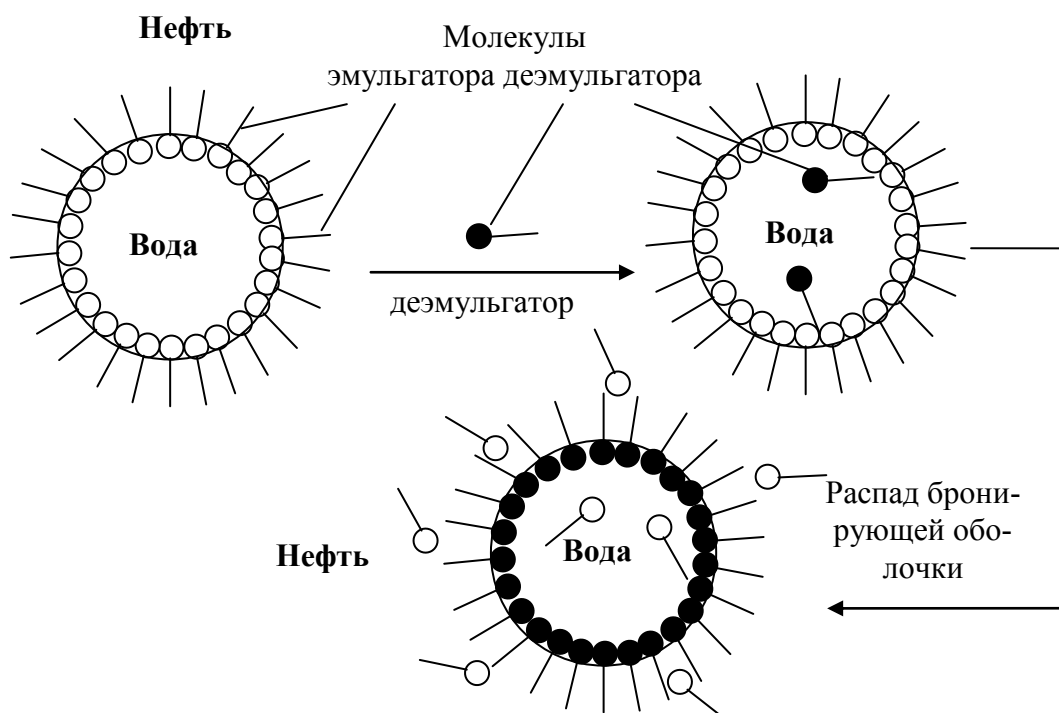


Рис. 40. Модель механизма действия водорастворимого деэмульгатора

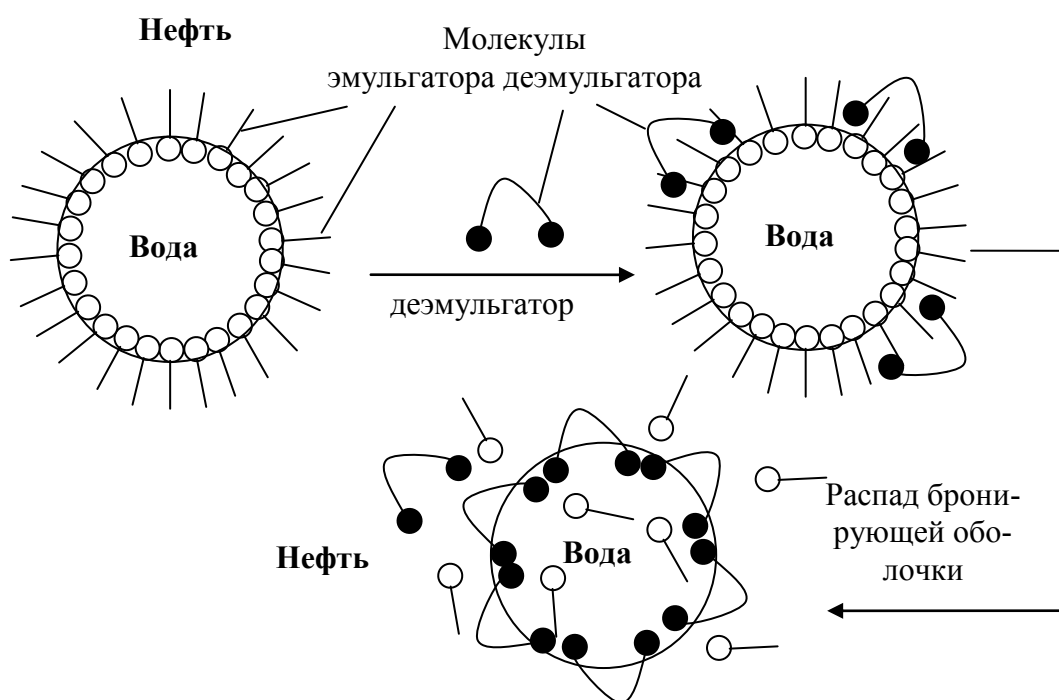


Рис. 41. Модель механизма действия нефтерастворимого деэмульгатора

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.

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 от:

- 1 компонентного состава и свойства защитных слоев природных стабилизаторов;
- 2 типа, коллоидно-химических свойств и удельного расхода применяемого деэмульгатора;
- 3 температуры, интенсивности и времени 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 точка зрения при сближении двух диполей (воды) статическое электрическое поле между ними рез-

ко 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 будет переменным, то направление движения капель будет постоянно изменяться. Капли будут испытывать деформацию, т.к. постоянно 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 описываются уравнением:

$$F = 6\varepsilon E^2 \frac{r^6}{l^4} \quad (73)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды;

E – напряженность электрического поля, В/см;

r – радиус капли, м; l – расстояние между центрами капель, м.

Таким образом, под действием сил притяжения защитные адсорбционные оболочки капель воды сдавливаются и разрушаются, частицы сливаются (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 защитные оболочки частиц разрушаются и они сливаются.

Таким образом, электрическое поле можно использовать, когда требуется разделить две фазы, одна из которых – дисперсионная среда не проводит электрический ток, а другая – дисперсная фаза электропроводна, т.е. оно применимо только к эмульсиям типа «вода в нефти». Электрическое поле позволяет преодолеть сопротивление коалесценции, обусловленное бронирующими оболочками на каплях воды, в результате чего мелкодиспергированные капли быстро укрупняются до размеров 150 – 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;
 - увеличению разности плотностей фаз;
 - 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 (В/см)** – 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 550 – 4400 В/см и определяется по формуле:

$$E = U / l \quad (74)$$

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 E длина капли увеличивается и при достижении критической напряженности происходит ее диспергирование на множество мельчайших капель радиусом 0,1 – 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 (67).

На нефтегазодобывающих предприятиях нашел также 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 бронирующих оболочек на поверхности капель нефти увеличивает стойкость эмульсий при замораживании.

Таким образом, механизм разрушения нефтяных эмульсий можно разбить на три элементарные стадии:

1. Столкновение глобул воды.
2. Слияние их в более крупные капли.

Необходимым условием для коалесценции сблизившихся капель является отсутствие на их поверхности эмульгаторов. При введении в эмульсию деэмульгатора, его молекулы адсорбируются в адсорбционно-сольватном слое, вытесняют молекулы эмульгатора или нейтрализуют его и снижают поверхностное натяжение. Благодаря этому при соударении капли сольются и их оседание ускорится. Под действием переменного электрического поля капля воды превращается в колеблющийся диполь с искривленной поверхностью. В результате этого изменяется поверхностное натяжение, что способствует слиянию капель при соударении.

3. Выпадение капель или выделение в виде сплошной водной фазы.

Сравнение методов разрушения водонефтяных эмульсий по эффективности и технологичности приведено в табл. 17.

Табл. 17 – Сравнение методов воздействия на различных стадиях разрушения водонефтяных эмульсий

Стадия процесса	Характеристика стадии	Значимость методов	
		по эффективности воздействия	по технологичности
1	Разрушение бронирующих оболочек	Химические реагенты	Химические реагенты
		Нагрев	Перемешивание
		Электрические поля	Нагрев
		Перемешивание	Электрические поля
		Электромагнитные поля	Электромагнитные поля
2	Укрупнение капель	Электрические поля	Гидродинамические эффекты
		Коалесцирующие насадки	Промывка в слое воды
		Гидродинамические эффекты	Электрические поля
		Ультразвук	Коалесцирующие насадки
		Промывка в слое воды	Ультразвук
		Флокулянты	Флокулянты
		Магнитное поле	Магнитное поле
3	Разделение фаз	Центрифугирование	Отстаивание
		Отстаивание	Центрифугирование
		Флотация	Электростатические поля
		Электростатические поля	Флотация

Таким образом, наиболее эффективным способом разрушения бронирующих оболочек, как по воздействию, так и по технологичности, является использование химических реагентов – деэмульгаторов. Наиболее эффективным способом укрупнения капель является воздействие электрического поля, однако по технологичности этот метод уступает более простым и дешевым гидродинамическим эффектам, например таким, как пульсация потока, вибрация оборудования, использование насадок для турбулизации потока. Наиболее эффективным способом разделения фаз является центрифугирование, но наиболее технологичным и простым методом является гравитационное отстаивание.

ЛЕКЦИЯ 16. ПЕНЫ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕН. МЕХАНИЗМ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА. СПОСОБЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ПЕНООБРАЗОВА- НИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ПЕН

Образование пены сопутствует различным технологическим процессам и может быть как желательным явлением, так и препятствовать нормальному протеканию ряда технологических процессов. Пенообразование позволяет улучшить технико-экономические показатели процесса получения битумно-минеральных материалов и повысить их качество, получать ряд материалов, различного назначения, например, вспененные строительные материалы, пенообразующие составы для тушения пожаров, пенные моющие средства и пр.

В последнее время 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 и пр. Вспенивание реакционной массы при проведении термодеструктивных процессов приводит к закоксовыванию технологического оборудования, в связи с тем, что при образовании пены, согласно правилу Траубе, на поверхность раздела фаз выносятся наиболее высокомолекулярные соединения и ПАВ, например, смолы, асфальтены, продукты процессов полимеризации, поликонденсации и пр.

В связи с вышесказанным далее рассмотрим особенности строения пен, их классификацию, методы получения, механизм образования, свойства пен и способы предотвращения их образования и разрушения.

Пены представляют собой грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа (пара), а дисперсионной средой – жидкость в виде тонких пленок. Размер пузырьков, составляющих дисперсную фазу пен, лежит в пределах от долей миллиметра до нескольких сантиметров. Общий объем заключенного в

них газа может в сотни раз превосходить объём дисперсионной среды. Несмотря на то, что пузырьки газа могут иметь макроразмеры, пена является микрогетерогенной системой. Это обусловлено тем, что дисперсионная среда (жидкость) хотя и является непрерывной, представляет собой тонкие пленки, имеющие микроразмеры (пленки часто обнаруживают интерференцию – радужную окраску, что показывает, что толщина пленки соизмерима с длиной световой волны). Это дало основание П. А. Ребиндеру определить пены как **пластинчато-диспергированную** жидкость в газе.

Многогранные пузырьки газа в пенах разделены тонкими прослойками жидкой дисперсионной среды. В зоне контакта трех пленок, принадлежащих трем соприкасающимся пузырькам, образуется канал Плато. Так как межфазное натяжение пленок одинаково, силы натяжения их в одной плоскости уравниваются только при одинаковых углах (120°) между пленками (первое правило Плато). В каждой вершине многогранника (ячейки) сходятся четыре канала, образуя угол, равный $109^\circ 28''$ (второе правило Плато). Место пересечения каналов называется узлом. Каналы пронизывают всю структуру пены, представляя собой цельную систему. Получается пространственная конструкция, в разрезе похожая на пчелиные соты. Такая пена характеризуется минимальной поверхностной энергией, следовательно, она наиболее устойчива.

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.

Классификация пен

Классификация пен часто основывается на такой важной характеристике как кратность:

$$K = \frac{V_n}{V_{ж}} \quad (75)$$

где V_n – объём пены,

$V_{ж}$ – объём жидкости, которая использована для получения пены.

Кратность пены достаточно легко измерить. В градуированный цилиндр емкостью 1000 см^3 следует налить 98 см^3 воды и 2 см^3 пенообразователя или ПАВ, закрыть пробкой и встряхивать в течение 30 с (двумя ру-

ками 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 см^3) и есть кратность пены.

Таким образом, кратность пены показывает, сколько объемов пены можно получить из одного объема жидкости. Если кратность пены $K \leq 10$, пены называют **жидкими**, а если K находится в пределах от 10 до 1000 – **сухими**.

В строительстве и производстве стройматериалов используют пены с K от 5 до 10. 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.

Методы получения пен

Пену, как любую дисперсную систему, можно получить двумя методами: диспергационным и конденсационным.

Диспергационные методы основаны на дроблении газа на пузырьки при подаче его в раствор пенообразователя. Легче всего этого добиться, продувая газ через трубку, опущенную в жидкость.

Конденсационный способ пенообразования можно осуществить четырьмя путями.

- 1 изменением параметров физического состояния системы: понижении давления пара над раствором, повышение температуры раствора.
- 2 проведением химической реакции, сопровождающейся выделением газа.
- 3 использованием микробиологических процессов, сопровождающихся выделением газов, чаще всего CO_2 .
- 4 электрохимическими методами, например, электролизом растворов.

На рис. 42 приведена классификация основных способов вспенивания битумов, используемых при получении битумно-минеральных материалов.



Рис. 42. Классификация способов вспенивания битумов

Диспергационный способ основан на совместном добавлении и распределении (диспергировании) воздуха (газа) и пенообразующих добавок в жидком горячем битуме. Технологически этот способ может быть реализован путём распыления битума газом (паром) или легкокипящей жидкостью (водой), механическим дроблением битума с помощью устройств, движущихся в атмосфере газа, или эжектированием воздуха движущейся струёй битума в специальных устройствах.

Конденсационный способ предполагает предварительное насыщение битума газом с последующим почти мгновенным его вспениванием за счёт объединения очень мелких газовых пузырьков в более крупные в результате изменения параметров физического состояния системы или химических реакций. Изменить параметры физического состояния смеси битума с газом можно путём снижения давления, повышения температуры или введе-

нием веществ, уменьшающих растворимость газов.

В качестве вспенивающих добавок могут применяться, вода, обводнённые нефтешламы, соли, выделяющие при нагревании газы, например, карбонат или гидрокарбонат аммония или натрия, или их растворы и пр.

Механизм образования и факторы устойчивости пен

Образование устойчивой пены в чистой жидкости невозможно. Пену можно получить только в присутствии специального вещества – стабилизатора, называемого **пенообразователем**.

Пенообразователи различаются по назначению, структуре, химической природе поверхностно-активного вещества и по назначению. По природе основного ПАВ пенообразователи делятся на: протеиновые, фторсодержащие, синтетические углеводородные. По назначению: общего назначения, целевого (специального) назначения, пленкообразующие, универсальные.

Основу протеиновых пенообразователей составляют продукты гидролиза животного происхождения. Фтор протеиновые пенообразователи изготавливаются путем добавления специальных соединений фтора к протеиновой основе. Добавка фтора способствует увеличению текучести пены.

Фтор протеиновые пленкообразующие пенообразователи содержат кроме фторсодержащих ПАВ специальные соединения (синтетические смолы), образующие полимерную пленку на поверхности углеводородов и даже полярных жидкостей растворимых в воде. Данные пенообразователи имеют очень высокие показатели стойкости пены и самую высокую огне-тушащую способность.

Синтетические водные пленкообразующие пенообразователи – это комбинация фторсодержащих ПАВ и углеводородных ПАВ. Образуют водную пленку на поверхности всех углеводородов. Водные растворы таких пенообразователей имеют чрезвычайно низкое поверхностное натяжение, что создает возможность образование водных пленок на поверхности углеводородного горючего. Рабочие растворы таких пенообразователей очень хорошо смачивают и охлаждают поверхность.

Основу **синтетических пенообразователей** составляют углеводородные ПАВ. Рассмотрим некоторые пенообразователи на основе углеводородов:

1. Некалевый пенообразователь – представляет собой комплексное соединение дибутилнафталинмоносульфофокислый натрий. Его получа-

ют нейтрализацией едким натром продукта взаимодействия нафталина, серной кислоты и бутилового спирта. В процессе синтеза Некаля часть серной кислоты остается в нем и, при нейтрализации едким натром, дает сернокислый натрий, содержание которого в товарном Некале достигает 10 %мас. Наличие в Некале тяжелого органического радикала и сильного электролита делает его поверхностно-активным веществом, что обуславливает эмульгирующие, пенообразующие и моющие свойства. Регулировать пенообразующие свойства Некаля можно путем введения в него различных веществ, влияющих на *pH* среды. Повышение *pH* приводит к снижению кратности пены.

2. Пенообразователи из нефтяных кислот. Алюмосульфатный пенообразователь получают путем введения в нейтрализованный щелочью продукт сульфирования нефтяных фракций (керосиновый контакт, нейтрализованный черный контакт) стабилизатор пены – сернокислый глинозем ($Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$). Алюмосульфатные пенообразователи очень чувствительны к изменению температуры и наличию примесей. С увеличением температуры выше 20 °С кратность и устойчивость пен резко снижается. В щелочной среде насыщенной гидроокисями кальция натриевые соли нафтеновых кислот переходят в кальциевые соли. Последние водонерастворимы и выпадают из раствора в виде осадка. В результате ПАВ теряют свою пенообразующую способность.

Пенообразователи также делят на:

1. **Анионактивные** – натриевые соли карбоновых и нафтеновых кислот, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты и др.
2. **Катионактивные** – амины и их производные.
3. **Неионогенные** – производные полиэтиленгликолевых эфиров.

Количество атомов углерода в молекуле пенообразователя колеблется от 10 до 16.

Основные стадии образования пены можно проследить на примере поведения нескольких пузырьков газа, всплывающих в воде, содержащей пенообразователь. Как только в таком 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 пенообразователя из раствора устремляются к растущей поверхности, адсорбируются на ней, предотвращая разрыв пленки жидкости. Таким образом, пузырек оказыва-

ется окруженным оболочкой из двух слоев пенообразователя, между которыми находится пленка жидкости.

Адсорбционные слои ПАВ обеспечивают длительное существование возникающих пленок. Увеличение числа пузырьков на поверхности раствора приводит к их сближению, при этом форма пузырьков постепенно переходит из сферической в многогранную, а толщина жидких перегородок уменьшается, возникают тонкие жидкие пленки. В результате на поверхности раствора сначала образуется монослой газовых пузырьков, затем формируются последующие слои, что приводит к возникновению объемной пены.

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 подразделяется на два вида: кинетическая и агрегативная.

Реальная пена, как правило, является полидисперсной, т.е. пузырьки газа в ней имеют разные размеры. Чем меньше пузырек газа, тем больше в нем давление. Следовательно, во времени самопроизвольно идет процесс диффузии газа из маленьких пузырьков в большие, при этом маленькие пузырьки становятся еще меньше, а большие – увеличиваются, что приводит к изменению стабильности пены – «пена стареет». Чем больше различия в размерах пузырьков, тем сильнее проявляется диффузия газа. Кроме степени полидисперсности на скорость диффузионного разрушения пены влияют:

1. растворимость газа в жидкой пленке;
2. коэффициент диффузии газа в жидкой пленке – для большинства газов, которые используются для получения пен, он равен $\sim 10^{-5}$ см²/с;
3. толщина жидких пленок;
4. поверхностное натяжение раствора пенообразователя.

Пенные плёнки толщиной ~ 500 нм выглядят окрашенными в разные цвета, что вызвано интерференцией белого света в плёнке и присуще всем тонким слоям. Плёнки малоустойчивых пен после образования утончаются и спонтанно разрушаются при достижении критической толщины разрыва. Время жизни этих пен определяется временем, необходимым для утончения пенных плёнок до критической толщины. Пенные плёнки высокоустойчивых пен, также утончаются после образования. Их особенность состоит в том, что при достижении критической толщины (~ 30 нм) они не

разрываются, а самопроизвольно скачком переходят в гораздо более тонкие плёнки ($\sim 5 - 10$ нм), называемые «чёрными пенными плёнками». Название «чёрные плёнки» дано им вследствие того, что, будучи очень тонкими, они почти не отражают света и на тёмном фоне выглядят чёрными.

Нарушение **кинетической** или седиментационной устойчивости пен связано с процессом самопроизвольного стекания жидкости в пленке пены, что приводит к ее утончению и, в конце концов, к разрыву. Этот процесс вызывается действием сил гравитации и капиллярных сил всасывания. Жидкость стекает по каналам Плато. Если сосуд наполнить пеной и оставить на некоторое время, то постепенно на дне собирается слой жидкости, который будет расти до тех пор, пока в пленках пены не останется совсем мало жидкости или пока пленки не лопнут. Истечение жидкости из пены может происходить и вследствие капиллярного всасывания (всасывание через границы Плато). Стенка между соприкасающимися пузырьками одинакового размера в пене плоская, это своего рода плоский капилляр, поэтому жидкость, заполняющая стенку, находится под таким же давлением, как и газ в двух пузырьках. Однако поверхность «жидкость—воздух» вблизи места соединения трех пузырьков (граница Плато) вогнута по отношению к воздушной фазе. Следовательно, жидкость на границе Плато находится под отрицательным капиллярным давлением, и перепад давления гонит жидкость из плоской стенки между пузырьками к границе Плато. Утончение пленок возможно не только в результате вытекания жидкости, но и при ее испарении. Большая поверхность пены этому способствует, а замкнутость газовых пузырьков тормозит этот процесс. Разрыв пленки, по Дерягину, включает три стадии:

1. в постепенное утончение всей пленки;
2. скачкообразное появление отдельных участков меньшей толщины, чем толщина всей пленки;
3. образование на этих участках отверстий, расширяющихся с большой скоростью.

Факторы, влияющие на устойчивость пены можно разделить на три группы.

1. Факторы, связанные с **наличием пенообразователя**.

Большой пенообразующей способностью обладают пенообразователи, которые способны стабилизировать прямые эмульсии. Важную роль играет концентрация пенообразователя. Для коллоидных ПАВ максимальная пенообразующая способность достигается в определенном интервале

концентраций, при дальнейшем росте концентрации она остается постоянной или даже снижается. В случае высокомолекулярных соединений (полимеров) с увеличением концентрации пенообразующая способность возрастает.

2. Факторы, связанные со **свойствами дисперсионной среды**.

Дисперсионную среду в пене характеризуют обычно следующими параметрами:

- вязкостью – чем больше вязкость, тем устойчивее пена;
- водородным показателем pH ;
- наличием в жидкости низкомолекулярных электролитов.

Два последних параметра определяют состояние и свойства пенообразователя. Так, жирные кислоты и их щелочные соли в кислой среде практически не образуют пену. Максимальное пенообразование обычно наблюдается при $8 < pH < 9$, а пенообразование в случае олеата натрия наступает только при $pH = 9$, но даже при $pH = 12$ не достигает максимального значения. С увеличением длины гидрофобной цепи в ряду натриевых солей насыщенных жирных кислот максимум пенообразования смещается в щелочную область.

Пенообразующая способность неионогенных ПАВ не зависит от pH в интервале от 3 до 9 pH . Растворы желатина и лактальбумина имеют максимальную вспениваемость при pH менее 4,5. В жесткой воде (т. е. в присутствии большого количества солей) кратность и устойчивость пен невысока, а в морской воде она совсем низкая.

3. Факторы, связанные с **внешними воздействиями**:

- температура;
- испарение жидкости из пены;
- механическое воздействие (сотрясение, ветер и т. д.).

Повышение температуры отрицательно влияет на устойчивость пены, так как:

- усиливает десорбцию молекул пенообразователя;
- ускоряет испарение жидкости из пленки;
- понижает вязкость жидкости в пленке.

Однако для некоторых пен, стабилизированных ВМС, термическая обработка приводит к переходу жидкой дисперсионной среды в твердообразную, образуется твердая пена, что делает пену крайне устойчивой.

Механические воздействия отрицательно влияют на устойчивость пены, так как происходит механическое разрушение структуры пены и усиливается испарение жидкости из пленки.

При объяснении механизма относительной устойчивости пен обычно исходят из трех факторов:

- 1 кинетического;
- 2 структурно-механического;
- 3 термодинамического.

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. Подтверждением этому служат наблюдения Дюпре: твердые вещества (свинцовая дробь) и капли жидкости (ртуть) могут пройти через пенку, не оставив разрыва. Однако после длительной сушки пленки (высыхание пены), когда количество жидкости в ней сильно уменьшается, и перетекание раствора ПАВ становится невозможным, каждый такой «снаряд» вызывает разрыв.

Структурно-механический фактор устойчивости пен связан со специфическим упрочнением тонких пленок за счет гидратации адсорбированных слоев, а также за счет повышения вязкости межпленочной жидкости.

Взаимодействие полярной группы молекул ПАВ с водой ограничивает истечение межпленочной жидкости из среднего слоя пленки под действием сил тяжести и капиллярных сил. В самом адсорбционном слое гидратированные молекулы ПАВ сцепляются между собой, в результате повышается прочность на растяжение адсорбционных слоев и пленки в целом. Для повышения вязкости межпленочной жидкости в ПАВ добавляют некоторые специальные вещества, например, в присутствии тысячных долей процента жирного спирта вязкость раствора ПАВ увеличивается в десятки раз.

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.

В водных системах гидрофильные группы имеют ионогенное строение. Две пограничные поверхности, несущие поверхностно-активные вещества, оболочки пузырьков пены сближаются по мере вытекания воды. Тем не менее, начинают действовать силы отталкивания, а именно: одинаково заряженные частицы отталкиваются друг от друга. Поэтому дальнейшему высушиванию и разрушению пены препятствует электростатическое отталкивание молекул (рис. 43).

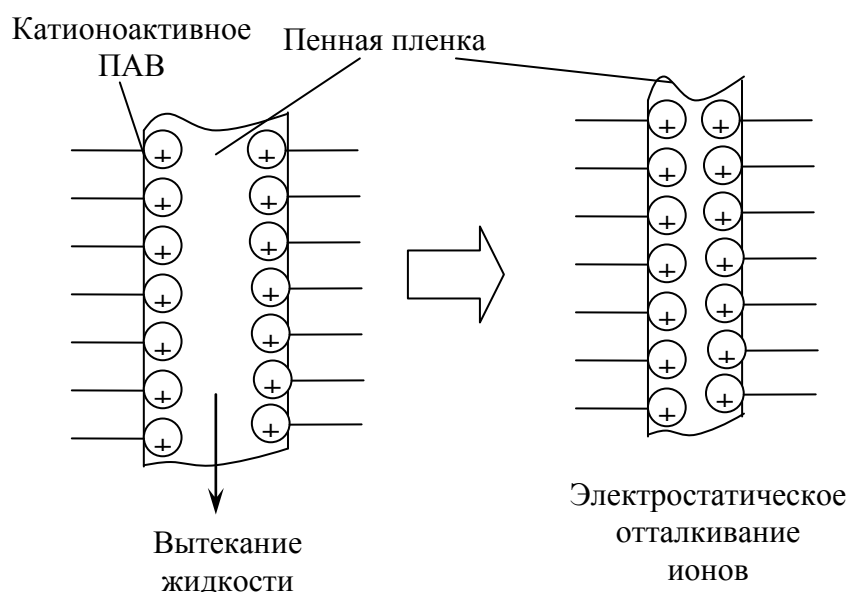


Рис. 43. Механизм стабилизации пены в результате электростатического отталкивания

Однако чисто термодинамического фактора недостаточно для обеспечения устойчивости пены, необходимо учитывать и другие факторы.

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**, ха-

ракторного для пенообразователей – ПАВ, добавляется **структурно-механический фактор**.

Все стабилизаторы можно подразделить на пять групп.

1 Вещества, повышающие вязкость самого пенообразующего раствора, их называют **загустителями**. К ним относятся: глицерин, этиленгликоль, метилцеллюлоза. При содержании 1 – 2 %масс. производные целлюлозы увеличивают вязкость раствора и устойчивость пены в десятки раз. Глицерин эффективен только при концентрации 15 – 20 %масс.

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 0,2 – 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

5 Вещества, участвующие в построении адсорбционных слоев на границе раздела «жидкость – газ». Введение всего 0,05%мас. жирного

спирта в растворы пенообразователей сильно снижает поверхностное натяжение, что приводит к повышению устойчивости 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. Например, в качестве показателя, характеризующего «вспениваемость» битума используется «Индекс вспенивания» (FI), определяемый расчётным методом по следующей формуле:

$$FI = \frac{-\tau_{1/2}}{\ln 2} \left(4 - K - 4 \ln \left(\frac{4}{K} \right) \right) + \left(\frac{1+c}{2c} \right) \cdot K \cdot t_s \quad (76)$$

Согласно рекомендациям фирм, использующих вспененные битумы в дорожном строительстве, индекс вспенивания должен быть не менее 94,5. При этом кратность (K) образующейся пены не менее 10 ед., а время полураспада ($\tau_{1/2}$) не менее 12 секунд. Индекс вспенивания содержит коэффициент $c = K/K_a$, учитывающий распад пены в течение распыления воды или пара, используемых в качестве вспенивающего агента (t_s , секунд), где K_a – действительная кратность пены.

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 микрофото съемки 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.

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). По данным Венцеля, вязкость пен кратностью 100 – 400 изменялась от 0,7 до 2,0 Па·с при малых напряжениях сдвига и от 0,07 до 0,2 Па·с при больших напряжениях сдвига. Вязкость битумных пен при кратности 8 – 16 ед. и температуре около 100 °С равна 0,15 – 0,19 Па·с.

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):

$$\Gamma_{(T,p)} = \frac{V_{ж(T,p)}}{V_{ж(T,p)} + V_{г(T,p)}} = \frac{1}{K_{(T,p)}} \quad (77)$$

где $V_{ж(T,p)}$ – объем жидкости в условиях пласта;

$V_{г(T,p)}$ – объем газа при температуре и давлении пласта.

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 филь-

трации пены в порах нефтеносного пласта.

Способы предотвращения пенообразования и разрушения пен

Пены имеют большое и разнообразное применение. Однако во многих случаях пенообразование является помехой. Например, пены обычно появляются при перемешивании, разделении или кипячении растворов в различных технологических процессах. Как отмечалось ранее, 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 в пену, полученную с помощью одного ПАВ добавить немного другого ПАВ, произойдет пеногашение – объем пены уменьшится в несколько раз, хотя поверхностная активность (моющая способность) раствора останется высокой.

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.

Антивспениватели можно подразделить на две группы.

К первой группе относятся вещества, принцип пеногасящего действия которых основан на взаимодействии их с пенообразователем с образованием нерастворимых или малорастворимых соединений. Так, при добавлении растворимых солей кальция или алюминия к пенообразующему

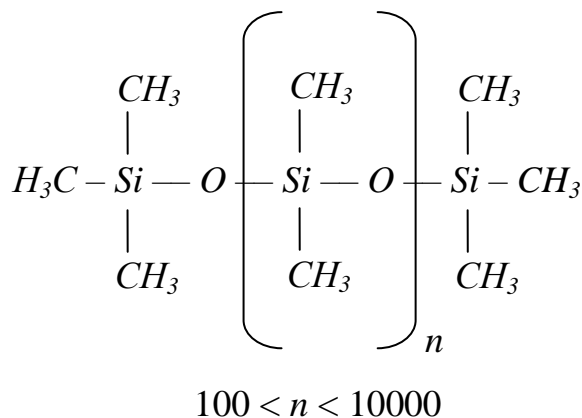
раствору натриевых или калиевых солей жирных кислот или катионных ПАВ образуются нерастворимые соединения, и пена разрушается. Чем менее растворимы образующиеся соединения, тем более эффективен антивспениватель.

Наиболее эффективным способом применения антивспенивателей этой группы является подача их в виде пены. Например, пену, стабилизированную катионными ПАВ, подают на подлежащую разрушению пену из раствора анионного ПАВ. 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, более многочисленной, 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 силоксановые жидкости. 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% масс.). Силиконы химически инертны к большинству веществ, действуют независимо от компонентов, вызывающих вспенивание. Применяются в широком диапазоне температур от -40°C до $+250^{\circ}\text{C}$. 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).

Механические способы пеногашения разнообразны. Для этого служат специальные устройства: диспергаторы, сетки и крыльчатки, струи пара или воздуха, вакуумные устройства 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.

ЛЕКЦИЯ 17. СУСПЕНЗИИ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ. СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ. МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ

Суспензии – это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются частицы твердого вещества с размером более 10^{-5} см, а дисперсионной средой – жидкость.

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. Типичными суспензиями являются битумно-минеральные мастики в расплавленном состоянии; нефть и нефтепродукты, содержащие твердые органические и неорганические примеси в виде взвесей; сточные воды.

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 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 и водные суспензии.

2 По размерам частиц дисперсной фазы: грубые суспензии ($d > 10^{-2}$ см), тонкие суспензии ($5 \times 10^{-5} < d < 10^{-2}$ см), мути ($10^{-5} < d < 5 \times 10^{-5}$ см).

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.

ми.

В концентрированных суспензиях (пастах) между частицами действуют силы, приводящие к образованию определенной структуры (пространственной сетки). Концентрированные суспензии являются связно-дисперсными структурированными системами.

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, главным образом, свойствами дисперсионной среды, а связнодисперсных систем – 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 характеризуются оптическими, электрокинетическими и молекулярно-кинетическими свойствами. Высококонцентрированные суспензии – структурно-механическими свойствами, такими как вязкость, упругость, пластичность. Механические свойства паст обуславливаются совокупностью двух различных 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 вышперечисленных 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:

$$n_h = n_0 \cdot e^{-Ah} \quad \text{где } A = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{k_B T} \quad (78)$$

где ρ – плотность частиц дисперсной фазы;
 ρ_0 – плотность дисперсионной среды;
 g – ускорение свободного падения;
 n_0 – концентрация частиц у дна сосуда (единиц/м³);
 n_h – концентрация частиц на высоте h от дна сосуда;
 T – температура;
 k_B – постоянная Больцмана;
 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):

$$F_{сед} = V(\rho - \rho_0)g \quad (79)$$

Как только частица начнет оседать, возникнет противодействующая сила – сила трения ($F_{тр}$):

$$F_{тр} = f_{тр} U_{сед}, \quad f_{тр} = 6\pi\eta r \quad (80)$$

где $f_{тр}$ – коэффициент трения, кг/с;
 $U_{сед}$ – скорость седиментации, м/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 $F_{сед} = F_{тр}$ 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 $3,4 \times 10^{-3}$ с, а для частиц радиусом 1 мкм – $1,7 \times 10^{-6}$ с.

Скорость седиментации прямо пропорциональна квадрату радиуса частицы. Следовательно, частицы разных размеров оседают с разными скоростями: чем больше частица, тем больше скорость ее оседания.

$$U_{сед} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (81)$$

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 10^{-5} - 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 – возникает турбулентность. Если сила тяжести превышает силу трения, движение становится равноускоренным, а следовательно, приведенное выше уравнение становится неприменимым.

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 суспензий и концентрацией дисперсной фазы установлена уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi) \quad (82)$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды;

φ – объемная концентрация дисперсной фазы.

Это уравнение верно, если пренебречь взаимодействием частиц. При этом невелика концентрация дисперсной фазы и частицы имеют шарообразную форму. При увеличении концентрации дисперсной фазы вязкость увеличивается более резко, чем по уравнению Эйнштейна, что объясняется возрастанием сил межмолекулярного взаимодействия между элементами дисперсной фазы.

При этом вязкость сильно зависит от скорости течения, так как представляет собой структурную вязкость, обусловленную наличием в системе рыхлых пространственных сеток.

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 связнодисперсные 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.

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left[\frac{K_{\text{вз}} \cdot \varphi}{\varphi_M - \varphi}\right], \quad \eta_0 = A \cdot \exp\left[\frac{B}{T}\right], \quad \varphi_M = 1 - \varepsilon = 1 - \frac{V_{\Pi}}{V_C} \quad (83)$$

где A, B – коэффициенты;

$K_{\text{вз}} = f(D_p, \psi)$ – 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 концентрация дисперсной фазы;

φ_M – максимальная объемная концентрация дисперсной фазы. Зависит от порозности слоя ε , который определяется отношением объема пространства между частицами V_{Π} к общему объему слоя частиц V_C .

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 методом получения разбавленных суспензий является взбалтывание 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.

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 методы регулирования роста кристаллов дисперсной фазы на примере процесса сольвентной депарафинизации масел. Дисперсной фазой в данном процессе являются кристаллы твердых углеводов (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 толщину, а дисперсная фаза иметь наибольший радиус. Снизить толщину 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 депмаса – на 2 – 5 %.
4. использование активирующих добавок, например, сополимеров алкилметакрилата и алкилакрилата (табл. 18).

Табл. 18 – Влияние концентрации добавки сополимера алкилметакрилата и алкилакрилата на процесс депарафинизации остаточного рафината

Количество добавки % мас.	Выход, % мас		Относительная скорость фильтрации, %	Показатели качества				
	масло	петролатум		депмасло			петролатум	
				ρ^{20} кг/м ³	ν^{100} мм ² /с	<i>ИВ</i>	масло % мас.	$T_{пл}$, °С
0	79,4	20,6	100	900,7	21,7	88	31	60
0,05	81,5	18,52	285	900,1	21,2	88	23	62
0,10	83,6	16,4	340	899,8	20,7	90	14,5	64
0,15	85,3	14,7	400	898,9	30,4	92	7,6	64
0,20	85,4	14,6	410	898,4	20,3	92	7,6	64

5. совершенствование конструкции кристаллизаторов и фильтров (кристаллизаторы смешения, пульсационные кристаллизаторы и фильтры).

Устойчивость суспензий

Седиментационная устойчивость суспензии – это способность ее 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.

В агрегативно неустойчивых суспензиях оседание частиц происходит значительно быстрее вследствие образования агрегатов. Однако выделяющийся осадок занимает гораздо больший объем, так как 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.

Агрегативная устойчивость суспензии – это способность сохранять неизменной во времени степень дисперсности, т. е. размеры частиц. 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 защитной 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.

Методы разрушения суспензий

Задача разрушения суспензий является весьма актуальной в процессах регенерации растворителей, например, процесса 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 ДЭС (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 *pH*-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 0,01–2% 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 со-

седними 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 дисперси-

онной 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 высококонцентрированных суспензий

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. Модифицирова-

ние твердых фаз добавками ПАВ является универсальным методом регулирования силы и энергии взаимодействия в контактах между частицами. Этот эффект является следствием сочетания двух факторов:

- 1 увеличения расстояния между частицами;
- 2 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 эмульсии, расслаивая осадок на нефть, воду и твердые неорганические частицы. Высвобождающаяся нефть, которая была бы потеряна при использовании механических методов очистки резервуаров, может быть откачена и направлена на переработку.

На рис.44 приведена принципиальная схема очистки резервуара от донных отложений с использованием ПАВ.

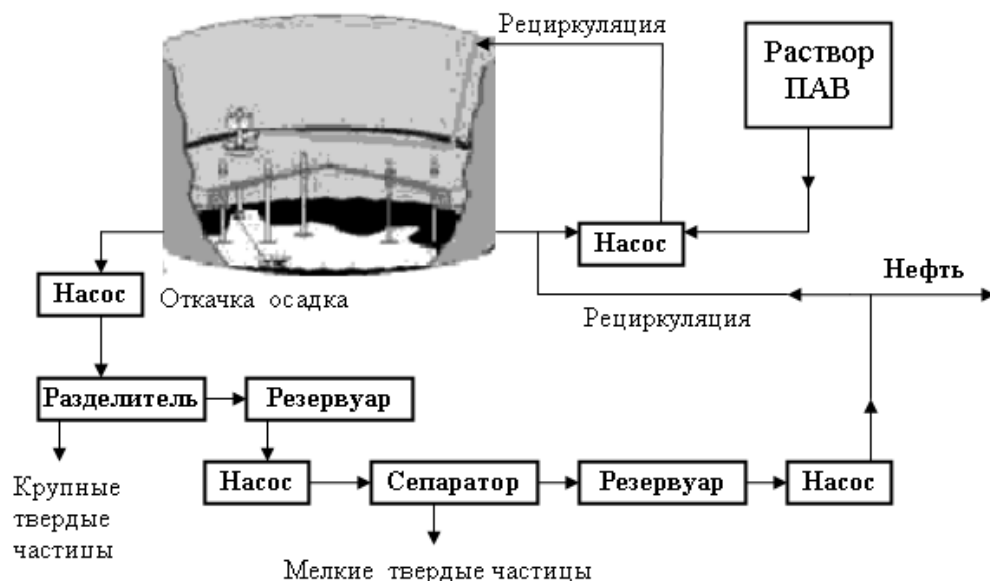


Рис. 44. Принципиальная схема очистки резервуара от донных отложений с использованием ПАВ.

Образование твердых отложений отрицательно сказывается и на теплообменных процессах. С целью интенсификации процессов теплообмена могут использоваться следующие приёмы:

1. очистка поверхности труб путём организации пульсирующего изменения давления теплоносителей в аппаратах;
2. очистка поверхности труб механическим способом, например, с помощью шнеков или при помощи встряхивания;
3. очистка поверхности труб с помощью акустического или ультразвукового излучения;
4. установка в теплообменном оборудовании перегородок и специального оребрения на трубах с целью турбулизации потока теплоносителей;
5. использование теплообменников с витыми трубами.

Поток среды в витых трубах и в межтрубном пространстве является закрученным. Это приводит к дестабилизации условий ламинарного потока уже при числе Рейнольдса более 100. При использовании обычных труб этот эффект достигается при числах Рейнольдса более 2100. Турбулизация потока в теплообменниках с витыми трубами наблюдается при числе Рейнольдса более 600. В обычных теплообменниках турбулизация потока наступает при числе Рейнольдса более 8000.

ЛЕКЦИЯ 18. НЕФТЯНЫЕ БИТУМЫ. МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИТУМА С МИНЕРАЛЬНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Нефтяные битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефти и их гетеропроизводных, содержащих кислород, серу, азот и металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.). Элементный состав битумов примерно следующий: углерод 80 – 85 % масс., водород 8,0 – 11,5 % масс., кислород 0,2 – 4,0 % масс., сера 0,5 – 7,0 % масс., азот 0,2 – 0,5 % масс.

Нефтяные битумы получают тремя основными способами:

1. Путем глубокого вакуумного концентрирования остатков прямой перегонки нефти (гудронов), в процессе которой из гудрона удаляются избыточные масла. В результате, в остатке увеличивается концентрация смол и асфальтенов. Глубину отбора масел регулируют таким образом, чтобы получить необходимые для битума соотношения масел, смол и асфальтенов. Битумы, полученные таким способом, называют остаточными.

2. Путем смешения в определенных пропорциях различных продуктов переработки нефти, имеющих высокую концентрацию асфальтосмолистых веществ или других ценных для битума соединений. В качестве исходных компонентов используют гудроны прямой перегонки нефти, асфальты деасфальтизации нефтяных остатков, экстракты селективной очистки масел, а также продукты окисления, свойства которых по тем или иным причинам не удовлетворяют требованиям на товарные битумы. Битумы, полученные этим способом, называются компаундированными.

3. Путем окисления тяжелых нефтяных остатков кислородом воздуха. В этом методе концентрация асфальто-смолистых веществ в исходном сырье увеличивается за счет окислительной конденсации молекул. Полученные битумы называют окисленными.

Основными свойствами битумов, характеризующих их структурно-механические и эксплуатационные свойства, являются: температура размягчения, пенетрация, растяжимость, температура хрупкости, индекс пенетрации, вязкость, когезия, адгезия.

Свойства битумов определяются, главным образом, их групповым составом (содержанием смол, асфальтенов и масляных компонентов – мальтенов), зависящим от природы нефти, состава исходного сырья и от технологии производства битума.

При наличии большого количества асфальтенов битумы обладают повышенной прочностью, температурой размягчения и пониженной температурой хрупкости, поскольку асфальтены в этом случае образуют сплошной каркас, отдельные частицы которого контактируют между собой через тонкие прослойки адсорбированных на них смол и углеводородов. При большом содержании углеводородов и смол свойства битумного вяжущего будут полностью определяться свойствами дисперсионной среды. Поэтому эти битумы менее морозостойки и теплостойки и менее прочны, чем предыдущие. С увеличением содержания смол, битумы становятся эластичнее, а увеличение содержания парафина и асфальтенов ухудшает их растяжимость.

В зависимости от группового состава, согласно классификации БашНИИ НП, нефти для производства битумов классифицируются на три группы:

1. Наилучшие нефти: высокосмолистые малопарафиновые, высокосмолистые парафиновые, смолистые малопарафиновые. Состав этих нефтей соответствует уравнению:

$$C_A + C_{CM} - 2,5C_{П} > 8 \quad (84)$$

где C_A – содержание асфальтенов;

C_{CM} – содержание смол; $C_{П}$ – содержание парафинов.

2. Пригодные нефти: смолистые парафиновые, малосмолистые малопарафиновые. Их состав соответствует уравнению:

$$C_A + C_{CM} - 2,5C_{П} > 0 \quad (85)$$

3. Непригодные нефти: смолистые высокопарафиновые, малосмолистые парафиновые, малосмолистые высокопарафиновые. Их состав соответствует уравнению:

$$C_A + C_{CM} - 2,5C_{П} < 0 \quad (86)$$

Пользуясь этой классификацией, можно выбрать нефть для получения улучшенных дорожных битумов.

Свойства битумов также определяются дисперсной структурой, развивающейся в процессе их получения и подвергающейся изменениям при технологической переработке и эксплуатации. В зависимости от количества и природы основных структурообразующих компонентов – асфальтенов, смол и углеводородов, А.С. Колбановской выявлены в битуме три типа дисперсных структур.

Структура первого типа характеризуется наличием пространственной коагуляционной сетки из асфальтенов. Такие битумы содержат более

25% масс. асфальтенов и менее 24 %масс. смол

В структуре второго типа, напротив, коагуляционный каркас отсутствует, и отдельные асфальтены находятся в сильно структурированной смолами углеводородной дисперсионной среде. Битумы этого типа содержат до 18 %масс. асфальтенов и более 36 %масс. смол

Структура третьего типа представляет собой систему, в которой отдельные агрегаты и другие структурные образования асфальтенов связаны высокоструктурированными плёнками смол. Битумы третьего типа, занимающие по групповому и химическому составу промежуточное положение (среднее содержание асфальтенов – от 21 до 23 %масс., смол – от 30 до 34 %масс).

Для характеристики структуры (степени коллоидности битума) вязких битумов пользуется показатель, называемый индексом пенетрации. Его определяют по следующей эмпирической формуле (ГОСТ 22245).

$$И.П. = \frac{30}{1 + 50A} - 10, \quad A = \frac{2,9031 - \log P}{T_p - 25}, \quad (87)$$

где P – глубина проникания иглы при 25°С, ×0,1 мм;
 T_p – температура размягчения, °С.

По индексу пенетрации битумы подразделяют на три группы:

1. битумы с индексом пенетрации менее минус 2, не имеющие дисперсной фазы или содержащие сильно пептизированные асфальтены (битумы из крекинг-остатков и пеки из каменноугольных смол). Эластичность таких битумов очень мала или практически равна нулю;
2. битумы с индексом пенетрации от минус 2 до плюс 2. К этой группе относятся остаточные и малоокисленные битумы;
3. битумы с индексом пенетрации более плюс 2 имеют значительную эластичность и резко выраженные коллоидные свойства гелей.

Одним из показателей качества дорожных битумов является также интервал пластичности, равный разности температур размягчения и хрупкости. Его величину и связь с индексом пенетрации выражают формулой:

$$T_p - T_{xp} = 7 \cdot (10 - И.П.) \quad (88)$$

Битумы с широким интервалом пластичности обладают более высокой деформационной способностью, стойкостью к образованию трещин при низких температурах и устойчивостью против сдвига при повышенных температурах. С увеличением интервала пластичности повышаются и адгезионные свойства битумов.

Поведение битумов под действием внешних деформирующих сил определяется комплексом механических свойств. К ним относятся вязкость, упругость, пластичность, хрупкость, усталость (изменение свойств под воздействием нагрузки), ползучесть и прочность. Каждое из этих свойств находится в зависимости от температуры и характера напряженного состояния и связано с межмолекулярными взаимодействиями и наличием структуры.

Консистенцию битумов при различных температурах применения наиболее полно, по сравнению с эмпирическими показателями, такими как пенетрация и температура размягчения, характеризует вязкость. Желательно, чтобы битум при прочих равных показателях качества, обладал наибольшей вязкостью при максимальной температуре применения и имел как можно более пологую вязкостно-температурную кривую.

Механические свойства битумов определяются степенью сцепления частиц вещества битума или «когезией». Когезия определяет связь между молекулами внутри тела в пределах одной фазы, т.е. прочность конденсированных тел и их способность противодействовать внешнему воздействию. К оценке когезии битума близки испытания на предел прочности, на изгиб, разрыв и дробление (для твердых и хрупких битумов). Когезию рассчитывают по зависимости деформации сдвига тонкого слоя битума от продолжительности приложения нагрузки. Определяют её на сдвиговом когезиометре, состоящем из шлифованных и притертых попарно пластинок из легированной стали и термостата на 20 – 140 °С. Для битумов, полученных из одного и того же сырья на однотипных установках (одинаковым способом), с увеличением вязкости когезионная прочность повышается.

Когезионная прочность битума зависит от его группового состава. Когезия окисленных битумов с одинаковой температурой размягчения из одной и той же нефти выше там, где вязкость сырья перед окислением или температура размягчения выше, а содержание масел в сырье ниже. Это объясняется повышением содержания в битуме суммы асфальтенов и смол. Повышенное содержание парафино-нафтеновых структур и, главным образом, твердых парафиновых соединений понижает когезию. Асфальтены повышают когезионную прочность битума. При почти одинаковом содержании асфальтенов общий объем коагуляционных структур асфальтенов тем больше, чем ниже ароматичность дисперсионной среды. Повышение содержания ароматических соединений сопровождается образованием малых мицелл и структурных решеток, что вызывает увеличение когези-

онной прочности.

Аналогично вязкости, с повышением когезионной прочности битума увеличиваются его прочностные свойства. Поэтому желательно, чтобы при прочих равных показателях качества битума его когезия была максимальной.

Адгезионные свойства битумов или их способность прилипать и удерживаться на поверхности раздела фаз, объясняется образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела пленки битума и твердого минерального (каменного) материала, зависят от полярности компонентов (асфальтенов и мальтенов) и характеризуются электропроводностью растворов этих веществ в неполярных растворителях. С повышением молярной массы асфальтенов электропроводность возрастает и адгезионные свойства улучшаются. Наличие парафина в битуме снижает адгезию.

Адгезия битума к каменным материалам характеризуется также поверхностным натяжением на границе их раздела и представляет собой работу, затрачиваемую на отделение битума от каменного материала. С понижением поверхностного натяжения адгезия повышается, поэтому желательно, чтобы битум обладал наименьшим поверхностным натяжением на границе «битум – твердое тело».

Способы регулирования свойств битумов

Одним из методов повышения качества битумов является введение в него различных модифицирующих добавок.

Главными аргументами в пользу модифицирования являются хорошо известная способность битумов распределять в своей мальтеновой части различные вещества и образовывать вполне стабильные системы, благодаря выраженным поверхностно-активным свойствам и в силу присутствия в молекулах их высокомолекулярных соединений гетероатомов и групп со смещением заряда, т.е. активных центров. Добавлением относительно незначительного количества модификаторов можно получить продукты, удовлетворяющие конкретным требованиям.

В битумы вводят следующие основные виды добавок:

1. **Деструктирующие добавки**, уменьшающие степень ассоциации в системе, что приводит к изменению характера и прочности взаимодействия между компонентами битума вследствие адсорбции молекул ПАВ на поверхности структурообразующих компонентов. Подобное воздействие могут оказывать высокомолекулярные амины. При этом меняются не только вязкоупругие и прочностные свойства дисперсной системы,

но и смещается температура её перехода из одного реологического состояния в другое в направлении более низких температур.

2. Структурирующие добавки, образующие пространственную дисперсную структуру, сопряжённую с асфальтовыми комплексами битума. Именно так ведут себя ПАВ класса железных или кальциевых солей высокомолекулярных карбоновых кислот.

3. Пластифицирующие добавки, снижающие вязкость дисперсионной среды битума. Такое влияние оказывают высокомолекулярные карбоновые кислоты, экстракты селективной очистки масел.

4. Адгезионные добавки – это соединения, улучшающие сцепляемость битума с минеральными материалами. К таким добавкам относятся азотсодержащие соединения, например, органические амины. Функциональные группы азотсодержащих соединений взаимодействуют с активными центрами минеральных материалов за счет адсорбционных или хемосорбционных сил, прочно закрепляясь на их поверхности. Неполлярная часть азотсодержащего соединения взаимодействует с органическими компонентами битума за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, азотсодержащее соединение выполняет роль мостика между минеральным материалом и битумом.

5. Полимерные добавки. Битумполимерные вяжущие в основном используют при устройстве поверхностных слоёв покрытий с целью повышения их износостойкости, сопротивляемости деформациям и сцепления с минеральными материалами, а также для производства различных строительных материалов. Полимеры добавляют в битум в количестве от 2 до 7 % масс. Наибольшее применение находят натуральные и синтетические каучуки. Также могут использоваться регенерированные каучуки и отходы производства шин, которые хотя и дают с битумом грубые смеси, однако, они дешёвы и достаточно хорошо повышают упругоэластичные свойства полимербитумных композиций при сохранении высоких гидроизоляционных показателей.

Для достижения эффективного модифицирующего действия необходимо, чтобы каучуки были хорошо диспергированы в битуме, а их частицы набухали, но не слишком сильно. Если эластомер очень стоек к набуханию, то он является фактически инертным наполнителем. Если его в системе достаточное количество, то смесь может стать каучукоподобной. Растворимые в битуме каучуки также не являются хорошими модификаторами. При растворении в битуме достаточного количества эластомеров вязкость смеси повышается, но она не приобретает таких свойств, как эла-

стичность и упругость. Неэффективны также разлагающиеся при нагревании эластомеры. Образующиеся при этом низкомолекулярные продукты уменьшают вязкость смеси и ухудшают эксплуатационные свойства битумных композиций. Наиболее эффективным методом введения в битумные материалы каучуков является их предварительная механическая пластификация или растирание при совмещении с битумом в специальных смесителях.

Наиболее эффективной термопластичной добавкой является блок-сополимер бутадиена и стирола. Блок-сополимеры сочетают в себе упругие и пластичные свойства, и представляют собой полимер, состоящий из полистирольных блоков, соединенных между собой цепями полибутадиенового каучука. Этот каучук обладает уникальной способностью образовывать структуры с реверсивными связями, диспергируясь при нагревании и объединяясь в «домены» при охлаждении. При пониженных температурах полистирольные блоки ассоциируются друг с другом, образуя так называемые «домены» (температура стеклования таких каучуков около минус 100 °С). При температуре более плюс 105 °С полимерные блоки отделяются от «доменов» и молекула сополимера становится подвижной. Прочность композиции обеспечивается блоками полистирола, пластичность – пространственной структурой, образованной полибутадиеновыми цепочками.

Типичным примером битумных вяжущих, модифицированных полимерами и обладающих улучшенными характеристиками, является вяжущее под названием «Карибит» (Германия), позволяющий увеличить срок службы асфальтобетона в 2 – 3 раза.

6. Биоцидные добавки. С целью замедления процессов биологического разложения вяжущего в битум и битумно-минеральные смеси вводят антисептики, например, фтористый и кремнефтористый натрий, и гербициды, например, аминную соль дихлорфеноксисукусной кислоты (Симазин). Хорошими биоцидными свойствами обладают добавки, содержащие фенолы.

7. Добавки серы. Цель использования серобитумного вяжущего:

–снизить расход битума за счёт более дешёвой и имеющейся в значительных количествах серы;

–использовать при получении серобитумных вяжущих в дорожном строительстве песчаные грунты, слабые каменные материалы, золы, шлаки, обеспечивая при этом существенный экономический эффект;

– улучшить свойства асфальтобетонных смесей, достигая более высоких показателей: прочности при сжатии, устойчивости к динамическим нагрузкам, устойчивости к воздействию нефтяных топлив и растворителей, более низкой температуры приготовления вяжущего.

Существуют две возможности технологического способа применения серы:

– использование незначительного количества серы в качестве разжижителя битума в асфальтобетонных смесях;

– применение большого количества серы как наполнителя смеси.

В первом случае мелкие частицы серы (5 мкм) вводят в горячий битум при непрерывном перемешивании. Во втором случае расплавленную серу добавляют в горячий битум при интенсивном перемешивании. При этом скорость перемешивания должна обеспечивать образование эмульсии и инициировать реакцию химического взаимодействия компонентов.

Однако, наряду с преимуществами, которыми обладают смеси на основе серы, они имеют и недостатки, препятствующие их широкому использованию. Основными из них являются: токсичность (выделение сероводорода и серного ангидрида), ограничивающая температуру приготовления и укладки смесей, значительная коррозия оборудования. Исключение вышеуказанных недостатков возможно при правильно выбранном количестве добавки серы на битум, температуры приготовления смеси и времени её структурирования.

В химическое взаимодействие с битумом вступает незначительное по массе количество серы (от 5 до 7% масс., иногда до 10 %масс.). Именно это количество серы является эффективным модификатором вяжущего, улучшая его термостабильность, увеличивая температуру размягчения и вязкость.

8. Стабилизирующие добавки. Одним из видов стабилизирующих добавок, широко используемой в настоящее время, являются различные минеральные наполнители. Их вводят в состав композиционных материалов для снижения стоимости и экономии битумного вяжущего, повышения прочности и вязкости исходного материала вследствие перевода битума в адсорбционно-связанное состояние. При этом предпочтение отдаётся гидрофобным поляризующим, активным, тонкодисперсным наполнителям, улучшающим адсорбционно-хемосорбционные, адгезионно-когезионные и защитные свойства композиций.

Добавление минеральных наполнителей к битумам приводит: к повышению температуры размягчения и хрупкости, уменьшению натёков,

увеличению твёрдости и прочности и снижению пенетрации. Действие наполнителя в битумной среде сочетается с явлениями адгезии: вокруг минерального зерна образуется молекулярный слой, связанный с зерном адгезионными силами. Неподвижные частицы этого слоя снижают подвижность последующего слоя, благодаря чему вся система стабилизируется. Степень стабилизации зависит главным образом от способности зерен наполнителя образовывать на своей поверхности адсорбционный слой. Битумы обладают лучшей адгезией к минеральным веществам со щелочными свойствами, чем к кислотным. При добавлении минерального наполнителя увеличивается плотность получаемой массы и, как следствие, возрастает прочность при напряжениях сдвига, возникающих при практическом использовании. Кроме того, минеральные частицы предохраняют битум от разрушения под действием климатических факторов. Волокнистые минеральные наполнители способствуют возрастанию упругости и эластичности битумно-минеральной массы. Наиболее значимыми свойствами минерального наполнителя являются: размер и форма частиц, химические свойства, наличие пустот и их объём. Преимущество наполнителей заключается также в том, что они обычно дешевле битумов в которые их вводят. Однако наполнители вызывают два нежелательных эффекта: повышение влагопоглощения и снижение пластичности многих битумных составов.

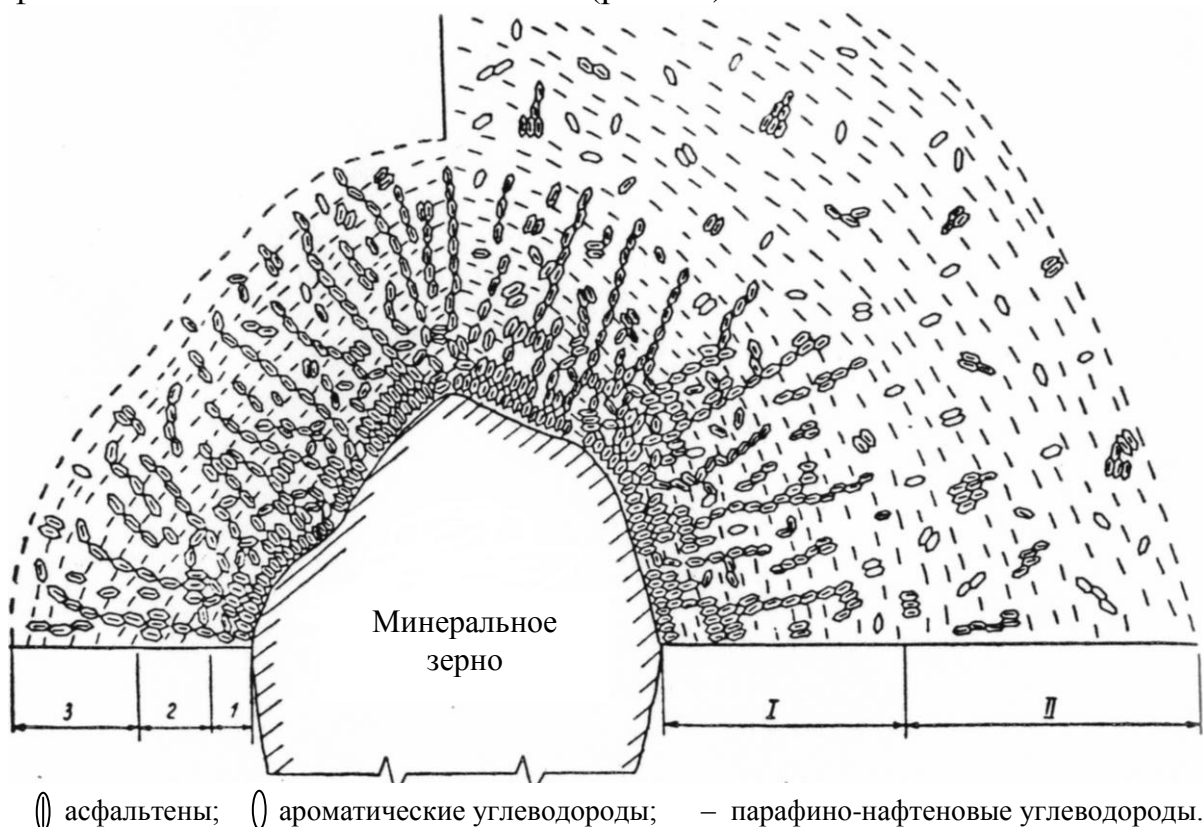
Особенности взаимодействия битума с минеральными материалами

Нефтяные битумы представляют собой дисперсную микрогетерогенную систему. При введении минерального наполнителя однородность системы нарушается. В присутствии частиц, значительно превосходящих по размерам частицы дисперсной фазы битума, гетерогенность проявляется весьма существенно. Это особенно характерно для высококонцентрированных дисперсных систем с ярко выраженной поверхностью раздела фаз и преимущественным влиянием особенностей коагуляционных контактов.

В высококонцентрированных битумо-минеральных системах поверхность раздела представляет собой ориентированный слой битума, структура и свойства которого определяют структуру и свойства битумных пленок и системы в целом. Толщина битумной пленки с уменьшением размера минеральных зерен уменьшается. На частицах плотного известняка фракций $71 \div 35$, $35 \div 17$, $17 \div 8$ и $8 \div 4$ мкм толщина пленки приблизительно равна 1050, 680, 350 и 210 нм соответственно. Частицы с размером от 10 до 1 мкм в отличие от более крупных обладают более высокой структурооб-

разующей способностью.

При введении в битум минерального материала, наряду с адсорбционным взаимодействием, охватывающим граничный слой битума, происходит изменение его структуры. Попадая в зону действия дальнедействующих поверхностных сил минерального материала, влияние которых распространяется перпендикулярно поверхности на сотни нм, битум претерпевает структурные изменения. Его высокомолекулярные соединения, проявляя «эстафетное» действие, образуют цепочки, перпендикулярные к поверхности минеральных зёрен. Прочность связи звеньев цепочки по мере удаления от зерна падает и на расстоянии нескольких микрометров практически равна нулю. Битум приобретает объёмные свойства. В ориентированном слое битума выделяется три зоны с характерным строением и физико-механическими свойствами (рис. 45).



I – ориентированный слой, II – объёмный битум;
1 – твердообразная зона, 2 – структурированная зона, 3 – диффузная зона
Рис. 45. Строение плёнки битума на минеральном зерне

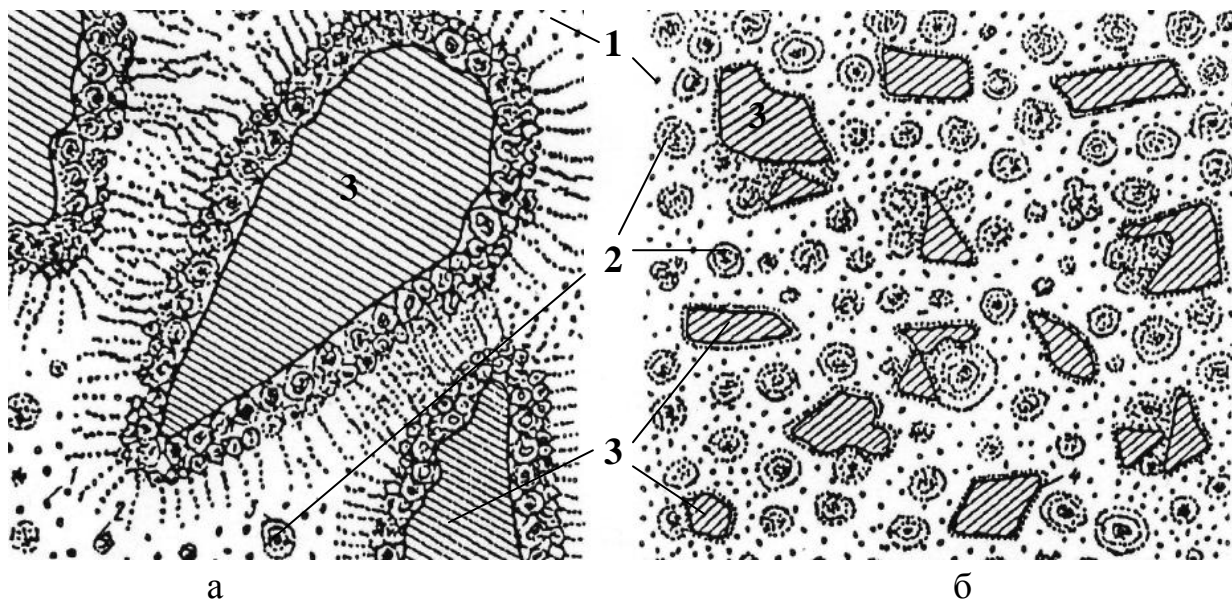
Твердообразная зона, граничащая с поверхностью минерального материала, представляет собой адсорбционный слой. Минеральные зерна, покрытые плёнкой толщиной, равной твердообразной, между собой не

слипаются, т.к. плёнка не обладает клеящей способностью. Существует критическая толщина плёнки битума на минеральных зернах, ниже которой теряется её клеящая способность. На зёрнах гранита эта толщина равна 0,512 мкм, кварцита 0,387 мкм, известняка – 0,45 мкм.

Структурированная зона состоит из упорядоченно расположенных компонентов битума, ориентированных к минеральному зерну. Диффузная зона представлена слабым упорядочением высокомолекулярной части битума, переходящая в объёмный битум. Резкого перехода между ориентированным слоем и свободным битумом, а также внутри слоя между зонами нет. В зависимости от природы и размера зёрен и содержания в битуме асфальтенов величина ориентированного слоя может меняться от долей микрометра до 3-6 мкм. Ориентированный слой содержит в 1,5 раза больше асфальтенов, чем объёмный битум. Соотношение между ориентированным и объёмным битумом в битумо-минеральной смеси связано не только с природой минерального материала и структурой битума, но и с размерами зёрен.

С уменьшением размера минеральных частиц от 1000 до 100 нм структурированная зона вырождается и толщина твердообразной зоны уменьшается. Толщина битумной пленки на зернах подобных размеров уменьшается со 150 - 200 до 60 нм – толщины монослоя наиболее крупных битумных частиц на поверхности минерального зерна. При этом грубодисперсная битумо-минеральная система переходит в микрогетерогенную (рис. 46).

Поверхность минеральных зерен геометрически и энергетически неоднородна, на ней имеются активные центры. Это приводит к ее лиофильно-лиофобной мозаичности. Неоднородная по площади зерен адсорбционная активность обуславливает неоднородную структуру битумной пленки, особенно на минеральных зернах коллоидных размеров. На минеральных частицах размером 100 – 10 нм ориентированный слой битума отсутствует, битумная пленка представляет собой сольватную оболочку из жидких углеводородов. Расчетная толщина такой оболочки на частицах известняка размером 10 нм составляет около 1,55 нм.



1 – углеводородная среда; 2 – Сложные структурные единицы различной степени агрегативности; 3.– минеральные частицы с сольватной оболочкой.

Рис. 46. Структурообразование в битумоминеральной грубодисперсной (а) и микрогетерогенной (б) системах

Минеральные частицы размером от 10 до 1 нм, возможно, адсорбируются на поверхности крупных битумных частиц, увеличивая размеры надмолекулярных образований. Следовательно, в битумоминеральных системах с большим содержанием частиц, не образующих ориентированный слой битума на своей поверхности, структурообразующий эффект наполнителя в асфальтовяжущем снижается. Это приводит к получению материала с ослабленными коагуляционными связями или перерасходу наполнителя при приготовлении асфальтовяжущего заданной вязкости.

Увеличение степени дисперсности наполнителя приводит к снижению его структурообразующих возможностей и температуры размягчения системы. Минеральные частицы, приближающиеся по размерам к коллоидным, оказывают меньшее упрочняющее действие на битум, чем более крупные частицы. В битумах, содержащих частицы минерального наполнителя, размеры которых соизмеримы с размерами ССЕ битума, происходит вырождение ориентированного слоя битума на поверхности этих частиц.

На основе битумно-минеральных композиций получают такие широко распространенные пластичные гидроизоляционные и строительные материалы, как битумные мастики. Основными показателями качества кото-

рых, помимо температуры размягчения, пенетрации и растяжимости (они были рассмотрены ранее), является теплостойкость и гибкость.

Метод определения гибкости мастик основан на изгибании образца пергамина, с нанесенной на него мастикой по полуокружности стержня определенного диаметра при заданной температуре.

Теплостойкость мастик определяется путем выдерживания испытуемого образца, нанесенного на кусок пергамина или крафт-бумаги, в нагретом сушильном шкафу в подвешенном состоянии в течение 2 часов при заданной температуре.

ЛЕКЦИЯ 19. АЭРОЗОЛИ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ. ИХ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ РАЗРУШЕНИЯ

Аэрозолем называется микрогетерогенная система, в которой частицы твердого вещества или капельки жидкости взвешены в газе.

Типичными аэрозолями являются дымовые газы, образующиеся при сжигании топлив и регенерации катализаторов. Аэрозоли достаточно часто встречаются в нефтепереработке, а также катализаторная пыль, образующаяся при истирании катализатора.

Сжигание топлив в технологических печах осуществляется путем распыления их при помощи специальных форсунок, в результате чего также образуются аэрозоли. В настоящее время существуют технологии аэрозольного сжигания твердых горючих ископаемых, например, угольной пыли. Аэрозоли образуются в процессе распылительной сушки веществ, например, при производстве катализаторов.

Наиболее широко применяются аэрозоли для:

1 Тушения пожаров. Аэрозольные системы тушения пожара используют принцип формирования аэрозоля, основанный на процессе сжигания некоторых твердых химических составов. В результате этого образуется струя горячей смеси газов и твердых микрочастиц, которые заполняют объем и гасят пламя.

2 Охлаждения стенок реакторов, путем распыления воды.

3 Охлаждения, увлажнения и очистки промышленных газов от пыли и газообразных примесей.

4 Борьбы с пылью в производственных помещениях.

5 Сортировки порошков и сыпучих тел (например, порошкообразных катализаторов), основанной на том, что мелкие аэрозольные частицы падают в дисперсионной среде медленнее, чем крупные, а чешуйчатые – медленнее, чем сферические.

6 Окраски различных поверхностей распыленными жидкими материалами. В последнее время появилась электроокраска, сущность которой заключается в том, что краску распыляют сильным электрическим полем, и электрические силы заставляют осесть заряженный туман на заземленном изделии.

Аэрозоли образуются при охлаждении дымовых, природных и нефтяных газов. Когда в газе нет центров конденсации, то водяной пар конденсируется только при довольно высоком (приблизительно четырех-

кратном) пересыщении. Однако в атмосферном воздухе достаточно много «ядер конденсации» – аэрозольных частиц, на которых водяной пар конденсируется при значительно меньших пересыщениях. Наиболее активные ядра – капельки растворов солей и серной кислоты, образующейся из оксида серы, выбрасываемого при сгорании сернистого топлива. Эти ядра конденсируют на себе влагу даже при неполном насыщении воздуха водяным паром, образуя характерную дымку. При малейшем пересыщении на ядрах начинается быстрый рост частиц дисперсной фазы и их седиментация.

Рассмотрим классификацию аэрозолей, основные методы их получения, свойства и методы разрушения.

Классификация аэрозолей

1. По агрегатному состоянию дисперсной фазы:

- туман (жидкость/газ);
- дым, 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.

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 (неагрегированных) частиц (изотермические частицы – шарики, многогранники; пластинки – лепестки, чешуйки диски; волокна – иглы, нити, минеральные волокна);

5 зарядом частиц (частицы аэрозолей металлов и их оксидов обычно несут отрицательный заряд, а частицы аэрозолей неметаллов и их оксидов заряжены положительно);

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 – наполнитель

В качестве примера таких структур можно привести кристаллогидраты, образующиеся при выделении из газа капель влаги, сероводорода, диоксида углерода, конденсирующихся углеводородов.

Капельная влага образует с углеводородами гидраты, которые снижают пропускную способность или полностью закупоривают газопроводы. Гидраты газов представляет 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 (табл. 19).

Табл. 19– Состав газа в гидрате в %об.

Компоненты	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-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 табл. 19 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 нм до 0,69 нм.

Для предупреждения образования 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 – метиловый или этиловый спирт.

К основным свойствам аэрозолей относятся:

1. Оптические свойства (для аэрозолей характерно рассеяние и поглощение света).

2. Молекулярно-кинетические свойства.

Для частиц аэрозолей характерно движение частиц в поле температурного градиента в направлении изменения температуры. Этим обусловлены такие явления, как термофорез, термопреципитация, фотофорез.

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. 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. 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.

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:

$$f_{mp} = \frac{6\pi r u \eta_z}{1 + A\lambda/r} \quad (89)$$

где η_z – 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 (~ 1), определяется экспериментальным путем.

Вязкость дисперсионной среды аэрозолей может быть определена следующим образом. **Метод Вильке** применим для бинарной смеси газов при давлении до 1 атм. (ошибка метода $\sim 1\%$)

$$\eta_z = \frac{\eta_1}{1 + \varphi_{12} \cdot \frac{y_2}{y_1}} + \frac{\eta_2}{1 + \varphi_{21} \cdot \frac{y_1}{y_2}} \quad (90)$$

где η_1, η_2 – вязкость компонентов при заданной температуре и давлении, Па·с;

y_1, y_2 – мольные доли компонентов;

$$\varphi_{12} = \frac{\left[1 + \sqrt{\frac{\eta_1}{\eta_2}} \cdot \sqrt[4]{\frac{M_2}{M_1}} \right]}{\sqrt{\sqrt{8} \cdot \left[1 + \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \right]}}, \quad \varphi_{21} = \frac{\left[1 + \sqrt{\frac{\eta_2}{\eta_1}} \cdot \sqrt[4]{\frac{M_1}{M_2}} \right]}{\sqrt{\sqrt{8} \cdot \left[1 + \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \right]}} \quad (91)$$

где M_1, M_2 – молярные массы компонентов.

Метод Хернинга и Ципперера применим для газовых смесей при невысоких давлениях до 1 атм. Ошибка метода около 3 %. Он не применим для систем, содержащих водород.

$$\eta_z = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i \cdot \eta_i \cdot \sqrt{M_i})}{\sum_{i=1}^N (y_i \cdot \sqrt{M_i})} \quad (92)$$

В литературе отсутствуют сведения о структурно-механических свойствах самих аэрозолей. Однако при взаимодействии с другими дисперсными системами, например, эмульсиями, суспензиями, и твердыми вязкими телами, они способны изменять их реологические свойства за счет химических, физико-химических и межмолекулярных взаимодействий.

4. Агрегативная устойчивость. В аэрозолях отсутствуют силы, препятствующие сцеплению частиц между собой и с макроскопическими телами при соударении. Таким образом, аэрозоли являются агрегативно неустойчивыми системами. Скорость разрушения аэрозоля быстро возрастает с увеличением концентрации частиц дисперсной фазы (табл. 20).

Табл. 20 – 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

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 очистки дымовых газов и других выбросов от

твердых частиц является пылеулавливание. Для улавливания частиц дисперсной фазы используются пылевые камеры. Для выделения крупных пылинок – 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:

$$\nu_0 = 3\eta_2 / (2\rho r^2) \quad (93)$$

где η_2 – динамическая вязкость дисперсионной среды, Па × с,
 ρ – плотность частиц дисперсной фазы, кг/м³,
 r – радиус частиц, м.

При $\nu > \nu_0$ коэффициент η_2 практически не проявляется, а для частот $\nu < \nu_0$ – оказывает на движение частицы в акустическом поле значительное влияние, т. е. на высоких частотах —это влияние сил инерции, а на 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 в 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 ка-

честве неперемещаемого 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.

ЛЕКЦИЯ 20. ПОРОШКИ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ. ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Порошками называются высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы, а дисперсионной средой – воздух или другой газ.

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. Исключение составляет нефтяная сажа, технический углерод, а также измельченный кокс. К порошкам можно отнести гранулированные хрупкие нефтяные битумы, используемые в производстве автомобильных шин, битумных лаков и мастик. Существуют технологии получения гранулированных дорожных битумов. Порошки образуются при получении серы, переработке твердых горючих ископаемых и минеральных материалов. Однако наиболее широкое распространение в нефтепереработке получили порошки, используемые как адсорбенты и катализаторы.

Порошки являются одной из наиболее распространенных форм применения веществ в химико-технологических процессах переработки и получения различных материалов. Большинство продуктов химических предприятий выпускается в виде порошков, гранул или окатышей, например, минеральные удобрения, полимеры, красители, ионообменные смолы, флокулянты и пр. Высокодисперсные порошки используются в качестве стабилизаторов микрогетерогенных систем, в частности эмульсий и пен.

Классификация порошков

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).

2. По межчастичному взаимодействию:

- связнодисперсные (частицы сцеплены между собой, т. е. система обладает некоторой структурой);
- свободнодисперсные (сопротивление сдвигу обусловлено только трением между частицами).

3. По диаметру частиц дисперсной фазы:

- песок от 2×10^{-5} до 2×10^{-3} м;
- пыль от 2×10^{-6} до 2×10^{-5} м;
- пудра менее 2×10^{-6} м.

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 (рис. 47).

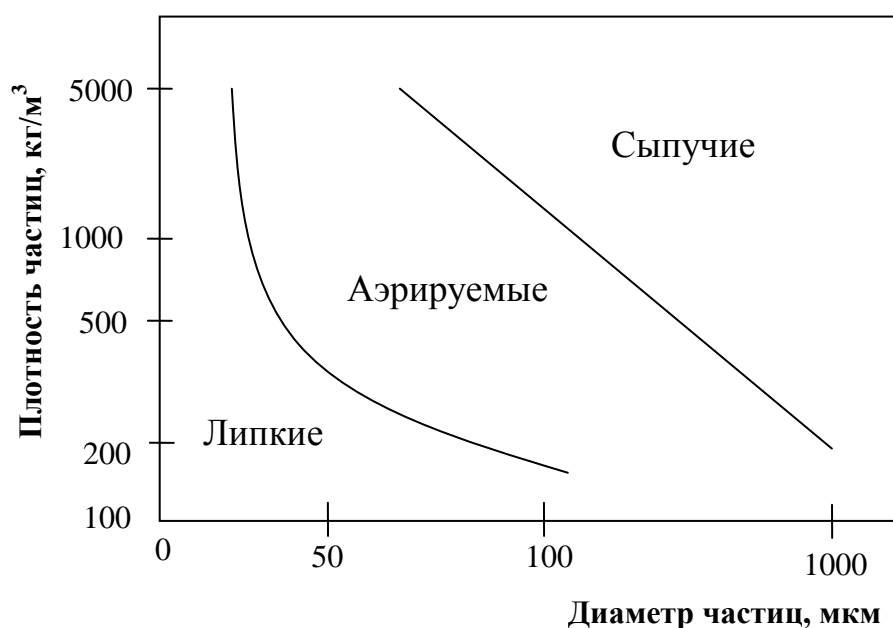


Рис. 47. Классификация порошков по способности к псевдооживлению

Методы получения порошков

Порошки, так же как любую другую дисперсную систему, можно получить двумя группами методов: диспергационным и конденсационным.

Диспергационные методы получения порошков заключается в дроблении сырья на вальцовых, шаровых, вибрационных или коллоидных мельницах с последующим разделением на фракции, так как в результате помола получают полидисперсные порошки. Эффективное диспергирование может быть произведено при перетирании весьма концентрированных суспензий.

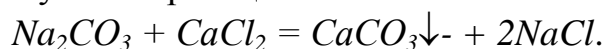
Для облегчения диспергирования применяют специальные вещества, называемые «понижителями твердости», в качестве которых выступают ПАВ. В соответствии с правилом уравнивания полярностей, адсорбируясь на поверхности измельчаемого твердого тела, они уменьшают поверхностное натяжение, снижая энергозатраты при диспергировании и повышая дисперсность измельченной фазы.

Конденсационные методы получения порошков можно разделить на две группы.

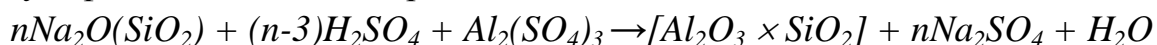
Первая группа методов связана с осаждением частиц вследствие коагуляции лиофобных золь. В результате упаривания раствора или частичной замены растворителя (снижение растворимости) образуется суспензия, а после ее фильтрации и сушки получают порошки.

Вторая группа методов связана с проведением химических реакций (химическая конденсация). Методы химической конденсации можно классифицировать на основе типа используемой реакции:

1. Обменные реакции между электролитами. Например, осаждение карбоната кальция в результате реакции:



Этот метод используется при получении алюмосиликатных катализаторов, путем взаимодействия раствора жидкого стекла с серной кислотой и сульфатом алюминия по реакции:



2. Окисление металлов. Например, высокодисперсный оксид цинка, являющийся основным компонентом цинковых белил, получают окислением паров цинка воздухом при 300°C.

3. Восстановление оксидов металлов природным газом, водородом или твердыми восстановителями. Используется для получения высокодисперсных металлических порошков.

4. Термическая диссоциация карбониллов металлов. Карбонилы $Me(CO)_n$ –летучие соединения, которые образуются при обработке металлов оксидом углерода при давлении около 20 МПа и температуре примерно 200°С. При нагревании карбонилы испаряются и разлагаются, образуя высокодисперсные металлические порошки.

5. Электролиз водных растворов солей. Этим методом получают высокодисперсные порошки металлов и сплавов высокой степени чистоты.

6. Окисление углеводородов. В результате получают различные виды сажи, которые применяют при производстве резины, пластмасс, типографской краски и пр. Их получают сжиганием газообразных или жидких углеводородов при недостатке кислорода.

7. Испарением графита в вольтовой дуге. Таким образом, получают углерод, находящийся в молекулярном состоянии, называемый «фуллерен». Молекулы этого вещества представляют собой замкнутую поверхность, имеющую форму сферы или сфероида. В качестве сырья используют цилиндрические стержни чистого графита, имеющие диаметр от 1 до 6 мм. Заточенные концы стержней соединяют, и через них пропускают ток 150 - 200 ампер. В результате между стержнями возникает электрическая дуга и начинается испарение графита. Нагрев должен быть умеренным, чтобы от стержней отделялись не отдельные атомы углерода, а целые фрагменты слоев графита, состоящие из углеродных шестиугольников. Испаренный графит осаждается на стенках камеры в виде сажи.

Описанный процесс осуществляется в камере, в которой предварительно создается вакуум. Затем камеру заполняют гелием. Считается, что атомы гелия способны эффективно отнимать избыточную энергию у фрагментов графита, покинувших зону электрической дуги. Чтобы выделить чистые фуллерены, осевшую на стенках испарительной камеры сажу растворяют в толуоле. При этом фуллерены переходят в раствор, а непрореагировавшие фрагменты графита выпадают в осадок. Отделение осадка может быть произведено одним из трех путей: фильтрацией, вращением раствора в центрифуге, экстракцией при помощи прибора Сокслета. В результате получают красную жидкость, которая затем помещается в испаритель. Толуол испаряется, а фуллерены выпадают на дно и стенки сосуда в виде черной пудры, масса которой составляет около 10% от массы исходной графитовой сажи. В состав пудры входят молекулы C_{60} и C_{70} в соотношении 85 к 15.

Свойства порошков

Основными свойствами порошков являются дисперсность и плотность, обуславливающие их способность к:

- течению и распылению,
- флуидизации или псевдооживлению (переходу в состояние, подобное жидкому);
- грануляции и слеживанию.

Порошки неустойчивы по отношению к агрегации и седиментации.

Дисперсность частиц

Размеры частиц порошков определяют их удельную площадь межфазной поверхности, методы расчета которой рассмотрены в лекции 8.

Увеличение удельной межфазной поверхности приводит к интенсификации процессов, протекающих на поверхности частиц порошка. Однако с уменьшением размеров частиц порошка усиливается его склонность к слеживанию, прилипанию к поверхностям оборудования и тары. Уменьшается текучесть (сыпучесть) порошков. Это затрудняет технологические процессы смешивания, дозировки и транспортировки порошкообразных материалов.

Начиная с некоторого критического размера частиц ($d_{кр}$) сила связи между частицами ($F_{св}$) становится равной силе тяжести:

$$\sum_{i=1}^n F_{св} = mg \quad (94)$$

где n – число контактов частиц, m – масса частицы;
 g – ускорение свободного падения.

Наименьшее число контактов имеют сферические частицы. С увеличением сложности формы частиц число контактов, а, следовательно, и сила связи между частицами возрастает. Уменьшение размеров частиц приводит к самопроизвольному образованию пространственных структур. Для высокодисперсных порошков критический размер примерно равен:

$$d_{кр} \approx 3 \sqrt{\frac{F_{св}}{\Delta \rho g}}, \quad \Delta \rho = \rho_{частиц} - \rho_{газа} \quad (95)$$

где $\Delta \rho$ – эффективная плотность частицы в дисперсионной среде

Высокодисперсные порошки с диаметром частиц меньше критического являются связнодисперсными. В них возникает пространственная структура, которая обладает такими свойствами как прочность, упругость, структурная вязкость.

Плотность порошков

Для порошков различают истинную, кажущуюся и насыпную плотность.

Истинная плотность – отношения массы тела к его объему без учета имеющихся пустот и пор.

Кажущаяся плотность – отношение массы тела к его объему после уплотнения, т.е. с учетом пористости материала, но без учета пустот между его частицами.

Насыпная плотность (иногда её называют кажущейся плотностью неуплотненного порошка) – отношению массы тела ко всему занимаемому им объему, включая имеющиеся в нем поры и пустоты. Насыпная плотность зависит от степени уплотнения порошка.

Способность к течению и распылению

Порошки, так же как сплошные тела, способны течь под действием внешнего усилия, направленного тангенциально (по касательной) к поверхности.

Способность к течению или движению порошка на поверхности слоя наблюдается при пересыпании продуктов или при пневматическом транспортировании сыпучих продуктов. Такое движение лежит в основе переноса песка, снега ветром, перемещения катализатора в реакторе с движущимся слоем, например в процессе каталитического риформинга. В отличие от течения сплошных тел течение порошков заключается в отрыве слоя частиц от себе подобных или от поверхности и в перемещении отдельных частиц или их агрегатов при сохранении границы раздела между ними. Движение может осуществляться тремя способами:

1. частицы перекатываются по поверхности;
2. частицы отрываются и падают обратно, т. е. переносятся «прыжками»;
3. частицы переносятся в состоянии аэрозоля.

В качестве примера рассмотрим движение мелкодисперсного порошкообразного материала, помещенного толстым слоем на дно аэродинамической трубы. При определенной скорости воздуха частицы, выступающие из слоя, начинают перекатываться по поверхности. Однако, попав в небольшие углубления, они останавливаются. Если увеличить скорость воздуха, некоторое количество частиц перекаатится по поверхности и остановится и т. д. Движущиеся песчинки, сталкиваясь с более крупными, выступающими над поверхностью, и подскакивают.

При некоторой скорости воздуха, называемой «критической», большая часть частиц будет передвигаться прыжками. Из полидисперсного порошка выдувается более мелкая фракция, которая под действием воздушного потока переходит в состояние аэрозоля.

Опыты показали, что для порошка с частицами, имеющими радиус больше 50 мкм, критическая скорость «течения» по поверхности пропорциональна квадратному корню их радиуса. Если радиус частиц менее 50 мкм, критическая скорость возрастает при переходе к более мелким частицам благодаря молекулярным силам, действующим между частицами.

Рассмотренный выше характер течения порошков обуславливает зависимость текучести порошков от адгезионных и аутогезионных сил, затрудняющих отрыв и передвижение частиц. Аутогезия является частным случаем адгезии и обозначает сцепление одинаковых по составу и строению частиц. В результате адгезии частицы порошка прилипают к поверхности, а под действием аутогезии – друг к другу. В связи с этим грубодисперсные порошки обладают более высокой текучестью, чем высокодисперсные.

Для мягких веществ характерна пластическая деформация, в результате которой увеличивается площадь контакта частиц, а значит, уменьшается текучесть.

Важной характеристикой порошка является его распыляемость при пересыпании. Она определяется силами сцепления между частицами, следовательно, увеличивается при возрастании размеров частиц и уменьшается с увеличением влажности.

Существует несколько эмпирических закономерностей:

1. гидрофобные порошки распыляются лучше, чем гидрофильные;
2. порошки из твердых веществ распыляются лучше, чем из мягких;
3. монодисперсные порошки распыляются лучше полидисперсных.

Способность к флуидизации или псевдооживлению

Псевдооживление – это превращение слоя порошка под влиянием восходящего газового потока в систему, твердые частицы которой находятся во взвешенном состоянии, напоминая жидкость (псевдооживленный слой). Из-за внешнего сходства с кипящей жидкостью, псевдооживленный слой часто называют кипящим слоем.

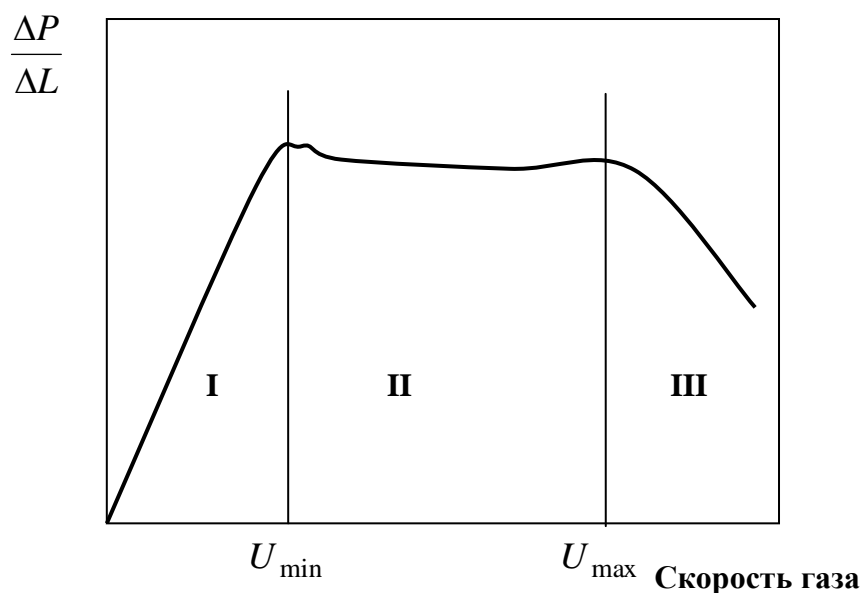
Простейшую псевдооживленную систему создают в заполненном слое порошка вертикальном аппарате, через днище которого равномерно по сечению вводят инертный оживающий агент (газ). При его небольшой

скорости порошок неподвижен, С увеличением скорости газа высота слоя начинает возрастать (слой расширяется). Когда скорость достигает критического значения, при котором сила гидравлического сопротивления слоя восходящему потоку становится равной весу твердых частиц, слой приобретает текучесть и переходит в псевдооживленное состояние.

Если порошок является высокодисперсным, сказывается сила сцепления частиц и наблюдается не равномерное расширение порошка, а образование отдельных агрегатов. Между ними возникают каналы, по которым проходит значительная часть газа. Это явление называется «агрегативная флуидизация». Так как с увеличением размера частиц гидродинамические силы возрастают, а молекулярные силы ослабевают, можно ожидать, что при некоторой средней степени дисперсности порошка условия для флуидизации будут оптимальными. Наиболее равномерная и полная флуидизация наблюдается для порошков, радиус которых близок к 20 – 25 мкм.

Линейная скорость сжижающего агента, при которой порошок переходит в псевдооживленное состояние, называется «скоростью начала псевдооживления» или его «первой критической скоростью» (U_{min}). Для мелких частиц с диаметром менее 1 мм эта скорость пропорциональна квадрату диаметра частиц. Для частиц с диаметром более 1 мм скорость начала флуидизации пропорциональна квадратному корню от диаметра частиц. Она уменьшается с увеличением плотности восходящего потока газа.

При дальнейшем возрастании скорости газового потока слой разрушается и начинается интенсивный вынос порошка из аппарата. Отвечающая данному состоянию слоя скорость потока называется «скоростью уноса» (свободного витания) частиц или «второй критической скоростью псевдооживления» (U_{max}). Если скорость сжижающего агента больше скорости витания самых крупных частиц, слой полностью увлекается потоком. Тенденция изменения средней плотности флуидизированного слоя (отношения перепада давления газа ΔP к высоте флуидизированного слоя ΔL) от скорости газа приведена на рис. 48.



зона I – скорость газа ниже скорости начала псевдооживления, слой не флуидизирован;

зона II – слой флуидизирован, находится в псевдооживленном состоянии;

зона III – скорость газа выше скорости уноса частиц.

Рис. 48. Изменения средней плотности флуидизированного слоя в зависимости от скорости газа

Если после достижения полной флуидизации порошка постепенно уменьшать скорость течения, то при полной остановке тока газа слой порошка останется в расширенном состоянии. Для возвращения в первоначальное состояние его надо утрясти.

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, процессе каталитического крекинга. Псевдооживление лежит в основе такого вида перемещения порошкообразных продуктов, как пневмотранспорт.

Наиболее распространенным транспортирующим агентом является воздух, хотя по технологическим соображениям могут использоваться и другие газы.

Скорость перемещения материала зависит от:

1. размеров частиц;
2. плотности частиц;

3. концентрации твердой фазы;
4. плотности, вязкости и скорости газа.

Вязкость псевдокипящего слоя $\eta_{эфф}$ зависит от гидродинамической диссипации $\eta^{(0)}_{эфф}$ и фактора столкновения частиц $\eta^{(1)}_{эфф}$. Диссипация энергии механических систем означает переход части их механической энергии в другие формы за счет наличия сил сопротивления. Вязкость псевдооживленного слоя частиц приблизительно можно определить по следующему уравнению:

$$\eta_{эфф} \sim \eta^{(0)}_{эфф} + \eta^{(1)}_{эфф} \sim \frac{\rho \cdot d^2 \cdot D'_\gamma}{1 - (\varphi/\varphi_M)^{1/3}} + \frac{\varphi}{\varphi_M} \rho \cdot d_0 \left[\frac{gL}{v_p^2} + \frac{v_p^2}{gL} \right] \cdot v_p^2 \quad (96)$$

где ρ – плотность частиц;

d – средний диаметр частиц;

D'_γ – градиент скорости сдвига, соответствующий разрыву сплошности слоя;

L – расстояние между центрами частиц;

v_p^2 – среднее значение скорости частиц.

Эффективная вязкость псевдооживленного слоя может быть определена с помощью метода ротационной вискозиметрии. Более подробно теоретические основы процесса псевдооживления дисперсных систем рассмотрены в книге [31]:

Гранулирование порошков

Гранулирование – формирование твердых частиц (гранул) определенных размеров и формы с заданными свойствами. Гранулирование улучшает условия хранения веществ и транспортировки; позволяет механизировать и автоматизировать процессы последующего использования продуктов. Важнейшими методами гранулирования являются сухое гранулирование, мокрое окатывание и прессование.

При сухом гранулировании путем обкатывания в специальных вращающихся барабанах в порошкообразную массу вводят «зародыши» – мелкие плотные комочки того же вещества, что и порошок, или инородные тела. Они не должны быть намного тяжелее, чем вещество порошка. При обкатывании порошок налипает на зародыши, и при этом образуются сферические гранулы. Число гранул обычно равно числу зародышей, и это позволяет, меняя соотношение между количеством порошка и зародышей,

получать гранулы любого размера вплоть до 1 – 2 см. Важно отметить, что с увеличением соотношения «порошок-зародыши» снижается прочность гранул.

Гранулирование идет наиболее эффективно при средней скорости обкатывания. При очень больших скоростях центробежная сила прижимает весь порошок к стенкам барабана и порошок не обкатывается. При очень малых скоростях не достигается вращательного движения порошка, при котором один слой, накатываясь на другой, обуславливает трение частиц, необходимое для гранулирования. Отдельные частицы порошка под действием молекулярных сил вступают во взаимодействие, образуя агрегаты. Причиной возникновения достаточно прочной связи между частицами может быть либо контакт частиц в особо активных участках, либо соприкосновение частиц плоскими гранями, в результате чего межмолекулярные силы действуют на сравнительно большой площади.

Если порошок перемешивать или пересыпать с не слишком большой скоростью, ведущей к разрушению агрегатов, в порошке постепенно будут накапливаться агрегаты частиц. Вследствие меньшей кривизны поверхности этих агрегатов при столкновении их с отдельными частицами последние прилипают к ним особенно прочно. Все это приводит к тому, что постепенно весь порошок превращается в агрегаты-гранулы. Форма этих агрегатов должна быть близкой к сферической, так как все выступы на поверхности этих гранул сглаживаются при перемешивании или пересыпании.

Принцип гранулирования путем мокрого окатывания заключается в смачивании частиц порошка связующим, в качестве которого используется вода, смесь с водой извести, глины, шлаков и других вяжущих материалов. В результате образуются отдельные комочки – агломераты частиц и происходит наслаивание мелких частиц на более крупные. Затем осуществляется уплотнение агломератов в слое материала.

Прессование – это процесс получения гранул в форме брикетов, плиток, таблеток путем уплотнения сухих порошков, имеющих влажность до 15 %масс., иногда с последующим дроблением спрессованного материала. Для прессования используют валковые и вальцевые прессы.

Слеживание порошков

Процесс, обусловленный длительным нахождением сыпучих материалов в неподвижном состоянии, называется «слеживанием». В результате слеживания сыпучие материалы теряют способность течь и могут пре-

вратиться в монолит. Особый вред слеживание оказывает при хранении порошкообразных адсорбентов, катализаторов, минеральных материалов, применяемых при получении мастик и асфальтобетона, асфальтобетонных смесей, минеральных удобрений и пр.

Количественно слеживание можно характеризовать прочностью слежавшегося материала на разрыв. Она равна прочности индивидуальных контактов, умноженной на их число в расчете на единицу поверхности материала.

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 ее подвижности вплоть до образования монолита.

Наиболее склонны к слеживанию растворимые в воде порошки. При их увлажнении и последующем высушивании выделяются кристаллы, которые образуют «мостики срастания» между частицами порошка. Слеживаемость порошков при хранении в емкости может вызывать увеличение площади контакта между частицами в результате их пластической деформации под тяжестью вышележащих слоев.

Предотвратить слеживание можно следующими путями:

1. регулированием физико-химических свойств продуктов. Гигроскопические порошки гидрофобизируют, модифицируя поверхность частиц с помощью ПАВ. В ряде случаев вводя твердые высокодисперсные, нерастворимые в воде добавки;
2. введением водопоглощающих добавок (гигроскопичных адсорбентов);
3. гранулированием порошков;
4. герметизацией емкостей для хранения порошков или хранение их под слоем инертных осушенных газов.

ЛЕКЦИЯ 21. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ. АДСОРБЦИОННОЕ ПОНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Приступая к изучению особенностей взаимодействия твердых тел с дисперсионной средой, приводящей к понижению их прочности (эффект Ребиндера), а также процессов нефтепереработки, основанных на явлении адсорбции, рассмотрим основные понятия и теоретические основы процесса адсорбции.

Адсорбция – это процесс поглощения газов, паров или жидкостей поверхностным слоем твердого тела или жидкости. Более плотную фазу принято называть адсорбентом, вещество, молекулы которого могут адсорбироваться – адсорбтивом, уже адсорбированное вещество – адсорбатом.

Адсорбция на границе «жидкий раствор – газ» заключается в концентрировании растворенного в жидкости вещества на поверхности раздела жидкого раствора и газа. Адсорбция ПАВ на поверхности «жидкий раствор - газ» – самопроизвольный процесс, обусловленный уменьшением поверхностного натяжения. Для поверхностно-инактивных веществ (неорганические соли, щелочи, кислоты), повышающих поверхностное натяжение, характерна отрицательная адсорбция. Ионы, образующиеся в результате диссоциации поверхностно-инактивных веществ, взаимодействуют с водой сильнее, чем молекулы воды между собой. Поэтому значительная часть ионов увлекается в объем раствора. Оставшиеся на поверхности ионы создают вблизи поверхности силовое поле, что приводит к повышению поверхностного натяжения. В данном случае наблюдается понижение концентрации растворенного вещества на поверхности раздела фаз. Не путайте явления адсорбции и абсорбции. Абсорбция – один из видов сорбции, при котором поглощение веществ происходит во всем объеме поглотителя, т.е когда одно вещество диффундирует в объем другого вещества и поглощается всем объемом этого вещества, а не его поверхностью.

Адсорбция на границе раздела «твердое тело – жидкий раствор» – это процесс самопроизвольного увеличения концентрации растворенного вещества вблизи поверхности твердого адсорбента. Этот вид адсорбции осложняется не только особенностью поверхности твердого тела, но и тем, что при адсорбции из растворов происходит одновременная адсорбция растворителя и растворенного вещества. На границе раздела «твердое тело

– раствор» различают два вида адсорбции – молекулярную, или адсорбцию неэлектролитов, когда твердое тело адсорбирует молекулы адсорбата, и ионную адсорбцию, когда адсорбент избирательно адсорбирует из раствора электролита один из видов ионов.

Явление адсорбции связано с тем, что силы межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз не скомпенсированы, и, следовательно, пограничный слой обладает избытком энергии – свободной поверхностной энергией. В результате притяжения поверхностью раздела фаз находящихся вблизи нее молекул адсорбата свободная поверхностная энергия уменьшается, т. е. процессы адсорбции энергетически выгодны.

В зависимости от характера взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия и не сопровождается существенным изменением электронной структуры молекул адсорбата. При адсорбции электролитов из растворов обычно возникает двойной электрический слой. Если жидкий адсорбат смачивает пористый адсорбент, то в порах последнего может происходить **капиллярная конденсация** – процесс конденсации паров в порах твердого тела. Это явление обусловлено наличием у адсорбента мелких пор. В таких порах пары конденсируются при давлениях P , меньших, чем давление насыщенного пара, над плоской поверхностью жидкости при той же температуре – P_S . Это становится возможным при условии смачивания жидкостью стенок капилляра и образования вогнутых менисков (если образовавшаяся жидкость не смачивает поверхность, образуется выпуклый мениск, конденсация пара над которым происходит при давлении, большем давления пара над плоской поверхностью).

Количество удерживаемой капиллярными силами жидкости зависит от радиуса кривизны r поверхности раздела «жидкость – пар» согласно уравнению Кельвина (Томсона):

$$P = P_S \cdot e^{-\frac{2\sigma V_m}{rRT}} \quad (97)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, образующейся при конденсации пара;

V_m – молярный объем этой жидкости;

R — универсальная газовая постоянная;

T — температура; r – радиус кривизны.

Капиллярной конденсации предшествует адсорбция пара на поверхности конденсации. Капиллярная конденсация начинается при таком значении адсорбированного вещества, при котором образуется мениск жидкости с радиусом кривизны более 2 – 3 диаметров молекулы. При этом $\sigma P / P_s \geq 0,2 \div 0,3$. Для микропор с радиусом менее 1 нм уравнение Кельвина не применимо.

При физической адсорбции адсорбируемые молекулы обычно обладают поверхностной подвижностью. При хемосорбции между атомами (молекулами) адсорбента и адсорбата образуется химическая связь. Таким образом, хемосорбцию можно рассматривать как химическую реакцию, область протекания которой ограничена поверхностным слоем.

Количественной характеристикой адсорбции является величина (Γ , моль/м²), называемая избыточной адсорбцией, показывающая на сколько один квадратный метр поверхностного слоя содержит больше (иногда меньше) молей растворенного вещества, чем такой же слой в объеме фазы. Процессы адсорбции почти всегда сопровождаются выделением теплоты, называемой теплотой адсорбции, которая возрастает с увеличением прочности связи адсорбат-адсорбент и составляет обычно 8 – 25 кДж/моль (иногда до 80 кДж/моль) для физической адсорбции и, как правило, превышает 80 кДж/моль при хемосорбции. Если хемосорбция сопровождается диссоциацией адсорбируемых молекул, может наблюдаться поглощение тепла. По мере заполнения поверхности теплота адсорбции обычно уменьшается в результате неоднородного распределения свободной энергии на поверхности или взаимодействия молекул в адсорбирующем слое.

Процесс обратный адсорбции, при котором адсорбируемые частицы покидают поверхность адсорбента, называется **десорбцией**.

Развитие теории адсорбционных сил еще не достигло такой стадии, когда по известным физико-химическим свойствам газа и твердого тела можно было бы рассчитать изотерму адсорбции, не проводя экспериментальных исследований. Поэтому попыткам описать экспериментальные изотермы с помощью различных теоретических уравнений, которым соответствуют определенные модели адсорбции, посвящено огромное количество работ. Рассмотрим наиболее распространенные теоретические модели адсорбции – Ленгмюра, Поляни и БЭТ.

Теория Ленгмюра. Теория мономолекулярной адсорбции

Согласно модели Ленгмюра, предложенной в 1916 году:

1. поверхность адсорбента однородна, т. е. теплота адсорбции на разных участках поверхности одинакова;

2. теплота адсорбции не зависит от присутствия других адсорбированных молекул, следовательно, можно пренебречь взаимодействием адсорбированных молекул между собой;

3. молекулы не могут адсорбироваться на молекулах первого слоя. Максимальная адсорбция наблюдается при плотной упаковке адсорбированных молекул на поверхности адсорбента толщиной в одну молекулу.

Предполагая, что адсорбированные молекулы находятся в динамическом равновесии с молекулами в дисперсионной среде, процесс адсорбции можно описать с помощью следующей схемы: молекула адсорбата + активный центр адсорбента \leftrightarrow адсорбированная молекула (адсорбированный комплекс).

При адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел (адсорбентов) возможно прямое экспериментальное определение удельной адсорбции по разности давлений газа до и после адсорбции. Удельную адсорбцию растворенных веществ на поверхности твердых тел также определяют экспериментально по изменению концентрации раствора до и после адсорбции.

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра имеет следующий вид:

$$a = a_{\infty} \frac{kP}{1 + kP} \quad (98)$$

где a_{∞} – адсорбционная емкость насыщенного монослоя
 k – константа; P – равновесное давление газа.

Теории полимолекулярной адсорбции

Теория Поляни. Экспериментальное изучение изотерм адсорбции показало, что после образования молекулярного слоя на поверхности адсорбента процесс адсорбции не прекращается – кривая адсорбции круто поднимается вверх. Для объяснения этого явления в 1915 г. Поляни предложил теорию полимолекулярной адсорбции, называемую также «потенциальной». Основные положения этой теории заключаются в следующем:

1. адсорбция обусловлена чисто физическими силами;
2. на поверхности адсорбента нет активных центров, а адсорбционные силы действуют вблизи поверхности и образуют около этой поверхности непрерывное силовое поле;
3. адсорбционные силы действуют на сравнительно большие расстояния, превышающие размеры отдельных молекул адсорбтива и поэтому можно говорить о существовании у поверхности адсорбента адсорбцион-

ного объема, который заполняется молекулами адсорбтива;

4. действие адсорбционных сил по мере удаления от поверхности уменьшается и на некотором расстоянии становится равным нулю;

5. притяжение данной молекулы поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном пространстве других молекул;

6. адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется;

7. под воздействием адсорбционного поля возникает возможность образования нескольких слоев молекул адсорбата. Наибольшее притяжение и сжатие испытывает первый адсорбционный слой. Газообразные продукты в нем конденсируются в жидкость. Притяжение последующих слоев снижается до тех пор, пока плотность вещества понизится до его плотности в окружающей среде.

Теория БЭТ. Брунауэр, Эммет и Теллер разработали теорию применительно к адсорбции паров. Эта теория получила название в соответствии с начальными буквами фамилий авторов. Теория основана на следующих положениях:

1. на поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров;

2. каждая молекула первого слоя представляет собой активный центр для дальнейшей адсорбции, что приводит к образованию второго, третьего и т. д. слоев. При этом построение последующих слоев возможно при незаполненном первом;

3. взаимодействием соседних адсорбированных молекул в рамках одного слоя пренебрегают;

4. молекулы адсорбтива в последующих слоях по сумме статистических состояний подобны молекулам жидкости и отличаются от молекул первого слоя. Таким образом, адсорбированная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных комплексов – молекулярных цепочек, начинающихся молекулами первого слоя, непосредственно связанными с поверхностью адсорбента. При этом цепочки не взаимодействуют между собой.

Теория БЭТ устанавливает следующую зависимость между количеством адсорбированного вещества a и давлением P :

$$a = a_{\infty} \frac{k}{\left(1 - \frac{P}{P_S}\right) \left[1 + (k-1) \frac{P}{P_S}\right]} \frac{P}{P_S} \quad (99)$$

где a_{∞} – адсорбционная емкость насыщенного монослоя, определяющаяся размером «посадочной» площадки молекулы газа, т.е. площадью, которую она занимает в насыщенном монослое;
 k – константа, зависящая от энергии взаимодействия молекул в адсорбционном слое;
 P_S – давление насыщенного пара при постоянной температуре;
 P/P_S – относительное давление пара.

Модель БЭТ неоднократно критиковали, поскольку трудно представить себе абсолютно однородные поверхности. Кроме того, реальные экспериментальные данные свидетельствуют о боковых взаимодействиях адсорбированных молекул между собой. Некоторые исследователи пытались усовершенствовать теорию БЭТ или получить другие модельные изотермы. Однако, и по сей день метод БЭТ является основным для определения удельной поверхности твердых тел, в том числе адсорбентов и катализаторов.

Основными правилами адсорбции являются:

1. Чем хуже адсорбируется растворитель, тем лучше адсорбируется растворенное вещество.
2. Адсорбция на твердом адсорбенте идет лучше из водных растворов и хуже из органических.
3. Чем лучше растворитель растворяет вещество, тем хуже вещество адсорбируется из раствора – правило Шилова.
4. Неполярные твердые тела лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы и наоборот.
5. Процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей – правило Ребиндера.
6. С увеличением молярной массы растворенного вещества его адсорбционная способность возрастает. Правило не выполняется на микропористых адсорбентах.
7. Ароматические соединения адсорбируются лучше, чем алканы. Правило не выполняется на микропористых адсорбентах.
8. Непредельные органические соединения адсорбируются лучше,

чем предельные. Правило не выполняется на микропористых адсорбентах.

9. При адсорбции предельных органических кислот и спиртов соблюдается эмпирическое правило Дюкло – Траубе: адсорбционная способность увеличивается в 3 – 3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одно звено ($-CH_2-$). Правило не выполняется на микропористых адсорбентах.

10. Для пористых адсорбентов. С ростом длины молекулы адсорбируемого вещества выше определенного критического значения адсорбция уменьшается. Крупные молекулы не могут попасть в поры адсорбента, и адсорбция уменьшается – диффузионные ограничения, связанные с размерами молекул.

11. На кристаллической поверхности адсорбируются те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку и образуют трудно-растворимые соединения с ионами, входящими в кристалл – правило Панета и Фаянса.

12. В результате адсорбции наблюдается понижение свободной поверхностной энергии твердых тел и, как следствие этого, уменьшение работы образования новой поверхности при их деформации и разрушении – эффект Ребиндера.

Адсорбционное понижение прочности твердых тел. Эффект Ребиндера

Явление адсорбционного влияния среды на механические свойства и структуру твердых тел (эффект Ребиндера) было открыто академиком **Петром Александровичем Ребиндером** в 1928 году. Сущность этого явления состоит в облегчении деформирования и разрушения твердых тел и самопроизвольном протекании в них структурных изменений в результате понижения их свободной поверхностной энергии при контакте со средой, содержащей вещества, способные к адсорбции на межфазной поверхности.

Эффект Ребиндера весьма универсален. Он наблюдается в твердых металлах, ионных, ковалентных и молекулярных моно- и поликристаллических телах, стеклах и полимерах, частично закристаллизованных и аморфных, пористых и сплошных. Основное условие проявления эффекта Ребиндера – родственный характер контактирующих фаз (твердого тела и среды) по химическому составу и строению. Форма и степень проявления эффекта Ребиндера зависят от интенсивности межатомных (межмолекулярных) взаимодействий соприкасающихся фаз, величины и типа напряжений (необходимы растягивающие напряжения), скорости деформации,

температуры. Существенную роль играет реальная структура тела – наличие дислокаций, трещин, посторонних включений и др. Характерная форма проявления эффекта Ребиндера – многократное падение прочности, повышение хрупкости твёрдого тела, снижение его долговечности. Другая форма проявления эффекта Ребиндера – пластифицирующее действие среды на твёрдые материалы, например воды на гипс, органических ПАВ на металлы и др.

Несмотря на разнообразие форм проявления, можно выделить ряд общих особенностей, характерных для эффекта Ребиндера:

1. действие сред весьма специфично – на каждый данный тип твёрдого тела действуют лишь некоторые определенные среды;
2. изменение механических свойств твердых тел можно наблюдать сразу после установления контакта со средой;
3. для проявления действия среды достаточно весьма малых ее количеств;
4. эффект Ребиндера проявляется лишь при совместном действии среды и механических напряжений;
5. наблюдается своеобразная обратимость эффекта – после удаления среды механические свойства исходного материала полностью восстанавливаются.

В этих особенностях состоит отличие эффекта Ребиндера от других возможных случаев влияния среды на механические свойства твердых тел, в частности, от процессов растворения и коррозии, когда разрушение тела под действием среды может происходить и в отсутствие механических напряжений. В последнем случае обычно необходимо воздействие значительных количеств агрессивной среды.

Термодинамически эффекта Ребиндера обусловлен уменьшением работы образования новой поверхности при деформации в результате понижения свободной поверхностной энергии твёрдого тела под влиянием окружающей среды. Молекулярная природа явления состоит в облегчении разрыва и перестройки межмолекулярных (межатомных, ионных) связей в твёрдом теле в присутствии адсорбционно-активных и вместе с тем достаточно подвижных инородных молекул (атомов, ионов).

Рассмотрим некоторые примеры, иллюстрирующие связь между понижением поверхностной энергии и понижением прочности в присутствии адсорбционно-активных сред для твердых тел различной природы.

По отношению к **ионным кристаллам** родственными средами, способными вызывать понижение прочности, являются различные полярные

жидкости – прежде всего вода, водные растворы и расплавы солей. Примером является понижение прочности и поверхностной энергии пористой дисперсной структуры гидроксида магния при адсорбции паров воды.

Обширные возможности для изучения влияния состава жидкой среды на понижение прочности твердого тела предоставляют **молекулярные кристаллы**. Так, для неполярных веществ, например твердых углеводородов, наибольшие эффекты понижения прочности проявляются под действием жидких неполярных сред, тогда как по мере увеличения полярности среды происходит повышение межфазной энергии и ослабление эффектов уменьшения прочности. Опыты с водными растворами типичных поверхностно-активных веществ (спирты и кислоты жирного ряда) показали, что в этих условиях соблюдается правило Дюкло – Траубе (рис. 49).

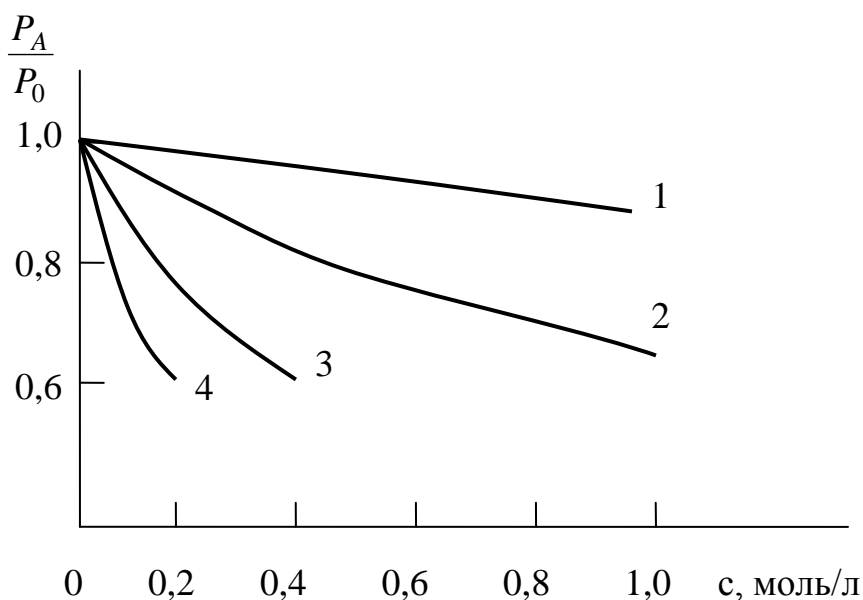


Рис. 49. Изотермы адсорбционного понижения прочности монокристаллов нафталина в водных растворах кислот: 1 – C_2H_5COOH ; 2 – C_3H_7COOH ; 3 – C_4H_9COOH ; 4 – $C_5H_{11}COOH$

Для высокомолекулярных веществ также наблюдается понижение прочности в средах соответствующей полярности. При этом, для неполярных полимерных материалов (например, полиэтилена), рост полярности среды вызывает уменьшение степени понижения прочности. Для полярных материалов (например, полиметилметакрилата), наоборот, падение прочности усиливается с ростом полярности среды.

По отношению к металлам и некоторые ковалентным кристаллам весьма активными средами являются жидкие металлы. Характерным при-

мером служит влияние тонкой пленки ртути на механические свойства монокристаллов цинка. Чистые монокристаллы способны растягиваться на сотни процентов, превращаясь при этом в тонкую ленту. По мере деформации растёт усилие, которое необходимо прикладывать к образцу для обеспечения дальнейшего деформирования. Лишь при значительных напряжениях порядка нескольких килограммов на квадратный миллиметр и удлинении кристаллов в несколько раз они разрываются. Нанесение ртути резко изменяет поведение монокристаллов. Уже после деформации ~ 10 % происходит разрыв образцов с хорошо выраженным хрупким сколом, а напряжение разрушения составляет лишь сотни граммов на квадратный миллиметр.

Для металлов, как и для других материалов, гораздо большей прочностью обладают нитевидные кристаллы длиной несколько миллиметров и толщиной от 2 до 4 мкм. Если достаточно прочные стали, полученные за счет введения в железо специальных легирующих (придающих определенные свойства) добавок и термической обработки, имеют предел прочности около 180–220 кг/мм², то чистое нитевидное железо – 1336, медь – 302, цинк – 225 кг/мм². Те же металлы, полученные обычным способом, имеют предел прочности соответственно 30, 22 и 18 кг/мм². Следует подчеркнуть, что адсорбционно-активная среда сама по себе не создает дефектов в теле, она лишь облегчает их развитие. Поэтому идеальные нитевидные монокристаллы, лишенные дефектов, мало чувствительны к влиянию среды.

Возможность, форма и интенсивность протекания процессов адсорбционного воздействия среды на механические свойства твердых тел определяются рядом факторов, которые можно разделить на три группы.

1. Химическая природа среды и твердого тела, т. е. характер сил, действующих между молекулами (атомами) обеих фаз и особенно в поверхности раздела этих фаз.

2. Реальная (дефектная) структура твердого тела, определяемая количеством и характером дефектов, включая размер зерен, наличие и размеры зародышевых микротрещин и т. п.

3. Условия проведения деформирования и разрушения твердого тела, в том числе температура, вид и интенсивность напряженного состояния (т. е. способ приложения и величина внешних механических воздействий), количество и фазовое состояние среды, продолжительность ее контакта с твердым телом.

Даже самые прочные тела имеют огромное число дефектов, которые и ослабляют их сопротивление нагрузке, делают менее прочными по срав-

нению с тем, что предсказывает теория. При механическом разрушении твердого тела процесс начинается с того места, где расположены микродефекты. Увеличение нагрузки приводит к развитию в месте дефекта микротрещины. Однако снятие нагрузки приводит к восстановлению первоначальной структуры. Так, ширина микротрещины часто бывает недостаточной для полного преодоления сил межмолекулярного (межатомного) взаимодействия. Уменьшение нагрузки приводит к «стягиванию» микротрещины, силы межмолекулярного взаимодействия восстанавливаются практически полностью, трещина исчезает. Дело еще и в том, что образование трещины – это образование новой поверхности твердого тела, а такой процесс требует затраты энергии, равной энергии поверхностного натяжения, помноженной на площадь этой поверхности. Уменьшение нагрузки ведет к «стягиванию» трещин, т. к. система стремится к уменьшению энергии, в ней запасенной. Следовательно, для успешного разрушения твердого тела необходимо покрыть образующуюся поверхность специальным веществом, которое будет уменьшать работу по преодолению молекулярных сил при образовании новой поверхности. Поверхностно-активные вещества проникают в микротрещины, покрывают их поверхности слоем толщиной всего в одну молекулу, предотвращая процесс «схлопывания», препятствуя возобновлению молекулярного взаимодействия. Поэтому поверхностно-активные вещества в определенных условиях облегчают измельчение твердых тел. Очень тонкое (вплоть до размера коллоидных частиц) измельчение твердых тел вообще невозможно осуществить без добавления поверхностно-активных веществ.

При хрупком разрушении связь прочности P с поверхностной энергией σ описывается уравнением Гриффитса:

$$P \approx \sqrt{\frac{G\sigma}{l}} \quad (100)$$

где G – модуль упругости твердого тела,

l – характерный размер существующих в нем или возникающих при предварительном пластическом деформировании дефектов, зародышевых трещин разрушения.

В соответствии с соотношением Гриффитса, справедливым в условиях хрупкого разрушения, отношение прочностей материала в присутствии среды, понижающей прочность твердого тела (P_A), и при её отсут-

ствии (P_A) равно корню квадратному из отношения соответствующих поверхностных энергий:

$$\frac{P_A}{P_0} \approx \sqrt{\frac{\sigma_A}{\sigma_0}} \quad (101)$$

При разрушении твердых тел в присутствии смесей двух жидких компонентов, различающихся по адсорбционной активности, прочность снижается тем сильнее, чем выше концентрация более активного компонента, который преимущественно адсорбируется на поверхности разрушения.

Сопоставляя соотношение Гриффитса с адсорбционным уравнением Гиббса (при малых концентрациях ПАВ (c)) можно непосредственно связать адсорбцию с прочностью P :

$$\Gamma = -\frac{2P_A \cdot c \cdot \sigma_0}{P_0^2 RT} \frac{dP_A}{dc} \quad (102)$$

Полученное соотношение позволяет оценить предельную адсорбцию и площадь, приходящуюся на одну молекулу в адсорбционном слое на вновь образующейся поверхности. Такие оценки подтверждают применимость адсорбционных представлений для оценки понижения прочности твердых тел в жидких средах.

К существенному уменьшению эффекта адсорбционного понижения прочности приводит повышение температуры. Это обусловлено облегчением пластического течения тел. Так, под действием термических флуктуаций происходит рассасывание деформационных микронеоднородностей. Вследствие этого при повышенных температурах локальные концентрации напряжений оказываются слишком малы, чтобы инициировать развитие зародышевых микротрещин. В результате, при повышении температуры, происходит переход от хрупкого разрушения твердого тела в присутствии адсорбционно-активной среды к его пластическому деформированию. Аналогичным образом может влиять и уменьшение скорости деформирования твердого тела – при медленном деформировании увеличивается вероятность рассасывания локальных деформаций и напряжений.

Среди других внешних условий, определяющих возможность проявления адсорбционного влияния среды на прочность твердых тел, необходимо упомянуть характер приложенных напряжений. Понижение прочности, как правило, наблюдается только под действием жестких напряженных состояний, в которых преобладают растягивающие напряжения.

Деформирование твердого тела в присутствии адсорбционно-

активной среды в условиях, когда развития трещин и разрушения не происходят, позволяет выявить другую форму проявления эффекта, а именно **адсорбционное пластифицирование твердого тела**. Сущность этой формы эффекта Ребиндера состоит в том, что адсорбционно-активные среды, понижая поверхностную энергию, облегчают развитие новых поверхностей, которое всегда происходит при деформировании твердого тела. При этом, если к телу прикладывается некоторое постоянное усилие, то присутствие среды увеличивает скорость его пластического деформирования. При постоянной скорости деформации уменьшается сопротивление деформированию, снижается предел текучести.

Механизм адсорбционного пластифицирования (по Щукину) заключается в облегчении движения дислокаций – особых линейных дефектов структуры твердого тела, возникающих в их объеме при деформации. Экспериментально установлено, что при деформировании кристаллов, например нафталина и хлорида натрия, в активных по отношению к ним средах увеличивается расстояние, на которое перемещаются дислокации в процессе деформации.

Следует отметить, что в условиях растворяющего действия среды на деформируемое твердое тело может обнаруживаться внешне сходное, но имеющее иную природу явление – эффект Иоффе, который проявляется в том, что, например, хрупкие кристаллы поваренной соли могут пластически деформироваться в воде, не насыщенной солью, при растворении их поверхности. В этом случае проявление пластичности связано не с понижением сопротивления пластическому течению, как в случае адсорбционного пластифицирования, а с увеличением прочности кристаллов вследствие растворения содержащего дефекты поверхностного слоя.

Практическое применение эффекта Ребиндера

Способность адсорбционно-активных сред заметно облегчать разрушение твердых тел используется при измельчении твердых материалов. Ребиндер указывал, что точное измельчение не может быть достигнуто чисто механическим путем.

Адсорбционно-активные компоненты повсеместно применяются в составе смазочно-охлаждающих жидкостей для облегчения разнообразных процессов механической обработки резанием (сверление, точение, фрезерование), шлифования и полирования, поскольку все эти процессы связаны с диспергированием обрабатываемого материала. Иллюстрацией возможностей использования эффектов адсорбционного понижения прочности в

этих процессах является применение малых количеств легкоплавких металлов при обработке закаленных сталей и твердых сплавов. Так, в состав материалов шлифовальных кругов вместе с алмазным порошком вводят порошок легкоплавкого металла. При работе круга за счет повышения температуры при трении происходит выплавление микроколичеств активного металла, который снижает прочность обрабатываемых материалов, в том числе твердых сплавов (спеченных порошковых композиций карбидов вольфрама и титана с кобальтом). Резкое понижение прочности обрабатываемого материала позволяет в несколько раз увеличить скорость обработки с одновременным увеличением долговечности самих шлифовальных кругов.

Резкое понижение прочности поверхностного слоя металлов играет существенную роль в улучшении работы узлов трения. Возникает автоматически действующий механизм управления износом: если имеются случайные неровности на трущихся поверхностях (заусеницы, царапины и т. п.), в местах их дислокации развивается высокое местное давление, вызывающее поверхностное течение металлов, значительно облегченное под действием адсорбированных расплавов (смоченный расплавом поверхностный слой металла теряет прочность). Трущиеся поверхности легко пришлифовываются или заполировываются. Введенная смазка вызывает ускоренный «износ» неровностей, увеличивается скорость приработки (обкатки) деталей машин. Изучение роли поверхностно-активных сред в процессах трения и износа выделяется в качестве самостоятельной крупной задачи физико-химической механики.

Характерным примером проявления адсорбционного понижения прочности может служить эксплуатация разнообразных адсорбентов и катализаторов. Адсорбция (хемосорбция) на поверхности твердой фазы, а следовательно, понижение поверхностной энергии и прочности являются неотъемлемым условием их функционирования. Здесь проявляется взаимное влияние поверхности твердого тела и молекул среды – контакт с твердой фазой облегчает разрыв и перестройку межатомных связей в адсорбируемых молекулах. Эти процессы адсорбции и перестройки молекул адсорбата, в свою очередь, приводят к ослаблению связей в поверхностных слоях катализатора. При этом для усиленного износа катализатора может быть достаточно внутренних напряжений, возникших на той или иной стадии приготовления гранул. Процесс разрушения ускоряется давлением вышележащего слоя гранул и особенно сильно в интенсивном режиме кипящего слоя. Эффективным путем предотвращения ускоренного разруше-

ния адсорбентов и катализаторов является формирование оптимальной конденсационной (кристаллизационной) структуры с прочными фазовыми контактами между составляющими гранулу частицами.

Если измельчить реальное твердое тело любой природы до частиц, размеры которых примерно такие же, как расстояния между микротрещинами, то такие частицы уже почти наверняка не будут содержать дефектов структуры. Они станут гораздо прочнее, чем крупные образцы того же самого тела. Затем, если эти однородные частицы соединить, то будет получено твердое (высокопрочное) тело нужных размеров и формы. Изготовленная таким образом деталь машины, строительная деталь или частица катализатора будет гораздо прочнее, чем исходный материал до измельчения. Естественно, не настолько прочной, как отдельная частица, т. к. в местах объединения возникнут новые дефекты. Однако при качественном объединении частиц прочность исходного материала будет превзойдена. Для этого требуется особенно плотно упаковать мелкие частицы, чтобы между ними снова возникли силы межмолекулярного взаимодействия. Обычно для этого используют сжатие частиц прессованием и нагрев. Нагревают полученный прессованием мелкозернистый агрегат, не доводя его до плавления. При повышении температуры увеличивается амплитуда тепловых колебаний молекул (атомов) в кристаллической решетке. В точках соприкосновения колеблющиеся молекулы двух соседних частиц сближаются. Силы сцепления увеличиваются, частицы стягиваются, практически не оставляя пустот и пор, дефекты мест соприкосновения исчезают. К значительному снижению проявления эффекта адсорбционного понижения прочности приводит затвердевание жидкой фазы, адсорбированной поверхностью твердого тела.

ЛЕКЦИЯ 22. ВИДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ. МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Явление адсорбции находит достаточно широкое применение в нефтепереработке и нефтехимии. Его используют:

1. для очистки и осушки газов и различных технологических потоков;
2. в контактной очистке базовых масел, жидких и твердых парафинов;
3. в области охраны окружающей среды – для очистки выбросов в атмосферу; как нефтепоглощающие сорбенты, для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности земли и воды, очистки сточных вод;
4. в области охраны труда – в средствах индивидуальной защиты, моющих средствах, системах вентиляции;
5. в качестве молекулярных сит – для концентрирования, очистки и выделения алканов нормального строения из бензиновых и керосиногазойлевых фракций, пара-ксилола из смеси ксилолов, адсорбционного концентрирования водорода, концентрирования и разделения олефинов и пр.

Молекулярно-ситовыми свойствами обладают адсорбенты с развитой системой микропор, размеры которых соизмеримы с размерами молекул. Например, адсорбционное выделение *n*-алканов из нефтяных фракций основано на молекулярно-ситовом эффекте, проявляемом цеолитами типа 5A (*CaA*, *MgA*) по отношению к *n*-алканам, имеющим критический диаметр молекул $d_{кр}$ (диаметр по наименьшей оси молекулы) 0,49 нм, т.е. меньший, чем диаметр входных окон d_0 в адсорбционные полости цеолита. Сущность молекулярно-ситового эффекта поясняет рис. 50.

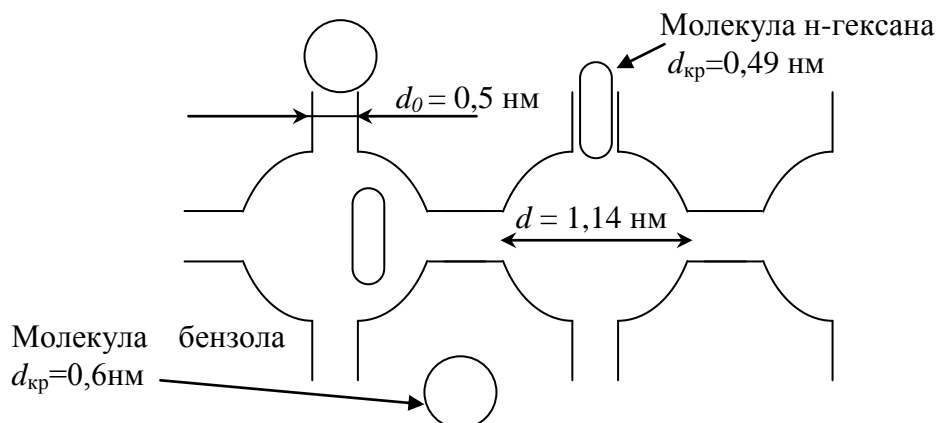


Рис. 50. Схема разделения смеси н-гексана и бензола на цеолите *CaA*.

Диаметр входного окна в адсорбционную полость цеолита типа 5A составляет 0,5 нм. Критический диаметр молекул н-алканов равен 0,49 нм, а остальных групп углеводородов от 0,56 до 0,8 нм. Таким образом, в адсорбционные полости могут проникнуть только молекулы н-алканов. Все остальные углеводороды проходят через слой цеолита не сорбируясь в нём.

Для десорбции н-алканов из полостей цеолита используют метод вытеснительной десорбции (низкокипящими н-алканами, аммиаком), снижение давления, повышение температуры или комплексное влияние всех факторов.

В связи с прекращением производства белково-витаминных концентратов на основе парафинов нефти установки «Парекс» для адсорбционного выделения н-алканов в настоящее время на НПЗ не функционируют. Однако данный метод используется для разделения изомеров ксилола, в частности выделения пара-ксилола.

Процесс «Парекс» фирмы UOP (введен в эксплуатацию в ОАО «Нафтан» в 1999 году) — это непрерывный процесс извлечения параксилола из смеси ксилолов, этилбензола, толуола и неароматических углеводородов методом селективной адсорбции из жидкой фазы на псевдоподвижном слое адсорбента. Десорбция адсорбированного параксилола осуществляется пара-диэтилбензолом, который является десорбентом. Выделение товарного параксилола из смеси с пара-диэтилбензолом осуществляется ректификацией.

Другим примером использования молекулярно-ситовых свойств адсорбентов в технологической практике является процесс адсорбционного

концентрирования водорода PSA (Pressure Swing Adsorption), позволяющий получать водородсодержащий газ с содержанием водорода не менее 99,5 %об.

В технологии PSA применяется процесс короткоциклового адсорбции газов твердым поглотителем. Короткоцикловая адсорбция основана на физическом явлении адсорбции – поглощении при высоком давлении твердым адсорбентом «примесей», содержащихся в водородсодержащем газе при прохождении его через слой адсорбента с последующей десорбцией поглощенных «примесей» при сбросе давления и продувке противотоком чистым водородом.

Для отделения от газа водяных паров используется силикогель, помещаемый в первый (нижний) слой. Для отделения углеводородов C_2 и выше используется аморфный алюмосиликат, помещаемый во второй слой. Для отделения метана используется активированный уголь, помещаемый в третий – верхний слой.

В процессе адсорбции, как правило, применяют гранулированные адсорбенты, одним из показателей качества которых, зависящим от его пористой структуры, наряду с сорбционной способностью, является механическая прочность – устойчивость к раздавливанию и к истиранию. Прочность гранул адсорбента на раздавливание определяется путем измерения нагрузки необходимой для разрушения гранулы в условиях статического сжатия. Сущность метода определения прочности гранул на истирание заключается в механическом истирании навески адсорбента стальным стержнем во вращающемся стальном барабане (ГОСТ 16188). Скорость истирания определяется как отношение убыли массы навески образца (за счет образования пыли) ко времени воздействия механического истирания.

Далее рассмотрим адсорбенты, широко используемые в промышленности, их состав и строение, а также методы регулирования пористой структуры и прочности углеродных адсорбентов.

Все адсорбенты подразделяются на две группы:

1. адсорбенты с гладкой поверхностью (непористые адсорбенты);
2. пористые адсорбенты.

При одинаковой степени измельчения пористые адсорбенты имеют значительно большую удельную поверхность, чем непористые и, кроме того, адсорбция на них может сопровождаться капиллярной конденсацией.

По средству адсорбента к адсорбтиву, адсорбенты делятся на два типа:

1. гидрофильные, адсорбирующие преимущественно полярные и поляризуемые виды молекул. К этим адсорбентам относятся цеолиты, силикагели, активный оксид алюминия;

2. гидрофобные, которые адсорбируют преимущественно неполярные виды молекул. Типичным представителем таких адсорбентов является активированный уголь.

Непористые адсорбенты

Адсорбция на непористых адсорбентах зависит в основном:

1. от средства адсорбента к адсорбтиву. Это сродство тем сильнее, чем резче выражена склонность к образованию определенных связей. Так, графитированная сажа неполярна. Поэтому на ней сильнее адсорбируются неполярные органические соединения;

2. на поверхности ионных кристаллов (полярные адсорбенты) лучше адсорбируются полярные вещества. На поверхности оксидов обычно имеются гидроксильные группы, способные образовывать водородные связи. Они прочно удерживают воду, спирты, амины и т. д.;

3. от дисперсности адсорбента. Чем меньше размер частицы, тем больше ее удельная поверхность. В промышленности получают высокодисперсные порошки с удельной поверхностью порядка сотен квадратных метров на 1 г вещества.

Наиболее распространенные непористые адсорбенты: оксиды (TiO_2 , SiO_2), соли ($ZnSO_4$, $BaSO_4$), белая сажа – высокодисперсный SiO_2 , полученный путем гидролиза $SiCl_4$ или SiF_4 в атмосфере водяного пара, аэросил – порошок с размером частиц около 10^{-6} см, образуемый в результате оседания аэрозоля, полученного при гидролизе $SiCl_4$.

Особо следует остановиться на таком непористом углеродном адсорбенте, как графитированная термическая сажа (ГТС). Это сажа, частично перешедшая в графит в результате термической обработки. Частицы этого адсорбента имеют размер несколько сот нм, и представляют собой полиэдры, поверхность которых образована базисной гранью графита. Благодаря однородной, плоской поверхности ГТС является идеальным адсорбентом для разделения молекул, различающихся по геометрии, поскольку энергия адсорбции в этом случае сильно зависит от расстояния отдельных атомов адсорбируемой молекулы до этой поверхности. Таким образом, чем дальше находятся отдельные атомы молекулы от поверхности, тем меньший вклад вносят они в общую энергию межмолекулярного взаимодействия молекулы с адсорбентом. Поэтому на ГТС хорошо разделяют-

ся структурные и стереоизомеры многих классов органических соединений. В некоторых случаях на ГТС легко достигается разделение очень сложных смесей, например, изомеров ксилола. Разделение одиннадцати изомеров семейства трициклотетрадекана (смесь изомеров пергидроантрацена и пергидрофенантрена), представляющих собой структурные фрагменты стероидов, можно выполнить на колонке, заполненной ГТС, длиной всего 2 м. Для достижения подобного разделения этих веществ методом газожидкостной хроматографии необходимо использовать капиллярные колонки длиной не менее 100 м.

Пористые адсорбенты – это твердые тела, внутри которых имеются поры, обуславливающие наличие внутренней межфазной поверхности.

Адсорбция на пористых телах, также, как на непористых, требует достаточного сродства между адсорбентом и адсорбтивом. Однако кроме этого, она зависит от размеров пор, имеющих в адсорбенте, и их удельной поверхности.

В зависимости от размеров пор пористые адсорбенты подразделяют на

1. макропористые, с радиусом пор более 200 нм. Их удельная поверхность составляет от 0,5 до 2 м²/г. Макропоры играют роль крупных транспортных артерий в зернах адсорбента;

2. переходнопористые или мезопористые, с эффективным радиусом пор от 1,6 до 200 нм. Стенки таких пор образованы очень большим числом атомов или молекул вещества адсорбента. Удельная поверхность мезопор может достигать от 10 до 400 м²/г. Для мезопор характерно послойное заполнение поверхности адсорбируемыми молекулами, завершающееся их объемным заполнением по механизму капиллярной конденсации;

3. микропористые, с радиусом пор менее 1,6 нм. Это наиболее мелкая разновидность пор, соизмеримая с размерами адсорбируемых молекул. Удельная поверхность микропор достигает 800 – 1000 м²/г и более.

Структура пористого тела в значительной мере влияет на кинетику адсорбции, так как появляется стадия переноса (диффузии) вещества внутри пор. Часто эта стадия определяет время установления равновесия. К числу наиболее распространенных пористых адсорбентов относятся силикагели, алюмогели, отбеливающие глины, цеолиты и активные угли.

Силикагель – высушенный гель поликремниевой кислоты. Он является твердым гидрофильным сорбентом. По химическому составу силика-

гель – двуокись кремния SiO_2 (кремнезём), по структуре – высокопористое тело, образованное мельчайшими сросшимися сферическими частицами. Получают силикагель следующим образом: действуют на раствор силиката натрия или калия (жидкое стекло) соляной или серной кислотой, а затем затвердевший продукт разламывают на куски, промывают водой, сушат, измельчают, фракционируют и прокаливают для полного удаления влаги. При высушивании гидрогеля кремниевой кислоты структурная сетка из связанных между собой сферических частиц сохраняется. В результате возникновения прочных связей между ними образуется жесткий кремнекислородный каркас. Поры этого каркаса рассматриваются, как зазоры между частицами.

На химические и адсорбционные свойства силикагеля в значительной мере оказывает влияние наличие OH – группы, которые находятся в основном на поверхность скелета силикагеля (рис.51)

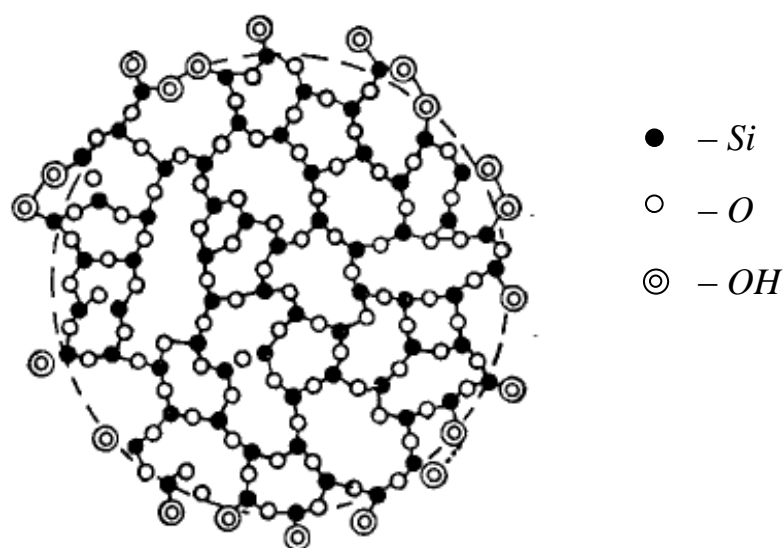


Рис. 51. Схематическое строение глобул скелета силикагеля

Товарный силикагель выпускают в виде зёрен или шаровидных гранул размером от 0,05 до 0,07 мм. Различные марки силикагеля имеют средний эффективный диаметр пор от 2 до 15 нм и удельную поверхность от 100 до 1000 м²/г. Силикагели используют для поглощения паров воды и органических растворителей, адсорбционной очистки неполярных жидкостей, в газовой и жидкостной хроматографии. Крупнопористые силикагели применяются как носители катализаторов.

Одним из недостатков силикагелей является их низкая механическая устойчивость по отношению к жидкой фазе. Гранулы силикагеля растрес-

квиваются не только при полном их погружении в воду, но и при применении их для осушки газов. Водостойчивый гранулированный силикагель с высокой механической прочностью получают путем формования тонкодиспергированных частиц исходного материала с добавлением различных связующих.

Активный оксид алюминия. Достоинством оксида алюминия являются его термическая стабильность, относительная легкость получения и доступность сырья. В промышленных масштабах его получают переосаждением гидрата глинозема путем его растворения в кислотах или щелочах с последующим гидролизом, формовкой, сушкой и прокаливанием. Структура оксида алюминия зависит от типа исходного гидроксида, остаточного содержания воды, присутствия оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также условий термической обработки. Различают следующие типы оксида алюминия:

1. низкотемпературные оксиды $Al_2O_3 \times nH_2O$. Их получают при температуре не выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ в виде δ , ρ , χ , η модификаций.

2. высокотемпературные оксиды, получаемые при температурах $900 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$

3. при температуре выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ получают α модификацию оксида алюминия, называемую «корунд».

В промышленности обычно используются низкотемпературные оксиды алюминия. Первичные кристаллические частицы размером от 3 до 6 нм упакованы так, что поры образуемые ими, имеют щелевидную, либо бутылкообразную форму.

Активная окись алюминия используется для производства катализаторов процессов риформинга, изомеризации, гидроочистки и др. Широкое применение находит она также в процессах адсорбции (для осушки газов, масел, очистки газов и жидкостей от фторсодержащих соединений).

Отбеливающие глины – щелочноземельные, реже щелочные глины или кремнистые породы, применяемые для очистки различных веществ, главным образом жидкостей, от красящих и других вредных и загрязняющих примесей. Использование отбеливающих глин основано на их способности в естественном виде или после специальной обработки (активации) поглощать пигменты, мути, смолы и пр.

Отбеливающие глины состоят, главным образом, из глинистых минералов (монтмориллонита, флоридина, сапонита и пр.) с примесями обломков кварца, полевых шпатов, биотита, пироксенов и других минералов. В их составе преобладают частицы размером менее $0,01\text{ мм}$.

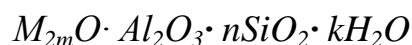
Монтмориллонит – глинистый минерал из подкласса слоистых силикатов с переменным химическим составом $(Ca, Na)(Mg, Al, Fe)_2[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \times nH_2O$. Его структура отличается симметричным сложением пачек слоев, между которыми размещаются молекулы межслоевой воды и ионы Ca^{2+} , Na^+ и др. При смачивании он сильно набухает в связи с проникновением воды в промежутки между слоями структуры.

Флоридин – субмикроструктурные плотные глины, разновидность отбеливающих глин, применяющаяся как адсорбент для очистки нефтепродуктов и масел.

Сапонит – мыльный камень, минерал из подкласса слоистых силикатов, группы монтмориллонита. Его химический состав следующий – $NaMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \times 4H_2O$. В виде примеси сапонит содержит железо, иногда хром, а также никель, цинк, медь, литий и пр. Во влажном состоянии на ощупь он мягкий и жирный, в сухом – плотный и хрупкий.

Цеолиты «кипящие камни» – алюмосиликаты, содержащие в своем составе катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Они отличаются строго регулярной структурой пор, которые в обычных условиях заполнены молекулами воды. Сейчас известно около 600 цеолитов, из них только 50 природные, остальные синтетические.

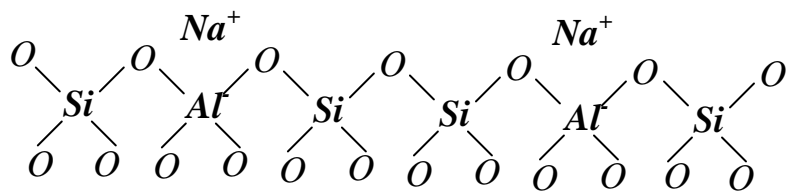
Цеолиты представляют собой пористые кристаллические алюмосиликаты со строго регулярной кристаллической структурой. Общая формула цеолитов:



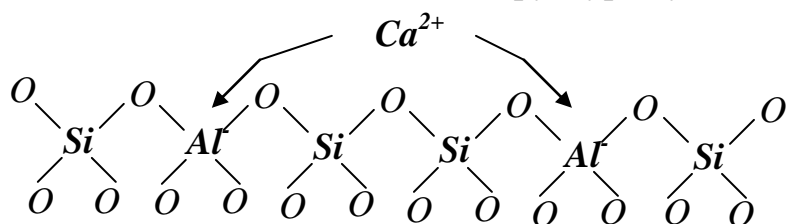
где M – катион, имеющий валентность m ; n – коэффициент, характеризующий тип цеолита, иногда называемый силикатным модулем; k – количество молекул воды.

Структурными элементами цеолитов являются кремний и алюминий кислородные тетраэдры, которые соединены между собой. Учитывая, что алюминий трехвалентный, а имеет четыре связи, алюмосиликат обладает отрицательным зарядом, который компенсируется катионом щелочного или щелочноземельного металла.

В упрощенной форме поверхность структуры цеолита может быть представлена следующим образом:



Если Na^+ заменить на Ca^{2+} , то структура будет такой:



Тетраэдры соединяясь образуют кубооктаэдры или содалитовые ячейки, которые в свою очередь соединяясь образуют элементарную ячейку цеолита. Соединение тетраэдров через атомы кислорода образует вторичные структуры: различные кольца, призмы и более сложные многогранники (рис. 52).

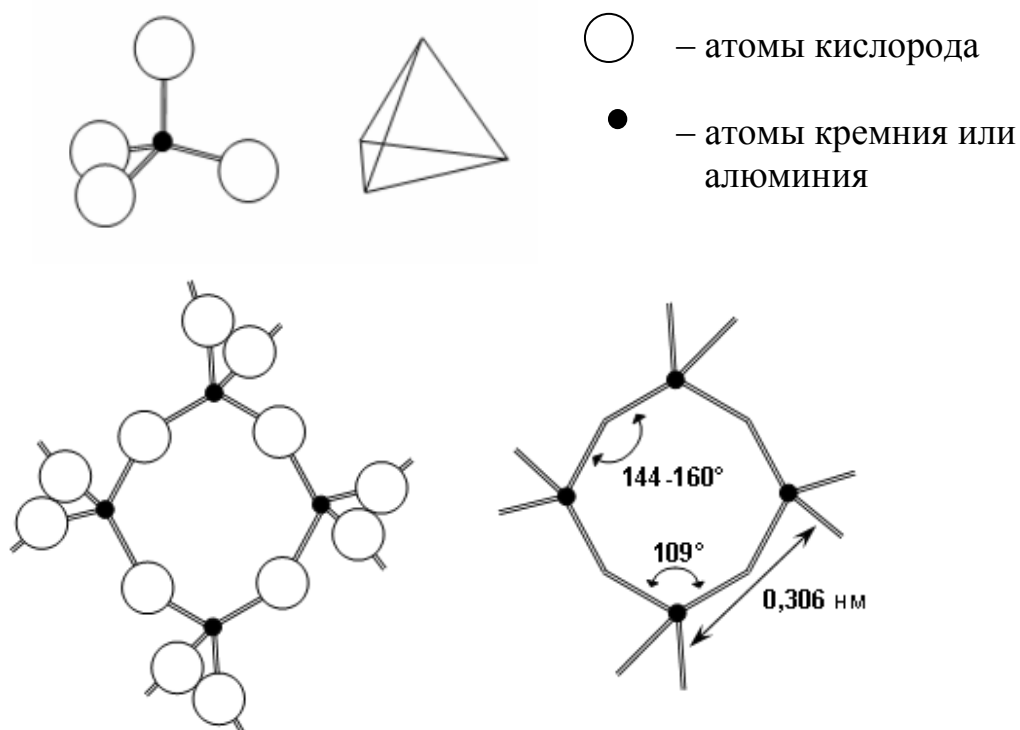


Рис. 52. Фрагмент кристаллической структуры цеолита

Для всех цеолитов размер пор определяется диаметром отверстия, образованного 4-, 6-, 8-, 10- или 12 –ти членными кольцами атомов кислорода, что соответствует 2,6, 3,6, 4,2, 6,3 и 7,4 Å. Некоторое искажение или растянутость кислородного кольца, а также присутствие катионов вблизи или внутри него могут уменьшать эффективные размеры входного окна, а само окно может иметь эллиптическую форму.

На практике для обозначения структурного типа цеолита обычно используют буквы латинского алфавита *A*, *X*, *Y*, *S*, *T*, *L* и т. д., перед которыми ставят символ катиона, содержащегося в цеолите в преобладающем количестве. Так, символы *CaA* или *CaX* являются обозначением цеолитов типа *A* и *X* в кальциевой форме.

Цеолиты типа *A* относятся к низкомолекулярным формам. В них отношение *Si/Al* равно 1. Цеолиты типа *A* разрушаются в кислой среде. В каркасе элементарной ячейки находятся 12 алюминиевокислородных тетраэдров. В натриевой форме восемь катионов Na^+ расположены в центрах шестичленных кислородных колец, а четыре вблизи восьмичленных кислородных колец («входные окна» в адсорбционную полость). В результате этого «входные окна» частично блокируются и их эффективный диаметр равен 4Å, по этому по американской классификации они называются 4*A*. Если катионы Na^+ с использованием катионного обмена заменим в цеолите типа *A* на ионы Ca^{2+} двухвалентного щелочноземельного металла, например Ca^{2+} , то «входные окна» открываются (ионы располагаются в области шестичленных кислородных колец) и их эффективный диаметр увеличивается до 5Å и они могут уже адсорбировать *n*-алканы. Если же ионы Ca^{2+} заменить на более крупные, то они еще более перекрывают «входные окна» и их эффективный диаметр уменьшается до 3Å. Такие цеолиты кроме молекул воды и водорода больше ничего не адсорбируют. Таким образом, цеолиты 3*A* используются в процессах осушки жидких и газообразных нефтепродуктов, цеолиты 4*A* – для осушки и разделения углеводородных газов, цеолиты 5*A* - для адсорбционного выделения *n*-алканов из нефтяных фракций.

Цеолиты типа *X*, имеющие модуль (отношение *Si/Al*) меньше 3,0 (как правило, от 1,1 до 1,7). Каждая адсорбционная полость имеет четыре входа, образованных двенадцатичленными кислородными кольцами диаметром от 0,8 до 0,9 нм. Поэтому, такие цеолиты способны адсорбировать практически все углеводороды нефти. В цеолитах типа *X* (в элементарной

ячейке) находится от 40 до 48 катионов (их количество зависит от модуля цеолита).

Структура элементарной ячейки цеолита типа *Y* (модуль 4,0 – 4,5) приведена на рис. 53.

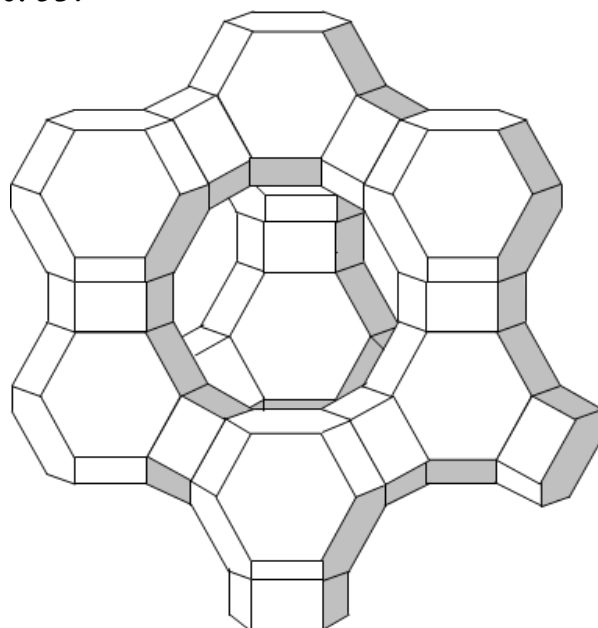


Рис. 53. Строение элементарной ячейки цеолита типа *Y*

Путем dealюмирования цеолита водяным паром или кислотами его модуль может быть доведен до 6,0 и выше. Такие цеолиты называют ультрастабильными.

Сверхвысококремнеземные цеолиты (СВК) – находят в последнее время самое широкое применение в нефтехимии, как высокоактивные добавки к катализаторам процессов гидрокрекинга, изомеризации, алкилирования, каталитической депарафинизации нефтяных фракций. Эти цеолиты получили в США фирменное обозначение ZSM (ZSM-5 – цеолит (Z) фирмы Сокони (S) Мобил (M) 5-й модификации), в СССР их называли «пента-силами», ультрасилами.

Синтез СВК цеолитов осуществляют обычно при 150 °С. К исходным компонентам (кремнезему, алюминату аммония, гидроксиду натрия и воде) добавляют вещество щелочной природы (гидроксид тетрапропиламмония) в виде гидроксида или соли. Модуль таких СВК цеолитов достигает 100 – 150 и выше. Органические радикалы разрушаются при нагреве до 400°С, в результате вместо них остаются протоны, что и определяет высокую реакционную способность СВК цеолитов. Вследствие низкого содер-

жания алюминия они обладают очень высокой кислотостойкостью.

Активные угли – пористые адсорбенты, состоящие в основном из углерода. Поверхность кристаллитов углерода преимущественно электро-нейтральна и адсорбция на углях в основном определяется дисперсионными силами взаимодействия.

По своим структурным характеристикам активные угли относятся к группе микрокристаллических разновидностей углерода – это графитовые кристаллиты, состоящие из плоскостей протяженностью 2 – 3 нм, которые в свою очередь образованы гексагональными кольцами. Однако типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга в активных углях нарушена, в результате чего слои беспорядочно сдвинуты.

Кроме графитовых кристаллитов активные угли содержат от одной до двух третей аморфного углерода и гетероатомных соединений. Наличие химически связанного кислорода в структуре активных углей, образующего поверхностные химические соединения основного или кислого характера, значительно влияет на их адсорбционные свойства.

По назначению активные угли, выпускаемые промышленностью, делятся на 3 группы.

1. Осветляющие угли, предназначенные для адсорбции из растворов окрашивающих примесей с крупными молекулами или частиц с коллоидной степенью дисперсности.

2. Рекуперационные угли, используемые для адсорбции из газовой фазы паров органических веществ. Отличаются высокой механической прочностью, малым сопротивлением слоя газовому потоку.

3. Активные угли газового типа, применяемые для тонкой очистки и разделения газов, адсорбции из раствора веществ с относительно малой величиной молекул и как катализаторы и носители катализаторов.

Отрицательной особенностью активных углей является их горючесть. Чтобы уменьшить пожароопасность к активному углю при его получении иногда добавляют до 5 % масс. силикагеля.

Активные угли получают из различных видов органического сырья: твердого топлива (торфа, бурого и каменного угля), дерева и продуктов его переработки (древесного угля, опилок), отходов животного происхождения (кости). Угли с высокой механической прочностью получают из скорлупы кокосовых орехов.

Активные угли на древесной основе характеризуются сильно развитой общей пористостью и низкой механической прочностью. В связи с этим их используют только в малогабаритных сорбционных колоннах со стационарным слоем.

Наиболее широкое применение в промышленности получили угли на каменноугольной основе, обладающие микропористой структурой и высокой механической прочностью.

Основные свойства активных углей и, прежде всего пористая структура и прочность, определяются видом исходного углеродсодержащего сырья и способом его переработки. Для практической реализации любого способа изготовления активных углей пользуются такими общими технологическими приемами, как предварительная подготовка сырья (дробление, рассев, формование), карбонизация (пиролиз) и активация. Предварительная подготовка сырья – это приведение его в состояние, удобное для осуществления дальнейшей термической обработки.

Карбонизация (пиролиз) – термическая обработка материала без доступа воздуха для удаления летучих веществ. На стадии карбонизации формируется каркас будущего активного угля, его первичная пористость, прочность и т.д.

Активация, как правило, осуществляется водяным паром, и представляет собой процесс окисления карбонизованных продуктов до газообразных в соответствии с реакцией: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$. При избытке водяного пара протекает реакция: $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$.

Методы регулирования пористой структуры и прочности углеродных адсорбентов

Большое влияние на формирование пористой структуры и прочность углеродных адсорбентов оказывают соединения различной природы, вводимые в исходное сырьё при их получении.

Пропитка древесины раствором углекислого калия существенно тормозит развитие мезо- и макропор в процессе активации угля. Введение в композицию богатых кислородом соединений (например, целлюлозы) приводит к заметному разрыхлению коксового скелета и развитию в адсорбентах значительного объема макропор. Введение в композицию соединений с невысоким содержанием кислорода (например, синтетических смол) наоборот, способствует получению карбонизированных продуктов с высокой кажущейся плотностью. В этом случае наряду с распадом органических соединений происходит равномерная усадка по всему объему кар-

бонизируемого материала, что способствует сокращению объема макропор, оставляя без изменения микропористую структуру адсорбента.

Для повышения механической прочности и термостойкости к исходному полимеру добавляют отвердитель (например, гексаметиленetetрамин или диэтилентриамин), который при соответствующих условиях ускоряет процесс отверждения синтетических полимеров и способствует образованию более жесткого и прочного каркаса в углеродном адсорбенте.

Прочность углеродсодержащих материалов при их карбонизации обуславливается процессами конденсации ароматических веществ, что приводит к спеканию и образованию высокомолекулярных многоядерных ароматических соединений. Добавка каменноугольного пека приводит к получению адсорбента с высокой кажущейся плотностью и повышенной прочностью на истирание. Введение в сырьё нефтяного крекинг-остатка несколько ухудшает эти показатели и способствует повышенному развитию в структуре адсорбента макропор. Это объясняется тем, что крекинг-остаток при термообработке дает более высокий, чем пек, выход летучих продуктов, препятствующих усадке и уплотнению ароматических соединений. В результате углеродный скелет адсорбента получается более пористым и менее прочным.

Таким образом, для получения углеродных адсорбентов с молекулярно-ситовыми свойствами необходимо в исходное сырьё вводить полимерные соединения с невысоким содержанием кислорода и высокоароматизированные добавки, которые не дают сильного газовыделения в процессе карбонизации.

ЛЕКЦИЯ 23 КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ КАК ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. МОЛЕКУЛЯРНО – СИТОВОЙ КАТАЛИЗ

Классификация сложных дисперсных каталитических систем

Сложные дисперсные каталитические системы можно классифицировать по различным признакам – по агрегатному состоянию фаз, интенсивности молекулярных взаимодействий на границе раздела фаз, по размерам частиц дисперсной фазы и пр. Рассмотрим три основные вышеперечисленные классификации.

I Классификация по агрегатному состоянию фаз

Дисперсные каталитические системы могут существовать в жидкой «Ж», твёрдой «Т» и газообразной «Г» фазах. Обозначив дисперсную фазу индексом «1», а дисперсионную среду индексом «2» у соответствующих букв, показывающих их агрегатное состояние, получим следующие варианты существования дисперсных каталитических систем:

1. T_1/G_2 – соответствует контакту пылевидного катализатора с газовой реакционной средой в реакторе и регенераторе;

2. T_1/J_2 – при синтезе катализаторов (образование золь и гелей), коксообразование на катализаторе, структурировании в нефтяных дисперсных системах;

3. J_1/J_2 – относится к процессам, в которых катализатор и реакционная среда находится в жидкой фазе (например процесс сернокислотного алкилирования);

4. G_1/T_2 – может возникнуть на стадии сушки и прокаливании катализатора в результате формирования в них высокоразвитой пористой структуры;

5. J_1/T_2 – может быть представлен как процесс синерезиса при выделении жидкости из твёрдого тела при начальной стадии гелеобразования;

6. G_1/J_2 – соответствует термокаталитическому процессу, при котором реагенты находятся в газожидкостном состоянии (например процесс каталитического крекинга).

Однако в реальных дисперсных каталитических системах, как правило, существуют трехфазные системы типа «твёрдое тело – жидкость – газ», в которых могут сосуществовать все вышеперечисленные варианты. Например, кокс, образующийся при закоксовывании катализатора, состоит

из аморфной и кристаллической фаз в различном соотношении, при этом он может иметь пористую структуру. В порах могут находиться газы или жидкая фаза.

II. Классификация по интенсивности межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз

По этой классификации каталитические системы разделяют на золи и гели, или «свободно-» и «связнодисперсные». Золи характеризуются тем, что частицы дисперсной фазы подвижны и не образуют сплошных жёстких структур. В гелях частицы дисперсной фазы образуют жёсткие пространственные структуры. Примером перехода системы из золя в гель можно считать процесс синтеза катализаторов.

III. Классификация по размерам частиц дисперсной фазы

Если допустить, что частицы близки по форме к шару, то дисперсные системы по диаметру частиц можно классифицировать следующим образом:

1. менее 10^{-9} м – молекулярно-дисперсные;
2. 10^{-9} – 10^{-7} м – коллоиднодисперсные;
3. 10^{-7} – 10^{-5} м – микрогетерогенные;
4. более 10^{-5} м – грубодисперсные.

Существование дисперсных каталитических систем возможно при всех вышерассмотренных размерах частиц.

Основные характеристики катализаторов

Оценка каталитических свойств катализатора в отношении определенной реакции характеризуется следующими показателями.

1. каталитическая активность, определяемая количеством веществ, реагирующих в единице объема катализатора в единицу времени при заданных условиях;
2. селективность, характеризуемая отношением скорости образования требуемого продукта к общей скорости превращения исходного вещества при определенном составе реакционной смеси и температуре;
3. механическая прочность;
4. гидродинамические характеристики, определяемые размером, формой и плотностью зерен катализатора;
5. устойчивость – термическая, к действию ядов, к истиранию.

Каталитическую активность единицы объема катализатора можно

выразить произведением трех величин:

$$w_v = a \cdot s \cdot \chi \quad (103)$$

где a – удельная каталитическая активность;

s – полная поверхность катализатора в единице объема;

χ – степень использования катализатора.

Поверхность единицы объема катализатора определяется размером частиц (глобул), из которых слагается зерно катализатора, и плотностью их расположения. При уменьшении размера глобул активность единицы объема катализатора растет только в области относительно крупных глобул. При дальнейшем уменьшении их размера на активность начинает влиять внутренняя диффузия. Дальнейшее увеличение активности возможно при переходе к би- и полидисперсным структурам, состоящим из мелких плотных частиц, соединенных в более крупные пористые частицы.

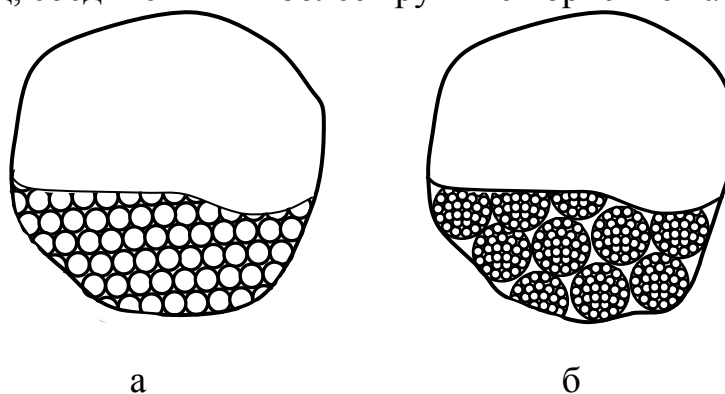


Рис. 54. Схематическое изображение моно- (а) и бидисперсной (б) структур гранул катализатора

Переход к бидисперсным структурам позволяет увеличить активность в 5 – 8 раз.

Селективность реакции также зависит от пористой структуры катализатора. Сущность молекулярно-ситового катализа на пористых катализаторах рассмотрена ниже.

Механическая прочность частицы катализатора определяется главным образом способом его приготовления. Требования к прочности зависят от условий эксплуатации катализатора. Нужно учитывать изменение прочности под воздействием реакционной среды и повышенной температуры. Наличие макроструктурных неоднородностей (трещин и других дефектов) и больших внутренних напряжений снижает прочность. Поэтому механическая прочность существенно зависит от пористой структуры.

Необходимо избегать образования очень крупных пор. Недостаточная механическая прочность многих промышленных катализаторов приводит не только к потерям катализатора, но и к росту гидравлического сопротивления каталитического реактора и последующих аппаратов и к частым вынужденным остановкам. Многие активные катализаторы не могут быть применены в промышленности из-за недостаточной прочности. На механическую прочность катализаторов также влияет степень его закоксовывания. В результате закоксовывания прочность катализатора снижается на 5 – 15 % от исходной, что объясняется рассмотренным ранее эффектом Ребиндера.

Гидродинамические характеристики, определяемые размером и формой зерен катализатора, полностью зависят от способа приготовления (таблетирование, экструзия или отверждение капель золя в жидкости).

Для катализаторов, используемых в псевдооживленном слое, существенна способность к псевдооживлению (флюидизации), зависящему не только от размера, формы и массы зерен, но и от прочности их сцепления, определяемой химическим составом поверхности зерен.

Одной из главных характеристик катализаторов является устойчивость к длительной работе, которая зависит от очень большого числа факторов. Снижение каталитической активности может наступить в результате действия различных ядов, химических превращений активного компонента, уменьшения поверхности и изменения пористой структуры катализатора и пр.

Устойчивость катализатора часто определяется протеканием процессов рекристаллизации активного компонента, приводящих к уменьшению его поверхности. Для повышения стабильности иногда в состав катализатора вводят добавки, предохраняющие активный компонент от рекристаллизации путем разделения его кристаллитов друг от друга.

К наиболее типичным способам сохранения устойчивости катализатора в условиях длительной его эксплуатации относятся: предотвращение перегрева катализатора, предварительная очистка исходных реагентов, подбор достаточно инертных носителей, проведение периодической регенерации, предварительная стабилизирующая термообработка катализатора.

Промышленные катализаторы крекинга содержат от 3 до 25. % масс. кристаллитов цеолита диаметром около 1 мкм, введенных в матрицу из твердого аморфного алюмосиликата. Матрица обеспечивает отвода тепла от цеолита. В реакторе матрица обеспечивает транспорт сырья к цеолиту,

что определяет использование широкопористых алюмосиликатов, обеспечивающих одновременно равномерное распределение кокса. Введение в матрицу цеолита и особенно мелкодисперсных непористых наполнителей снижает скорость истирания катализатора соответственно в 3 и 8 раз. Более высокая прочность цеолитсодержащих катализаторов по сравнению с аморфными, можно объяснить наличием включений второй твердой фазы, которая препятствует росту поверхностных трещин.

Для повышения коэффициента скольжения частиц (предотвращения истирания) их поверхность покрывают солями бария или другими модификаторами. Для повышения стабильности к пару в цеолит вводят катионы редкоземельных элементов. Для увеличения скорости и полноты окисления CO до CO_2 в катализаторы крекинга добавляют промоторы дожига CO до CO_2 . Часто в качестве такого промотора применяют платину в количестве от 1 до 10 ppm.

Поскольку в сырье имеются примеси металлов, дезактивирующих цеолит, требуется повысить его стойкость. Для этого в катализатор добавляют пассиваторы – соединения Sb , P , Sn , B , реагирующие с примесями. Благодаря этому катализаторы способны не терять активность в присутствии до 0,2 %моль. никеля и до 0,3 %моль. ванадия.

Для успешного ведения процесса в псевдоожиженном слое применяют катализатор с частичками диаметром от 20 до 60 мкм.

Диффузионные ограничения и селективный катализ

Каталитическое превращение сырья происходит главным образом внутри микропор катализатора. Как показано в табл. 21, цеолит Линде 5А легко крекирует нормальные парафины, которые могут войти в поры. В случае изопарафинов, которые слишком велики, чтобы войти в структуру пор, крекинг не наблюдается.

Табл. 21 – Каталитическая активность внутрикристаллической структуры пор цеолита. (условия реакции: 500°C, время контакта 7 с)

Реагенты	Катализатор			
	Нет (битый кварц)	Цеолит Линде 4А	Цеолит Линде 5А	Алюмосиликат
	Конверсия %			
н-гексан	1,1	1,4	9,2	12,2
3-метилпентан	<1,0	<1,0	<1,0	28,0

В противоположность этому алюмосиликат катализирует крекинг и тех и других парафинов, причем степень превращения 3-метилпентана (содержащего третичный атом углерода) выше. Соответственно н-бутанол (но не изобутанол) в присутствии цеолита легко дегидратируется при температуре 230 – 260 °С. При значительно более высоких температурах превращается и небольшая часть изобутанола. Это позволяет предположить, что на внешней поверхности цеолита также присутствует некоторое количество каталитических центров.

Молекулы большого размера полностью почти полностью не претерпевают превращений в ходе реакции на цеолите. Это наблюдается для цеолита типа А с малыми порами, что позволяет селективно превращать только молекулы, которые могут попасть в поры. Такой катализ, обладающий избирательностью к форме молекул, составляет основу так называемого процесса селектоформинга для крекинга нормальных парафинов в смесях с ароматическими углеводородами, нафтенами или разветвленными парафинами, которые не могут проникнуть в поры. Крупные молекулы могут крекироваться только на внешней поверхности цеолита или на поверхности алюмосиликатной матрицы, в которой находится цеолит.

При крекинге газойля на цеолите часть реагентов испытывает жесткие диффузионные ограничения вплоть до полного исключения попадания в поры. Они могут создать диффузионные затруднения для других молекул, которые сами по себе могли бы диффундировать достаточно быстро.

Диффузионные ограничения также вызываются закоксовыванием катализатора. На это указывает понижение селективности образования целевых продуктов при увеличении выхода кокса. Это происходит в результате закупорки коксом устья пор кристаллита цеолита.

Молекулярно-ситовой катализ

Молекулярно-ситовой катализ представляет собой химический процесс, протекающий в условиях затрудненной диффузии реагентов в порах цеолитного катализатора. Различают несколько типов молекулярно-ситовой селективности (рис. 55).

Селективность к реагентам. Определяется проницаемостью пор для реагентов. Примером может служить крекинг алканов. Линейные алканы, проникающие в поры цеолита, подвергаются крекингу, а разветвленные алканы, имеющие больший размер, не крекируются. Это используется в промышленном процессе селекториформинга на цеолитах.

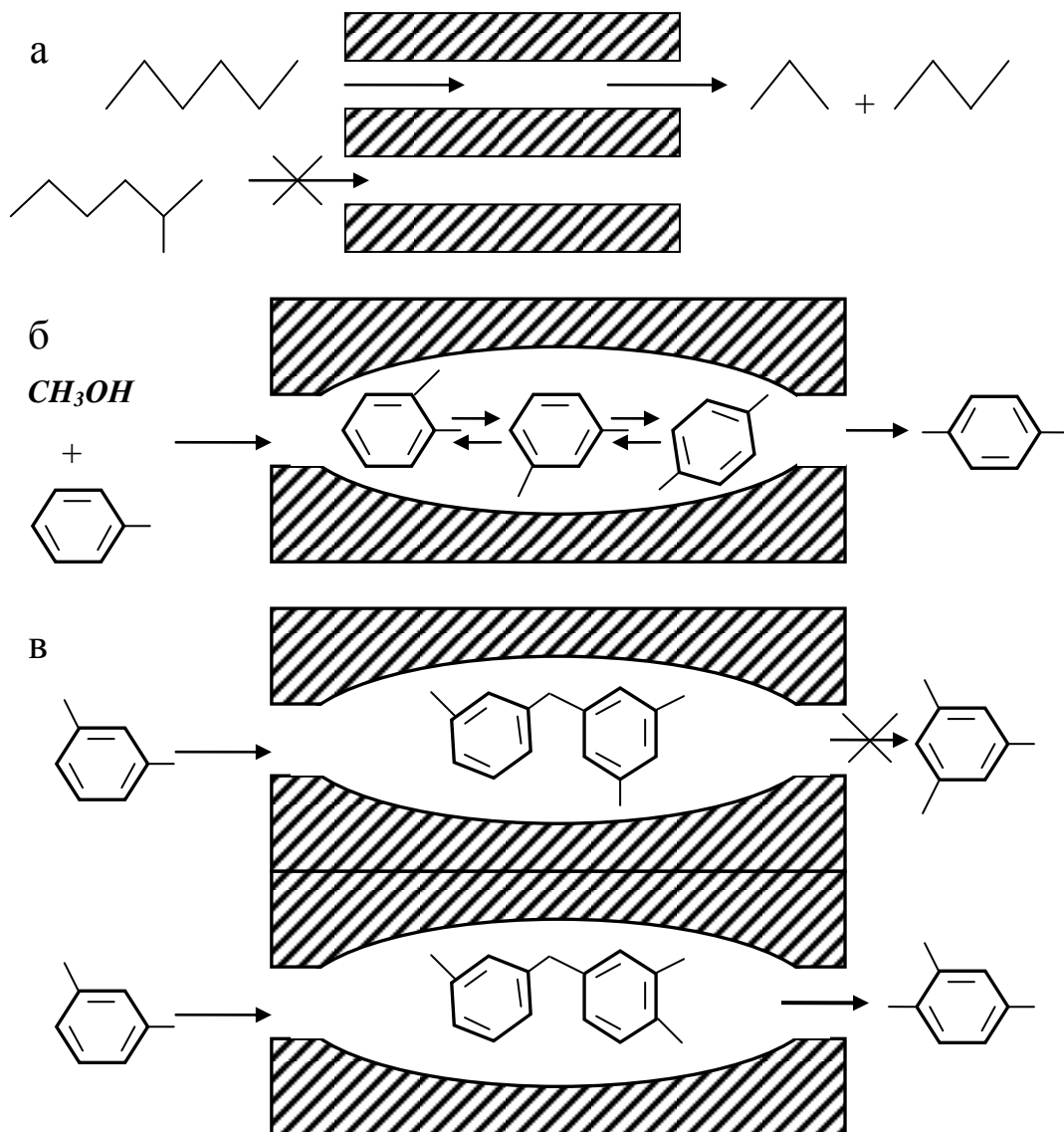
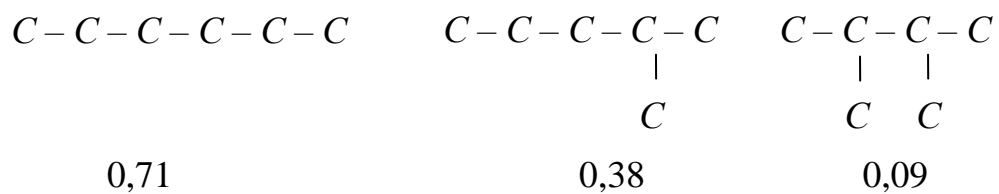


Рис. 55. Селективность катализатора к реагентам (а), продуктам (б), переходным состояниям (в)

В результате крекинга н-алканов в смеси с изоалканами и ароматическими углеводородами повышается октановое число углеводородной смеси. Ниже приведены относительные скорости крекинга алканов на ZSM-5:



Селективность к продуктам имеет значение, если в порах образуются продукты большого размера, выход которых из пор или полостей затруднен. Такой тип селективности проявляется при алкилировании толуола метанолом. В этой реакции преимущественно образуется п-ксилол, а м-ксилол и о-ксилол остаются в порах и подвергаются изомеризации или превращаются в кокс. Коэффициент диффузии п-ксилола в порах цеолита в 1 000 раз выше, чем м- и о-ксилола.

Селективность к переходным состояниям. Если переходное состояние реакции велико по размеру и не помещается в порах цеолита, такая реакция может не пойти. Более выгодным оказывается маршрут с меньшим переходным состоянием. Это обнаруживается при трансалкилировании м-ксилола на мордените. Основным продуктом является 1,2,4-триметилбензол; 1,3,5-изомер не образуется, поскольку в порах морденита недостаточно места для соответствующего переходного состояния.

Интересный аспект молекулярно-ситового катализа – обращение порядка реакционности первичных, вторичных и третичных углеводов. В кислотно-каталитических реакциях обычно наблюдается ряд активности: первичный > вторичный > третичный, в котором растет устойчивость соответствующих карбониевых ионов. В крекинге на цеолитах имеет место обратный порядок, т.е. н-парафин реагируют быстрее разветвленных, которые иногда вообще не реагируют. В качестве количественной характеристики молекулярно-ситовой селективности катализатора используется индекс проницаемости – отношение скоростей крекинга н-гексана и 3-метилпентана (табл. 22). Чем выше этот индекс, тем более селективен катализатор.

Табл. 22 – Индексы проницаемости некоторых катализаторов

Цеолит	Индекс проницаемости
Аморфный алюмосиликат	0,6
ZSM-5	8,3
ZSM-11	8,7
Эрионит	38

Более полная информация по составу, свойствам, технологии получения катализаторов каталитического крекинга, гидрокрекинга и гидроочистки вакуумных газойлей и нефтяных остатков, а также методам регулирования качества сырья и получаемой продукции на базе принципов физико-химической механики дисперсных систем, приведена в [3, 4].