



**Волгоградский государственный технический
университет**

Химия нефти и газа

**НЕФТЬ КАК
ДИСПЕРСНАЯ
СИСТЕМА**

Доц. Каф. ТОНС
Леденев С.М.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

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

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

Компоненты дисперсных систем



Дисперсионная среда

Выполняет роль
растворителя



Дисперсионная фаза

Выполняет роль
растворимого вещества

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

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

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

$$D=1/ r \text{ м}^{-1}.$$

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

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

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

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

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

$$S_{уд.} = S/V.$$

Степень дисперсности и удельная поверхность взаимосвязаны.

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

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

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Грубодисперсные системы

**суспензии,
эмульсии, порошки**

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

Коллоидно-дисперсные системы

**коллоидные
растворы**

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

Молекулярно- и ионодисперсные системы

**истинные или
молекулярные
растворы**

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

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

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

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

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

В зависимости от химического состава жидкой дисперсной среды лиозоли подразделяются

ЛИОЗОЛИ

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

Гидрозоли
(дис. среда – вода)

Органозоли
(дис. среда - орг. жидкость)

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

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

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

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

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

свободнодисперсные и **связнодисперсные**.

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

К свободнодисперсным системам относятся:

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

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

Такая структура ограничивает текучесть дисперсной системы.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ (НДС)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Основные признаки дисперсного состояния нефтяных систем:

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

Классификация НДС по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

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

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

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

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

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

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

НЕФТЯНЫЕ ЗОЛИ

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

Примерами НДС, в которых частицы обособлены и находятся в свободнодисперсном состоянии, могут служить легкие наитивные нефти, 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 свобододисперсном состоянии являются нефти, содержащие кроме диспергированных асфальтенов парафиновые частицы; НДС, образующиеся в процессе деасфальтизации гудронов, выделения асфальтенов из нефтяных остатков и т.д.

Источники образования НДС.

- 1.** Углеводороды с высокой температурой плавления (так называемые твердые углеводороды). При понижении температуры могут выделяться в виде дисперсных частиц.
- 2.** Ограниченная растворимость некоторых компонентов. При повышении предельной концентрации они выделяются из раствора (асфальтены, высокомолекулярные смолы, ПАВ, концентрация которых выше критической концентрации мецеллообразования).
- 3.** Углеводороды маслянных фракций. Молекулы маслянных углеводородов ассоциированы, с понижением температуры ассоциация молекул быстро возрастает, что приводит к значительному снижению вязкости масел.
- 4.** Углистые и минеральные частицы и вода.

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

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

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

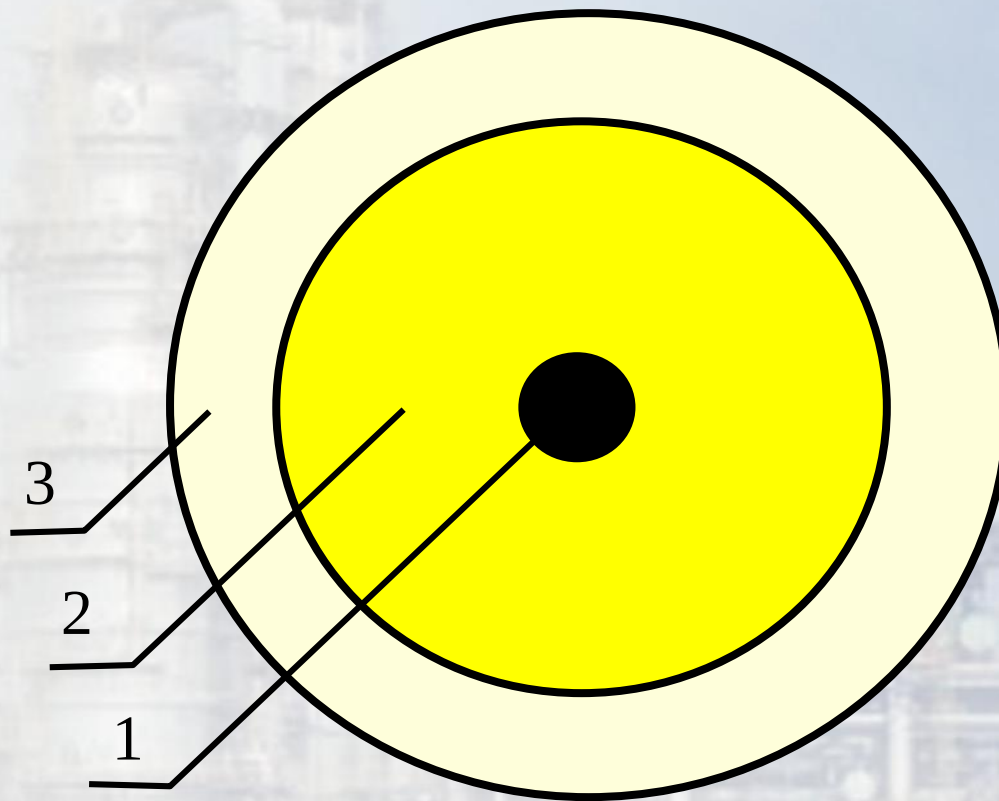
Структурные единицы **НДС** имеют сложное строение, обусловленное природой и геометрической формой макромолекул ВМС, поверхностными силами между ними, взаимодействием дисперсной фазы с дисперсионной средой и другими факторами.

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

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

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

СЛОЖНАЯ СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА



1 - ядро;

2 - сольватная оболочка;

3 - промежуточный слой

Причины возникновения нефтяных систем, содержащих ССЕ

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

Основные типы и состав частиц дисперсной фазы в различных НДС

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

ВОДНО-НЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ:

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

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

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

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

Устойчивость НДС

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

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

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

Структурно-механическая прочность НДС тем выше, чем:

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

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

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

гель → золь → ССЕ.

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

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

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

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

Виды устойчивости лиофобных НДС :

- ***Агрегативная;***
- ***Кинетическая (седиментационная).***

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Реологические свойства НДС

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

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

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