Нефтяные дисперсные системы

Коллоидная химия

- **Коллоидная система** – это микрогетерогенная система, состоящая из двух и более фаз.

Дисперсионная среда- не раздробленная часть Д.С

Дисперсная фаза- раздробленная часть Д.С

Дисперсность (D) – раздробленность частиц

$$D = \frac{1}{a}$$

a – диаметр частиц

Свободная поверхностная энергия – избыточная энергия поверхностного слоя

$$G_S = \sigma \cdot S$$

σ **– поверхностное натяжение**

S **– площадь поверхности**

Классификация коллоидных систем

1. По размеру

Коллоидные системы	Размер частиц, см
Грубодисперсные	10^{-4}
Системы промежуточной дисперсии	$10^{-4} – 10^{-5}$
Высокодисперсные системы	$10^{-5} – 10^{-7}$

2. По межфазному взаимодействию

Лиофильные системы – сильное взаимодействие между средой и фазой

Лиофобные системы – отсутствуют взаимодействия между средой и фазой

- ***высокодисперсные***

нефтяные системы, содержащие частицы с размерами от нескольких нанометров до долей микрона, удельная межфазная поверхность составляет десятки, сотни, а иногда и тысячи квадратных метров на один грамм дисперсной фазы

- ***грубодисперсные***

частицы грубодисперсных НДС имеют размеры от микрона и более, удельная поверхность таких НДС менее 1 $м^2/г$

3. По агрегатному состоянию

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

Нефтяные системы

- Многокомпонентные жидкие смеси переменного состава, которые широкой области P-V-T-условий могут считаться молекулярными растворами. Однако ассоциативное строение приближает их к высокодисперсным системам.

По дисперсности разбавленные свободно-дисперсные нефтяные системы подразделяют на:

- ультрамикрогетерогенные НДС (1–100 нм)
- микрогетерогенные НДС (100–10000 нм)
- грубодисперсные НДС (размеры частиц превышают 10000 нм)
- По форме образующих НДС частиц бывают:
- частицы волокнистой формы
- частицы сферической формы и др.

Классификация П. А. Ребиндера по степени межфазного взаимодействия

$$\sigma_m \approx \gamma \frac{RT}{4\pi r^2}$$

где
r – средний размер частиц
Т – температура, К
К – универсальная газовая постоянная

при н.у. для частиц радиусом ≈ 10^{-8} $\sigma_m \approx 10^{-4}$ Дж/м^2

- **$\sigma > \sigma_m$ лиофобные НДС**
- **$\sigma < \sigma_m$ лиофильные НДС**

Водно-нефтяные эмульсии

- ***Эмульсия*** – это дисперсная система, состоящая по меньшей мере из двух взаимно мало- или нерастворимых жидкостей, одна из которых диспергирована в виде мельчайших капель (глобул) и называется *дисперсной фазой*, а другая – *дисперсионной средой* (жидкость, в которой глобулы распределены)
- Нефть в воде (Н/В) – гидрофильная
- Вода в нефти (В/Н) – гидрофобная

В реальных условиях в нефти содержатся:

- Пластовая вода
- Неорганические, органические соли и кислоты
- Механические примеси
- Синтетические эмульгаторы
- Асфальтены
- Смолы

В процессе образования эмульсий при дроблении крупных капель воды на более мелкие существенную роль играет не суммарная поверхность капель, а их удельная поверхность $S_{уд}$, определяемая из выражения

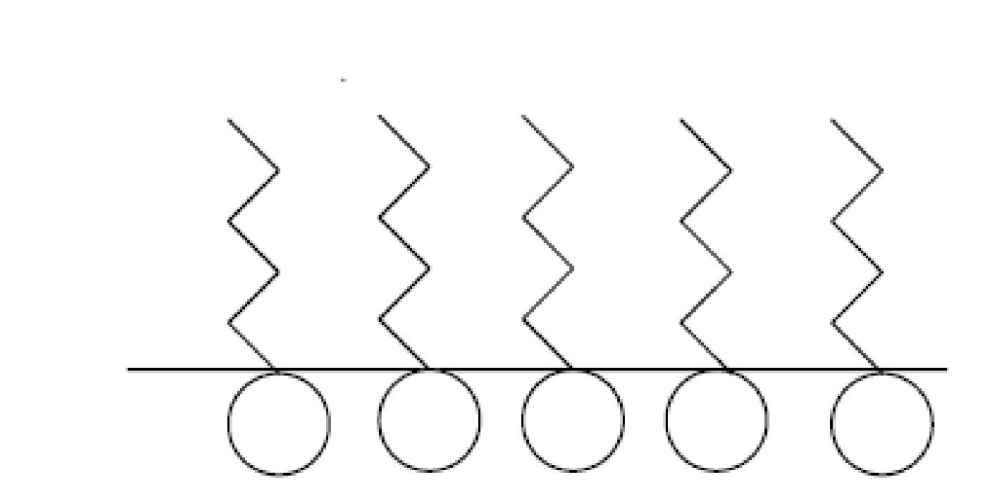
$$S_{уд} = \frac{S}{V} = \frac{\sum \text{поверхность капель}}{\sum \text{объем капель}} = \frac{\pi d^2}{\pi d^3/6} = \frac{3}{r}$$

Таким образом, увеличение удельной поверхности капель сопровождается затратой определенной силы, которая концентрируется на поверхности раздела фаз в виде ***свободной поверхностной энергии.***

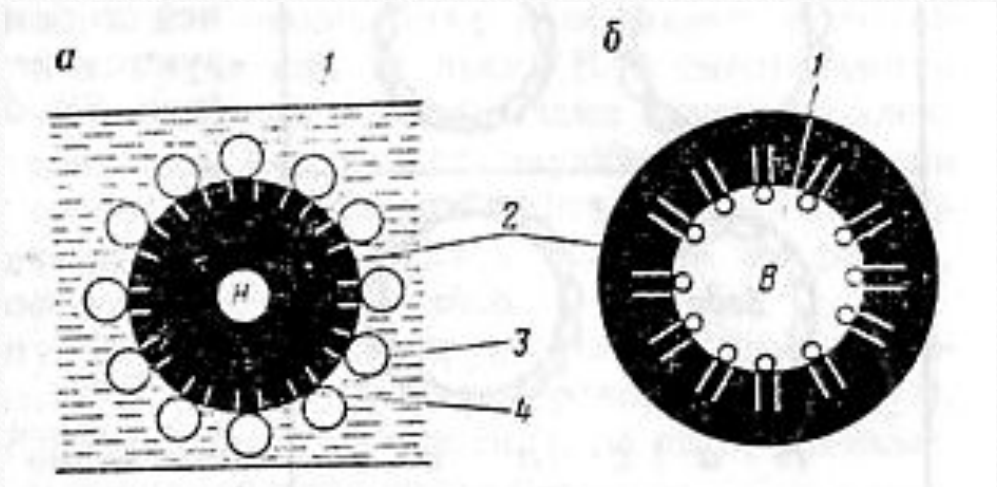
- Свободная поверхностная энергия единицы площади на границе жидкость –жидкость называется поверхностным, или межфазным, натяжение (σ), которое может измеряться или в единицах энергии на единицу площади (Дж/м^2), или в единицах силы на единицу длины (Н/м)

Образование водно-нефтяных эмульсий

Молекула ПАВ



Прямой и обратный тип эмульсии



СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ НДС.

Диспергирование газообразных, жидких и твердых тел. При этом образуются дисперсные системы со значительной межфазной поверхностью.

В процессе диспергирования возрастает свободная поверхностная энергия и энтропия, связанная с тепловым движением коллоидных частиц. В случае превышения энтропии над свободной поверхностной энергией формирование коллоидной системы оказывается термодинамически выгодным процессом и может протекать самопроизвольно, особенно в дисперсных системах с газообразной и жидкой дисперсионной средой. Диспергирование является результатом воздействия следуюших факторов.

- Механических воздействий;
- Воздействие химических реагентов — регуляторов межмолекулярного взаимодействия;
- Комбинирования механических и химических факторов;
- Физические превращения —конденсация, кипение, экстракция, кристаллизация;
- Химические превращения (крекинг, полимеризация, поликонденсация, алкилирование).

Устойчивость НДС

- Агрегативная устойчивость- способность системы сохранять межфазную поверхность и соответственно поверхностную энергию границ раздела частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой

- Кинетическая (седиментационная) устойчивость способность системы сохранять в течение определенного времени одинаковое в каждой точке распределение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде

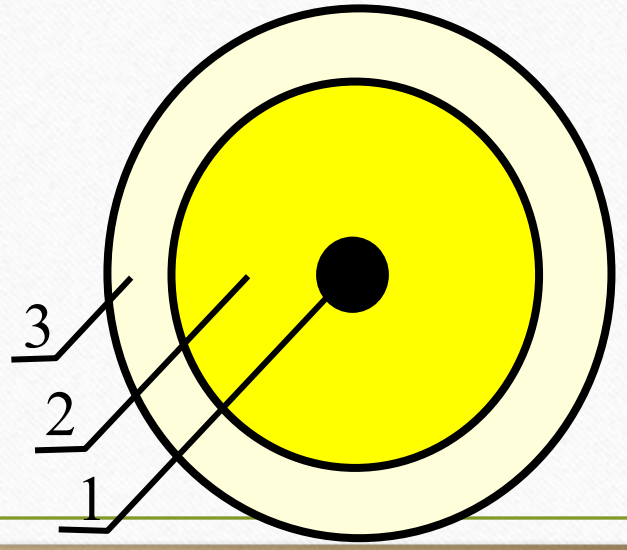
Термодинамика и кинетика фазовых переходов в НДС

Дисперсное состояние в нефтяной системе может формироваться двумя путями:
1) диспергированием макроскопических фаз (без изменения агрегатного состояния веществ дисперсной фазы);
2) конденсацией из молекулярных растворов (с изменением как агрегатного, так и химического состава дисперсной фазы).

Сложные структурные единицы

Состав ССЕ		Тип НДС
ядра	сольватного слоя	
Сложная структурная единица		
Кристаллит (карбены, карбоиды)	Полициклические арены и циклоалканы	Необратимые золи, гели (пеки, коксы)
Ассоциат (асфальтены, полициклические арены)	Моноциклические арены, алканоциклоалканы	Обратимые золи, студни (масляные, топливные фракции, остатки перегонки)
Высокомолекулярные парафины	САВ	Гели и золи
Пузырек газовой фазы (низкомолекулярные летучие компоненты)	Высокомолекулярные компоненты	Обратимые газовые эмульсии (жидкие нефтепродукты, подвергаемые нагреванию или бар-ботажу)

1 – ядро
2 - сольватная оболочка
3 - промежуточный слой



Термодинамика и кинетика фазовых переходов в НДС

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s$$

ΔG_v – **объемная составляющая потенциала Гиббса**

ΔG_s – **поверхностная составляющая потенциала Гиббса**

$$-\Delta\mu = \mu_x - \mu_v > 0$$

$$\Delta\mu = -kT \ln C/C_0$$

$$\Delta\mu = -kT \ln P/P_0$$

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma$$

r **– радиус частицы**

σ **– поверхностное натяжение на границе дисперсная частица–дисперсионная среда**

Термодинамические условия возможности образования нефтяных дисперсных систем

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

ΔH	ΔS	ΔG	Возможность образования НДС
>0	<0	>0	Исключается
<0	>0	<0	Существует при любых температурах
<0	<0	<0	Существует, но при определенной температуре
>0	>0	>0 <0	Исключается Существует при высоких температурах

Термодинамика фазовых равновесий многокомпонентных смесей

Условие равновесия между фазами в гетерогенной системе

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \ldots = \mu_i^{(\xi)}$$

$$dz^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \qquad dz^{(\beta)} = \mu_i^{(\beta)} dn_i^{(\beta)}$$

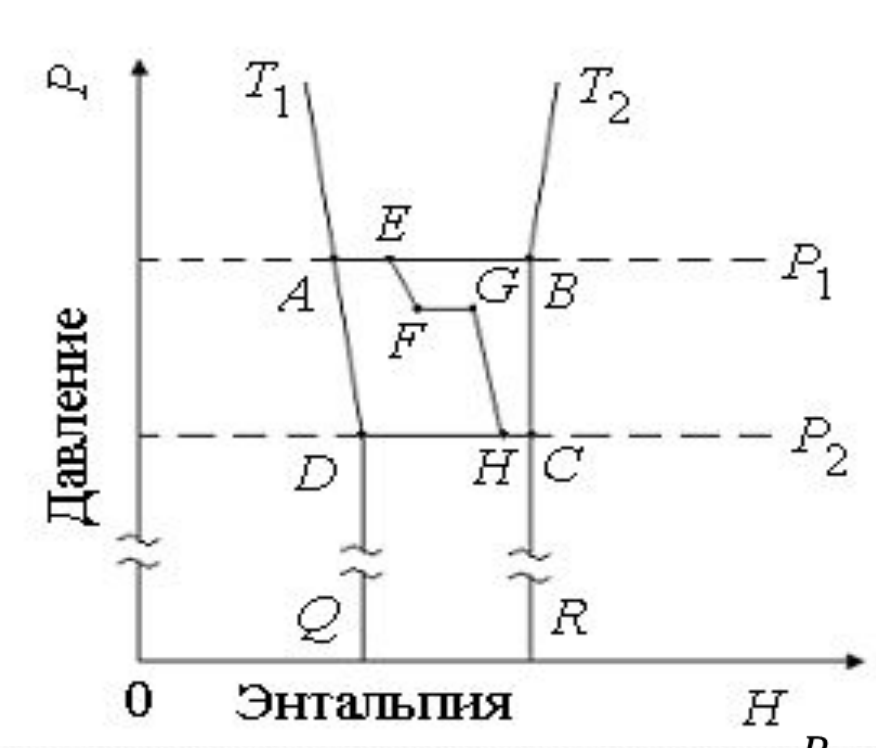
$$dz = dz^{(\alpha)} + dz^{(\beta)} = \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} + \mu_i^{(\beta)} dn_i^{(\beta)};$$

$$dz = \left(\mu_i^{(\beta)} - \mu_i^{(\alpha)}\right) dn_i,$$

n_i – число молей *i*-го компонента

В равновесных условиях $dz = 0$ $\mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\alpha)}$

Основные термодинамические принципы



$$H = f(P, T)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$$H_1 - H_2 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial H}\right)_{T_1} dP + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial H}\right)_{P_2} dT$$

Основные характерные свойство ассоциативных и агрегативных колебиаций

1. Вариации состава путём вымачивания либо исключения определённых фрагментов
2. Изменение поверхностной, сорбционной активности за счёт конденсации отдельных фрагментов
3. Способность всаливания высаливания компонентов окружающей среды в меж частичное пространство
4. Симметрия структурных оборудований НДС определяющиеся симметрией составляющих эти оборудования элементов

Различия

1. Обратимые низкотемпературные комбинации УИИ (ароматические УВ; смолы; альдегид)
2. Среднетемпературные агрегатные комбинации
3. Высокотемпературные агрегатные комбинации

Этапы формирования фазы в нефтяных системах

Молекулярые растворы	Местабильное состояние	Дисперсионная система
Молекулярные ассоциаты	Надмолекулярные образования	Молекулярная ассоциация

До зародышевые компоненты	Зародышевая фаза	Формирование фазы	Существование фазы