

# 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

$$D = \frac{1}{a} \quad a - \text{диаметр частиц}$$

**Свободная поверхностная энергия** – избыточная энергия  
поверхностного слоя

$$G_S = \sigma \cdot S \quad \sigma - \text{поверхностное натяжение}$$

$S$  – 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  $1 \text{ м}^2/\text{г}$

### 3. По агрегатному состоянию

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



# Нефтяные системы

---

- Многокомпонентные жидкие смеси переменного состава, которые в 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:

---

- ультрамикроретерогенные НДС (1–100 нм)
- микроретерогенные 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

$T$  – температура, К

$R$  – универсальная газовая постоянная

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

- $\sigma > \sigma_m$  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

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

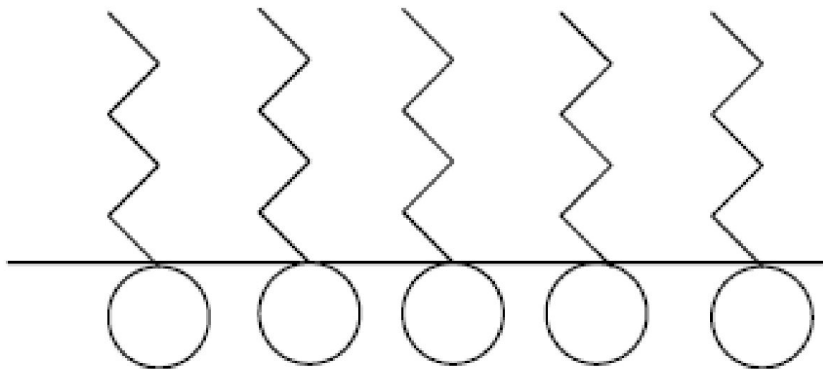
Таким образом, увеличение удельной поверхности капель сопровождается затратой определенной силы, которая концентрируется на поверхности раздела фаз в виде ***свободной поверхностной энергии.***

- Свободная поверхностная энергия единицы площади на границе жидкость –жидкость называется поверхностным, или межфазным, натяжением ( $\sigma$ ), которое может измеряться или в единицах энергии на единицу площади (Дж/м<sup>2</sup>), или в единицах силы на единицу длины (Н/м)

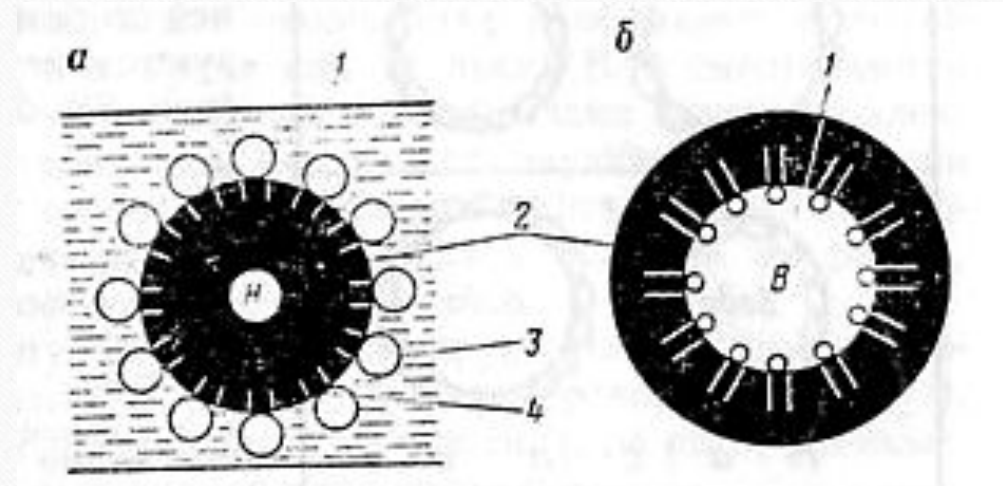


# Образование водно-нефтяных эмульсий

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 следующих 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).

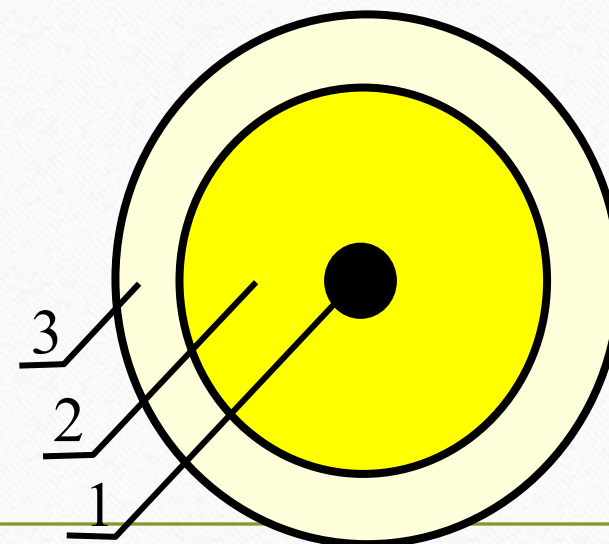
# Сложные структурные единицы

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

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

$\Delta G_v$  – объемная составляющая потенциала Гиббса

$\Delta G_s$  – поверхностная составляющая потенциала Гиббса

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

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

$$\Delta\mu = -kT \ln \frac{C}{C_0}$$

$r$  – радиус частицы

$\sigma$  – поверхностное натяжение на границе дисперсная частица – дисперсионная среда

$$\Delta\mu = -kT \ln \frac{P}{P_0}$$



# Термодинамические условия возможности образования нефтяных дисперсных систем

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

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	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

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

$$dz^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \quad \left| \quad dz^{(\beta)} = \mu_i^{(\beta)} dn_i^{(\beta)} \right.$$

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

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

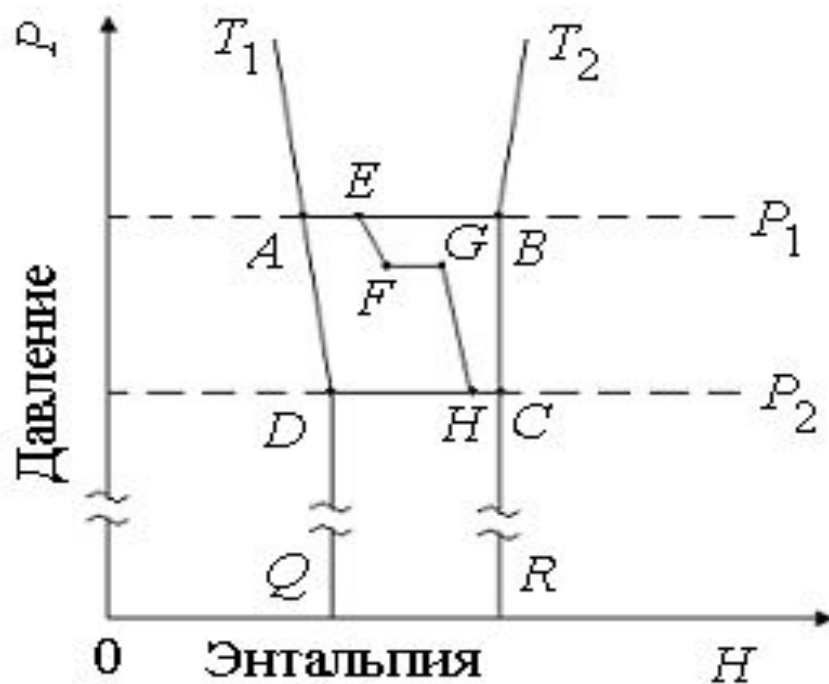
$n_i$  – число молей  $i$ -го компонента

В равновесных условиях

$$dz = 0$$

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

# Основные термодинамические принципы



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

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

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



# Основные характерные свойства ассоциативных и агрегативных колебаний

---

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 межчастичное пространство
4. Симметрия структурных образований НДС определяющиеся симметрией составляющих эти образования 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

