



*Волгоградский государственный технический  
университет*

*Химия нефти и газа*

**НЕФТЬ КАК  
ДИСПЕРСНАЯ  
СИСТЕМА**

Доц. Каф. ТОНС  
Леденев С.М.

# ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

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

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



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

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

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

$$D=1/ r \text{ м}^{-1}.$$

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

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

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

В данных системах используют другую характеристику степени дисперсности - **удельную поверхность**.

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

$$S_{уд.} = S/V.$$

Степень дисперсности и удельная поверхность взаимосвязаны.

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

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

# ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

**Грубодисперсные системы**

**суспензии,  
эмульсии, порошки**

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

**Коллоидно-дисперсные системы**

**коллоидные растворы**

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

**Молекулярно- и ионодисперсные системы**

**истинные или молекулярные растворы**

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

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

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

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

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

В зависимости от химического состава жидкой дисперсной среды лиозоли подразделяются

## **ЛИОЗОЛИ**

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

**Гидрозоли**  
(дис. среда – вода)

**Органозоли**  
(дис. Среда - орг. жидкость)

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

**Лиофобные** золи – это золи, в которых взаимодействие между частицами дисперсной фазы и среды практически полностью отсутствует, среда плохо смачивает дисперсную фазу (например, распыленные металлы в воде, глина в углеводородах). Если дисперсной средой является вода, то золи называются **гидрофобными**, а если дисперсная среда - органическая жидкость, золи называют **олеофобными**.

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

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

**свободнодисперсные** и **связнодисперсные**.

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

**К свободнодисперсным системам относятся:**

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

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

Такая структура ограничивает текучесть дисперсной системы.

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

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

Нефть и нефтепродукты содержат в своем составе углеводородные и неуглеводородные компоненты различной природы, молекулярной массы и строения. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов во многом зависят от количественного содержания в них компонентов, их качественных характеристик и степени взаимодействия.

**Нефть** и **нефтяные фракции** могут существовать в двух состояниях: **истинного раствора** и **дисперсной системы**. Исключение составляют природные нефтяные газы, способные к полному неограниченному взаимному смешению.

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

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

Нефть, практически все тяжелые, а в определенных условиях и более легкие фракции нефти и остаточные нефтепродукты, являются **нефтяными дисперсными системами**

## **НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ (НДС)**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

# Основные признаки дисперсного состояния нефтяных систем:

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

# Классификация НДС по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

N п/п	Агрегатное состояние		Тип НДС	Примеры
	дисперсной фазы	Дисперсионной среды		
1	Газ	Газ	-	-
2	Жидкость	Газ	Туман	Масляные туманы, попутные газы
3	Твердое	Газ	Аэрозоль	Твердые продукты неполного сгорания топлив в выхлопных газах, тех. углерод
4	Газ	Жидкость	Газовые эмульсии, пены	Жидкие НДС в процессе нагревания или барботаж, масла в динамических условиях, битумные пены
5	Жидкость	Жидкость	Эмульсии	Вода - нефть, растворы масляных фракций в селективных растворителях
6	Твердое	Жидкость	Золи, гели, суспензии	Среднедистиллятные топлива, вакуумные газойли, масляные фракции, масла, нефтяные остатки (мазуты, гудроны, полугудроны), битумы, пеки
7	Газ	Твердое	Отвержденные пены	Нефтяной кокс
8	Жидкость	Твердое	Твердые эмульсии	Твердые углеводороды, петролатум, гач
9	Твердое	Твердое	Твердые дисперсные структуры	Нефтяной кокс, углеродные волокна

## ***НЕФТЯНЫЕ ЗОЛИ***

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

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

# **НЕФТЯНЫЕ ГЕЛИ**

связнодисперсные нефтяные системы типа золь с высокой концентрацией дисперсной фазы.

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

# ***НЕФТЯНЫЕ СУСПЕНЗИИ***

средне- и грубодисперсные НДС.

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

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

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

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

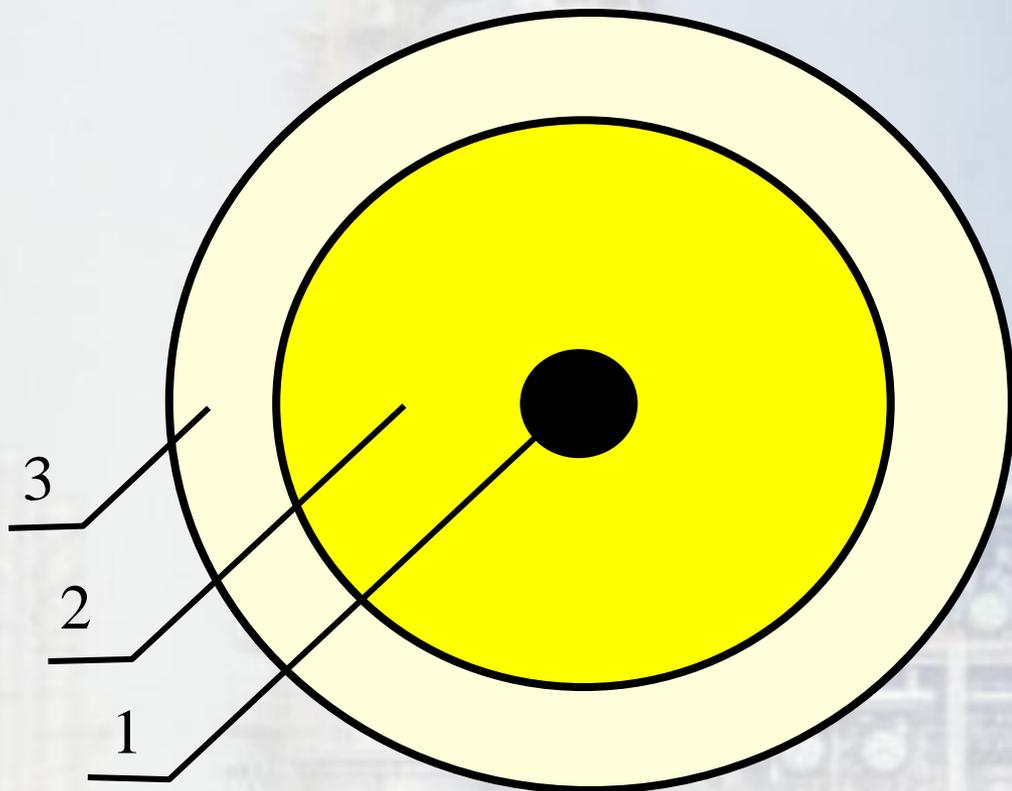
Структурные единицы **НДС** имеют сложное строение, обусловленное природой и геометрической формой макромолекул ВМС, поверхностными силами между ними, взаимодействием дисперсной фазы с дисперсионной средой и другими факторами.

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

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

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

# **СЛОЖНАЯ СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА**



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

# Основные типы и состав частиц дисперсной фазы в различных НДС

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

# ***Причины возникновения нефтяных систем, содержащих ССЕ***

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

# Водно-нефтяные эмульсии:

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

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

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

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

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

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

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

## **Структурно-механическая прочность НДС тем выше, чем:**

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

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

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

***гель → золь → ССЕ.***

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