

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
О НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ**

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов магистратуры направления 21.04.01*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра химических технологий и обработки энергоносителей

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов магистратуры направления 21.04.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

УДК 665.7 (073)

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ: Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *Н.К. Кондрашева, А.А. Бойцова*. СПб, 2019. 55 с.

Методические указания предназначены для оказания помощи студенту при выполнении практических работ. Они включают задания для практических работ по дисциплине «Современные представления о нефтяных дисперсных системах», темы для изучения дисциплины с использованием различных источников, список рекомендуемой литературы, контрольные вопросы для самопроверки.

Методические указания предназначены для студентов магистратуры направления 21.04.01 «Нефтегазовое дело».

Научный редактор проф. *М.К. Рогачев*

Рецензент проф. *Н.А. Чарыков* (Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет))

© Санкт-Петербургский
горный университет, 2019

I. Нефть как коллоидная система и ее групповые компоненты (углеводороды и неуглеводородные соединения)

Химический и углеводородный состав нефти (алканы, алкены, циклоалканы, арены). Структура и свойства

В углеводородной части нефтей присутствуют алифатические (алканы), циклические (циклоалканы, арены) углеводороды, а также углеводороды смешанного или гибридного строения. Есть сведения о наличии в нефтях алкенов. В составе неуглеводородной части нефти присутствуют гетероциклические соединения.

Алканы и циклоалканы относятся к насыщенным предельным соединениям, молекулы которых представлены углеводородами соответственно с открытой цепью и в виде циклических структур.

Алканы могут иметь прямую (n-алканы) или разветвленную (изоалканы) цепь атомов. Гомологический ряд алканов описывается формулой C_nH_{2n+2} . Начиная с бутана, возможна изомерия алканов. Для разветвленных молекул изоалканов характерна более низкая температура кипения, чем для n-алканов с тем же числом атомов углерода.

При нормальных условиях n-алканы от метана до бутана – газы, от пентана до гептадекана – жидкие, а начиная с октадекана – твердые вещества.

Циклоалканы (нафтены) характеризуются общей формулой от C_nH_{2n} для моноциклоалканов до C_nH_{2n-2} для полициклических циклоалканов. Различают моно-, би-, три и полициклические алканы.

При нормальных условиях циклопропан и циклобутан находятся в газообразном состоянии (в нефтях не встречаются). Насыщенные моноциклические углеводороды с размером цикла от C_5 до C_{11} при тех же условиях представляют собой жидкости, более высшие гомологи – твердые вещества.

Алкены (олефины) – непредельные углеводороды с открытой цепью, имеющие одну двойную связь между углеродными атомами. Общая формула гомологического ряда C_nH_{2n} . Отличительная особенность алкенов – протекание реакций с разрывом двойной связи.

Арены – ароматические соединения. Различают моноциклические (бензол, толуол), бициклические (нафталин, антрацен, фенантрен) и полициклические (бензоантрацен, хризен, пирен, бензпирен). Для аренов характерны термическая стабильность и склонность к реакциям замещения. Молекула бензола имеет тенденцию сохранять свою сопряженную систему из шести электронов, поэтому возможно только кратковременное нарушение целостности такой системы с последующим ее восстановлением (реакции электрофильного замещения).

Пластовые углеводородные залежи по компонентному составу делятся на:

- газовые (содержат газообразные алканы от метана до бутана, а также углекислый газ, азот, гелий, аргон);

- газоконденсатные (содержат жидкие углеводороды, в т.ч. алканы, и растворенные газы, по фракционному составу от 70 до 90 % приходится на бензиновые фракции, а 10-30% – на дизельные фракции);

- нефтяные (содержат жидкие и твердые алканы до C_{75} , а также в растворенном состоянии газообразные алканы).

Содержание алканов в различных нефтях колеблется от 2 до 50 масс. % и более. Низкотемпературной кристаллизацией из масляных фракций 350-500°C получают твердые углеводороды преимущественно n-алканы состава C_{30} - C_{40} , а из деасфальтизата гудрона получают церезины, содержащие главным образом изоалканы состава C_{40} - C_{50} .

По суммарному содержанию циклоалканы во многих нефтях преобладают над другими классами углеводородов: их содержание колеблется от 25 до 75 масс. %. Они присутствуют во всех нефтяных фракциях. Обычно их содержание растет по мере утяжеления

фракций. В низкокипящих бензиновых фракциях нефтей содержатся преимущественно алкилпроизводные циклопентана и циклогексана (от 10 до 86 масс. %), а в высококипящих фракциях – полициклоалканы и моноциклоалканы с алкильными заместителями изопреноидного строения.

Арены обычно содержатся в концентрации 15-25 масс. % в различных нефтях, в смолистых нефтях их содержание достигает до 30 % и выше. В основном все арены представлены алкилпроизводными изомерами и содержатся во фракциях нефти в соответствии с их температурами кипения. Полиарены являются канцерогенными соединениями, ухудшающие качество масел.

Фракционный состав нефти

Фракционный состав – это содержание соединений нефти, выкипающих в определенных интервалах температур.

При атмосферной перегонке нефти получают фракции, выкипающие до 350 °С – светлые дистилляты:

н.к. (начало кипения) – 140 °С – бензиновая фракция;

140 – 180 °С – лигроиновая (тяжелая нефтя);

140 – 220 °С – керосиновая фракция;

180 – 350 (220 – 350) °С – дизельная фракция (легкий газойль, соляровый дистиллят);

выше 350 °С – атмосферный остаток (мазут).

Мазут разгоняют под вакуумом.

Фракции в зависимости от направления переработки нефти:

для получения топлива:

350 – 500 °С – вакуумный газойль (вакуумный дистиллят);

более 500 °С – вакуумный остаток (гудрон);

для получения масел:

300 – 400 °С – легкая фракция;

400 – 450 °С – средняя фракция;

450 – 490 °С – тяжелая фракция;

более 490 °С – гудрон.

Неуглеводородные гетероорганические соединения нефти (сера-, азот-, кислородсодержащие, смолоасфальтеновые вещества - САВ), состав и свойства. Представления о строении и природе нефтяных САВ. Микроэлементы.

Кроме углеводородов в состав нефтей входят неуглеводородные соединения (кислородсодержащие, серосодержащие, азотсодержащие, смоло-асфальтеновые вещества и минеральные компоненты).

Содержание серы в нефтях колеблется от сотых долей до 8 % и выше. В общем балансе перерабатываемых нефтей сернистые нефти (с содержанием общей серы более 0,6 %) составляют около 80 %, что осложняет их транспортировку и переработку из-за интенсивной коррозии оборудования и отрицательного влияния серы на катализаторы, применяющиеся в каталитических процессах нефтепереработки. Основная масса сернистых соединений концентрируется в средних фракциях нефтей, выкипающих до 450°C.

Различают неорганические (элементарная сера, сероводород) и органические серосодержащие соединения, присутствующие в нефтях (тиолы (меркаптаны), тиоэфиры (сульфиды), дисульфиды и гетероциклические соединения (тиофан, тиофен и их производные)).

Меркаптаны R-S-H выделены из бензиновых фракций нефтей. В газоконденсатах в основном содержатся алифатические меркаптаны: метил-, этил- и пропилмеркаптаны. Тиоэфиры R-S-R присутствуют в бензиновых и средних фракциях нефти, дисульфиды R-S-S-R в небольших количествах обнаруживаются в нефтяных фракциях до 300 °C.

В соответствии с ГОСТ 51858 «Нефть. Общие технические условия» нефть подразделяется на 4 группы в зависимости от содержания серы (табл. 1).

Таблица 1.

Классы нефти в зависимости от содержания серы

Класс нефти	Наименование	Массовая доля серы, %
1	Малосернистая	До 0,60
2	Сернистая	0,61 – 1,80
3	Высокосернистая	1,81 – 3,50
4	Особо высокосернистая	Более 3,50

Содержание азота в нефтях обычно от десятых долей до 1 %, представленный, как правило, алкильными и циклоалкильными производными пиридина и хинолина.

Кислородсодержащие соединения нефти концентрируются в керосино-газойлевых фракциях в количестве 2-3 %. Они представлены соединениями кислотного характера (нефтяные кислоты и фенолы) и нейтрального характера (сложные и простые эфиры). Количественное определение кислот и фенолов в нефтяных фракциях проводят методом кислотных чисел. Кислотное число – это количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации 1 г навески нефтепродукта. Кислотное число определяют по результатам титрования навески нефтепродукта спиртовым раствором КОН.

Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) – одна из наиболее представительных групп гетероатомных высокомолекулярных соединений нефти. Характерные особенности САВ - значительные молекулярные массы, наличие в их составе различных гетероэлементов, полярность, парамагнетизм, высокая склонность к межмолекулярным взаимодействиям и ассоциации, полидисперсность и проявление выраженных коллоидно-дисперсных свойств. Как правило, нефть содержит до 35 – 40 масс. % САВ, а природные асфальты и битумы – до 60 – 75 масс. %. В мазутах различных нефтей может содержаться до 25-30 % и гудронах до 60-70% САВ.

САВ делятся на смолы (мол. масса 600-1500 у.е.) и асфальтены (мол. масса 2000-10000 у.е. и выше). Асфальтены отличаются от смол из того же источника повышенным

содержанием углерода и металлов и пониженной долей водорода, более значительными размерами полиароматических ядер, а также меньшей средней длиной крупных алифатических заместителей и меньшим числом ациклических фрагментов, непосредственно сконденсированных с ароматическими ядрами. Благодаря сольватным оболочкам частицы асфальтенов не слипаются между собой с образованием грубодисперсной твердой фазы даже в окисленных битумах с высоким их содержанием. При растворении нефтяных остатков в нормальных алканах сольватная оболочка асфальтеновых ассоциатов разрушается, и они выпадают в виде грубодисперсного порошка. В ароматических углеводородах асфальтены остаются на уровне ассоциатов даже при повышенной температуре.

Кроме САВ в остатках термической переработки нефти обнаружены нерастворимые в большинстве органических растворителей карбены и карбоиды в количестве нескольких %, полученные в результате химических превращений под действием высоких температур по схеме:

смолы → асфальтены → карбены → карбоиды

Карбонизованные труднорастворимые вещества, растворимые только в сероуглероде и осаждающиеся четыреххлористым углеродом CCl_4 , называют карбенами. Нерастворимые в самом сильном растворителе сероуглероде CS_2 вещества относят к карбоидам. В составе сырых нефтей и в остатках первичной переработки нефти их практически нет.

В настоящее время установлено, что в нефтях разного происхождения присутствует более 60 элементов, из которых около 30 относятся к металлам. Суммарное содержание металлов в нефтях колеблется от 0,01 до 0,04 масс. %, а в САВ может достигать десятых долей процента. В САВ нефти обнаружены порфирины, в состав которых входят пиррольные фрагменты и комплексно связанные ванадий и никель.

Нефтяные дисперсные системы (НДС). Дисперсная фаза и дисперсионная среда НДС. Характеристика межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в НДС

Для многокомпонентных нефтяных систем характерно взаимодействие отдельных молекул и целых агрегатов молекул. В результате происходит формирование надмолекулярных структур различных типов.

Как показано выше, нефть и тяжелые нефтяные остатки представляет собой коллоидные системы, дисперсной фазой в которых являются частицы асфальтенов, окруженные сольватным слоем из смолистых веществ и полициклических ароматических соединений (мальтенов). Такие частицы принято называть сложными структурными единицами (ССЕ). Они предсталяют собой элемент структуры преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию в данных условиях.

Основными причинами существования дисперсной фазы в нефтяных системах являются межмолекулярные взаимодействия (ММВ) и фазовые переходы. ММВ обуславливают склонность к ассоциации углеводородных и неуглеводородных компонентов. Если наличие ММВ является достаточным условием формирования ассоциата (дисперсной частицы НДС), то необходимое условие его существования как единого целого заключается в превышении энергии ММВ над энергией теплового движения молекул.

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

Основные признаки дисперсного состояния нефтяных систем: гетерогенность, дисперсность и степень межфазного взаимодействия на границе раздела фаз (лиофильность).

НДС, состоящие из двух фаз, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды можно разделить на 8 типов: туман, аэрозоль, газовые эмульсии / пены, эмульсии, золи / гели / суспензии, отвержденные пены, твердые эмульсии и твердые

дисперсные структуры. Агрегатное состояние дисперсионной среды и дисперсной фазы зависит от типа НДС.

Методы исследования структуры и свойств НДС

Подходы к изучению НДС: аналитический с использованием приемов органической и аналитической химии и коллоидно-химический с применением методов физической и коллоидной химии.

Аналитический подход – разделение смеси на компоненты и их идентификация, т.е. установление структурной формулы отдельных компонентов (хроматографические, спектральные, экстракционные и др. методы). Знание химического состава нефтей необходимо для решения большого круга задач: от решения вопросов генезиса нефти и при изучении миграции нефти в пласте до выбора технологической схемы переработки нефти.

Коллоидно-химический подход – классификация НДС по основным признакам дисперсного состояния; коллоидно-химические свойства НДС – устойчивость, структурно-механические и электрофизические; межфазные явления на границах раздела фаз; фазовые и структурные превращения в нефтяных системах при различных условиях пребывания в пласте, на поверхности, в технологическом аппарате.

Знание физико-химических свойств НДС позволяет регулировать интенсивность диффузионных, адсорбционных и массообменных процессов.

Расчетные методы определения физико-химических свойств и состава нефтей и нефтепродуктов. Плотность, молекулярная масса, вязкость, характеризующий фактор, средняя температура кипения

Плотностью вещества называется его масса в единице объема ($\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{г}/\text{см}^3$). В нефтяной отрасли принято пользоваться относительной плотностью, представляющей собой отношение плотностей жидкого нефтепродукта и дистиллированной воды при

определенных температурах. Она обозначается $d_{t_2}^{t_1}$, где t_1 – температура воды, °С, t_2 – температура нефти, °С. В России стандартными температурами при определении плотности являются 4 °С для воды и 20 °С для нефти.

В соответствии с ГОСТ 51858 «Нефть. Общие технические условия» нефть подразделяется на 5 групп в зависимости от плотности (табл. 2).

Таблица 2.

Типы нефти в зависимости от плотности

Тип нефти	Наименование	Плотность при 20 °С, кг/м ³
0	Особо легкая	До 830,0
1	Легкая	830,1 – 850,0
2	Средняя	850,1 – 870,0
3	Тяжелая	870,1 – 895,0
4	Битуминозная	Более 895,0

Плотность уменьшается с ростом температуры и для большинства нефтей и нефтяных фракций зависимость носит линейный характер и определяется по формуле:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20) \quad (1)$$

ρ_4^t – относительная плотность при температурет,

ρ_4^{20} – относительная плотность при 20 °С,

α – средняя температурная поправка относительной плотности на 1 градус.

В некоторых формулах, применяемых в практических расчетах нефтезаводских процессов используют значение ρ_{15}^{15} .

$$\rho_4^{20} = \rho_{15}^{15} - 5\alpha \quad (2)$$

α – коэффициент (таблица 3)

ρ_{15}^{15} – относительная плотность нефти или нефтепродукта

Плотность является аддитивным свойством, поэтому при смешении различных нефтей может быть определена как сумма произведений плотности компонента на его массовую или объемную долю в смеси.

Таблица 3.

Средняя температурная поправка (α) для подсчета плотности нефти

d_{4}^{20}	α	d_{4}^{20}	α
0,7000-0,7099	0,000897	0,8500-0,8599	0,000699
0,7100-0,7199	0,000884	0,8600-0,8699	0,000686
0,7200-0,7299	0,000870	0,8700-0,8799	0,000673
0,7300-0,7399	0,000857	0,8800-0,8899	0,000660
0,7400-0,7499	0,000844	0,8900-0,9099	0,000647
0,7500-0,7599	0,000831	0,9000-0,9199	0,000633
0,7600-0,7699	0,000818	0,9100-0,9199	0,000620
0,7700-0,7799	0,000805	0,9200-0,9299	0,000607
0,7800-0,7899	0,000792	0,9300-0,9399	0,000594
0,7900-0,7999	0,000778	0,9400-0,9499	0,000581
0,8000-0,8099	0,000765	0,9500-0,9599	0,000567
0,8100-0,8199	0,000752	0,9600-0,9699	0,000554
0,8200-0,8299	0,000738	0,9700-0,9799	0,000541
0,8300-0,8399	0,000725	0,9800-0,9899	0,000522
0,8400-0,8499	0,000712	0,9900-1,000	0,000515

Молярная массанефти и нефтяных фракций подразумевается как ее среднее значение, которое найдется экспериментально (криоскопическим или эбуллиоскопическим методами) или расчетом по эмпирическим зависимостям.

С повышением температуры кипения нефтяных систем молярная масса растет. Эта закономерность лежит в основе формулы Б.М. Воинова для определения молярной массы M парафиновых углеводородов и узких бензиновых фракций.

$$M = 60 + 0,3t_{\text{ср.м}} + 0,01t_{\text{ср.м}}^2 \quad (3)$$

$t_{\text{ср.м}}$ – средняя молярная температура кипения, К.

Вязкость – это свойство оказывать сопротивление движению. Виды вязкости: динамическая, кинематическая и условная.

Динамическая вязкость характеризует внутреннюю жидкости (Па·с).

Кинематическая вязкость представляет собой отношение динамической вязкости к плотности при одной и той же температуре ($\text{м}^2/\text{с}$).

Условная вязкость (ВУ) выражается отношением времени истечения 200 мл нефти из стандартного вискозиметра при температуре испытания к времени истечения такого же количества дистиллированной воды при 20 °С.

Вязкость нефти и нефтепродуктов уменьшается с повышением температуры. Вязкость смесей жидкостей не может быть определена по правилу аддитивности, поэтому при смешении двух или более нефтей или нефтепродуктов вязкость полученной смеси целесообразно определять экспериментально. Однако, может быть использована следующая формула для определения вязкости смеси, состоящая из n компонентов.

$$\ln(\ln(v_{cm})) = x_1 \ln(\ln(v_1)) + x_2 \ln(\ln(v_2)) + \dots + x_n \ln(\ln(v_n)) \quad (4)$$

Характеризующий фактор является условной величиной, отражающей химическую природу и степень парафинистости нефти (таблица 3).

$$K = \frac{1,216^3 \sqrt{t_{cp,m}}}{\rho_{15}^{15}} \quad (5)$$

Таблица 4.

Взаимосвязь типа углеводородов и К фактора

К фактор	Тип углеводородов
12,15 – 12,90	Парафиновый
11,50 – 12,10	Нафтено – парафиновый
11,00 – 11,45	Нафтеновый
10,50 – 10,90	Нафтено-ароматический
10,00 – 10,45	Ароматический

Средняя температура кипения. Любая нефтяная система представляет собой сложную смесь углеводородов, выкипающих в некотором температурном интервале. Однако во многие расчетные формулы входит определенная температура, характеризующая кипение нефти, поэтому в практике используется понятие средней температуры кипения. Наиболее употребительной является средняя молярная температурная, которая рассчитывается по формуле:

$$t_{\text{ср.м}} = \sum x_i' t_i \quad (6)$$

x_i' - молярная масса компонента, кг/кмоль;

t_i – температура кипения компонента.

Задачи:

1. Нефть находится в резервуаре при температуре 12 °С. Определить ее плотность в данных условиях, если $\rho_4^{20} = 0,8675$.
2. При перекачке нефти по нефтепроводу ее температура изменяется от 8 до 15 °С. Найти относительную плотность нефти в начальной и конечной точках транспортировки, если ее $\rho_4^{20} = 0,851$.
3. Нефть закачали в резервуар при 15 °С, плотность составила 0,845. На следующий день температура нефти поднялась до 25 °С. Определите плотность при этой температуре.
4. Средняя молярная температура кипения легкой нефти равна 97 °С, характеризующий фактор – 12,3. Определить ее относительную плотность ρ_4^{20} .

5. Для проведения испытаний приготовили пробу нефти, состоящей из 5 кг легкой нефти ($\rho_4^{20}=0,820$) и 15 кг тяжелой нефти ($\rho_4^{20}=0,945$). Определить относительную плотность (ρ_4^{20}) полученной смеси.

6. Найти молярные массы фракций легких нефтей, если их средние температуры кипения равны 115 °С и 132 °С.

7. Определить молярную массу нефтяных фракций, средняя температура кипения которых 110, 130 и 150 °С.

8. Смесь состоит из 60 кг н-пентана, 40 кг н-гексана и 20 кг н-гептана. Определить среднюю молярную массу смеси.

9. Приготовили смесь из 35% легкой нефти и 65% тяжелой нефти. Вязкость легкой нефти при 30 °С 12,5 м²/с, вязкость тяжелой нефти – 28,5 м²/с. Определить кинематическую вязкость смеси.

10. На основании рис. 1 определить количество (% об.) бензиновой, лигроиновой, керосиновой, дизельной фракций и мазута.

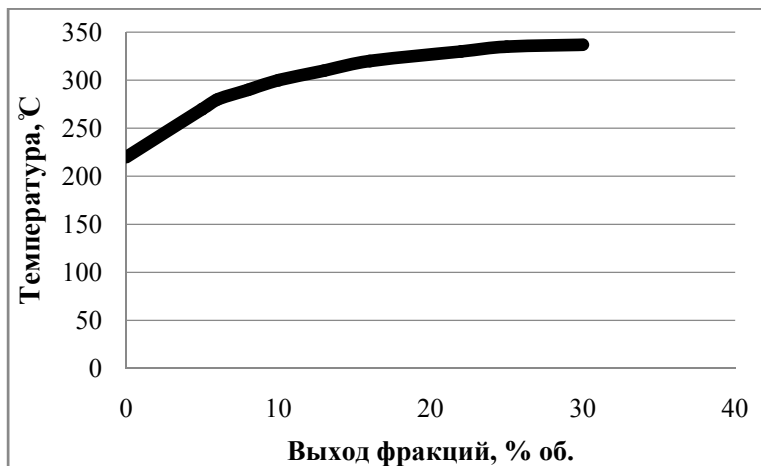


Рис. 1. Кривая разгонки тяжелой нефти

11. На основании рисунка 2 определить количество (% об.) бензиновой, лигроиновой, керосиновой, дизельной фракций и мазута.

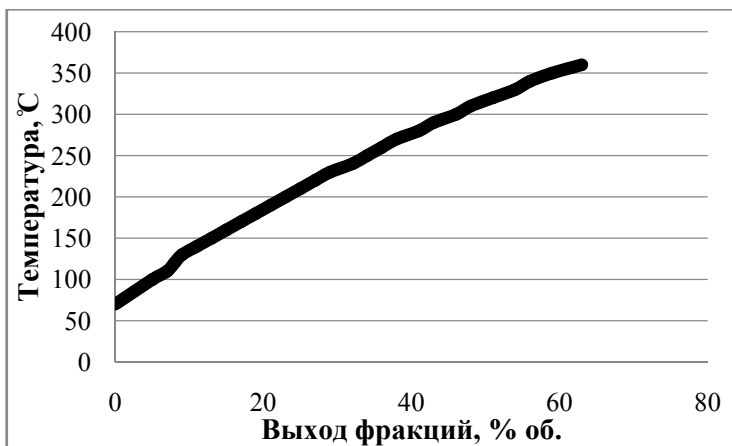


Рис. 2. Кривая разгонки легкой нефти

12. На основании рис.3 определить количество (% об.) бензиновой, лигроиновой, керосиновой, дизельной фракций и мазута.

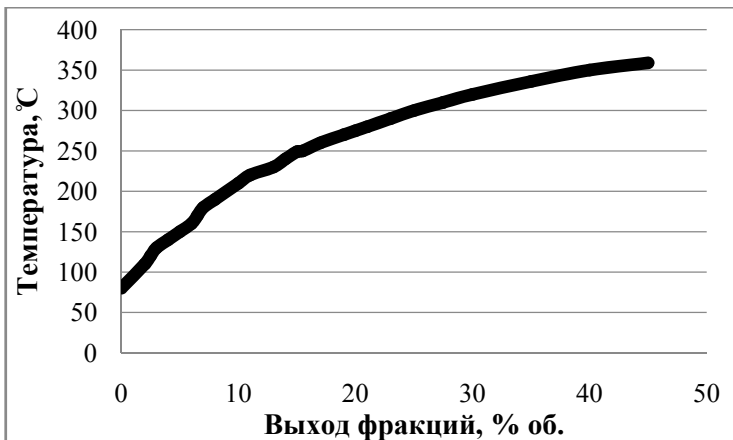


Рис. 3. Кривая разгонки легкой нефти

13. На основании рис. 4 определить количество (% об.) бензиновой, лигроиновой, керосиновой, дизельной фракций и мазута.

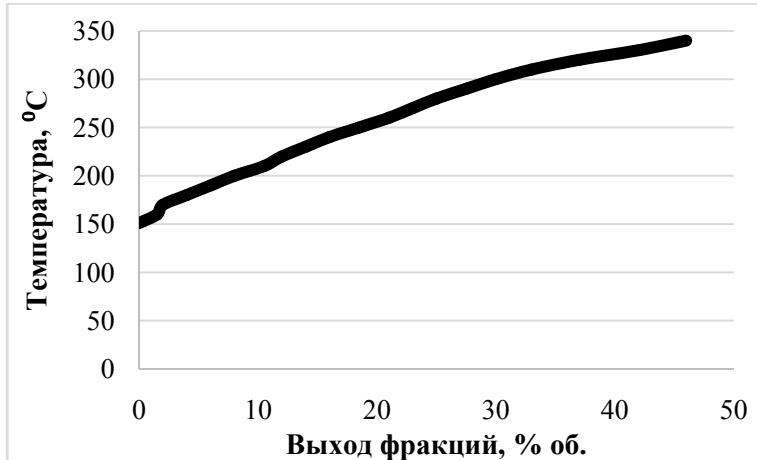


Рис. 4. Кривая разгонки легкой нефти

Вопросы для текущего контроля и зачета (экзамена)

1. Охарактеризуйте различия между понятиями сырая и товарная нефть.
2. Охарактеризуйте сырую нефть с позиций коллоидно-химического подхода.
3. Охарактеризуйте фракционный состав нефти и поясните использование в нефтепереработке следующих нефтяных фракций:
 - а) бензиновой фракции; б) керосиновой фракции; в) дизельной фракции;
 - г) мазута; д) вакуумного газойля; е) масляных фракций; ж) гудрона.
4. Что такое средняя температура кипения?
5. Поясните трудности, возникающие при транспортировке и переработке сернистых нефтей.
6. Что такое смолы и асфальтены?
7. Поясните схему и причины перехода от смол к карбоидам.
8. Представьте схему выделения смол и асфальтенов из гудрона.
9. Предложите схему выделения карбенов и карбоидов из нефтяных остатков.
10. В чем сходство и отличие смол, асфальтенов, карбенов и карбоидов?
11. Какие межмолекулярные взаимодействия существуют в НДС?
12. Что представляют из себя фазовые переходы в НДС?
13. Что такое динамическая и кинематическая вязкости? Единицы измерения. Методы определения.

II. Структурообразование в НДС

Формирование и строение сложных структурных единиц (ССЕ) в НДС

Надмолекулярные структуры могут изменять степень своей дисперсности под действием внешних факторов. Наименьшее количество массы надмолекулярной структуры, способное к самостоятельному существованию, получило название простейшей (первичной) структурной единицы, или зародыша. Поскольку они обладают избыточной поверхностной энергией, вокруг них образуются сольватные оболочки определенной толщины. Под действием внешних факторов зародыши могут разрушаться (формируются молекулярные растворы) или расти (формируются вторичные сложные структурные единицы (ССЕ)). Вторичные ССЕ отличаются от зародыша тем, что в них по мере регулирования межмолекулярных взаимодействий среды изменяется отношение объемной энергии к поверхностной, что приводит к изменению как диаметра надмолекулярной структуры, так и толщины сольватной оболочки, а также степени упорядочения молекул в ассоциате.

Модель строения и свойства ССЕ зависят от типа надмолекулярной структуры (асфальтеновый, парафиновый и др.) и для физических ассоциатов и химических комплексов не являются одинаковыми. В результате контакта ассоциата или комплекса с дисперсионной средой формируется ССЕ с полностью компенсированной поверхностной энергией, обладающая определенными физико-химическими свойствами.

В нефтяных системах обратимые равновесные ССЕ могут образовываться при низких (100 °С и ниже) и средних (300–450 °С) температурах. В процессе перехода ССЕ под влиянием внешних факторов из одного состояния дисперсности в другое или из одного равновесного состояния в другое образуются неравновесные, неустойчивые состояния ССЕ, которые по аналогии с активными радикалами ССЕ предложено называть активными ССЕ. Они обладают некомпенсированной поверхностной энергией и стремятся

к ее компенсации, что способствует формированию новых сложных структурных единиц с компенсированной поверхностной энергией.

Пространственные надмолекулярные структуры кристаллизационно-конденсационного и коагуляционного типов

По прочности связей между ССЕ НДС могут быть разделены на два типа: с коагуляционными и фазовыми контактами. Первый тип – обратимые НДС, в которых при переходе из одного состояния в другое происходит агрегирование ядер ССЕ, уменьшение поверхностного натяжения на поверхности ядра и толщин адсорбционно-сольватного слоя, при этом коагуляционные контакты между ССЕ переходят в несколько более прочные точечные контакты.

В сплошной пространственной сетке, относящейся к кристаллизационным (конденсационным) структурам, формируются самые прочные фазовые контакты. Такие структуры относятся к наиболее прочным – второму типу.

Все типы структур имеют различную прочность и играют важную роль при реализации технологии нефти.

При низких и средних температурах в растворах высокомолекулярных соединений нефти формируются структуры с обратимыми прочностными контактами первого типа, а при высоких – возникают структуры с необратимо разрушающимися истинными фазовыми контактами второго типа.

Вопросы для текущего контроля и зачета (экзамена)

1. Что такое сложная структурная единица?
2. Опишите модель ССЕ.
3. Что такое сольватная оболочка и какими углеводородами она представлена.
4. Причины формирования ССЕ.
5. Типы ССЕ по прочности связей.

6. Отличия кристаллизационной и коагуляционной структуры.

7. Формирование типа структур при изменении температуры.

III. Поверхностные взаимодействия в НДС – системах с развитой поверхностью

Поверхностное натяжение и адсорбция

Вещества, изменяющие поверхностное натяжение раствора при изменении его концентрации, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Положительно поверхностно-активные вещества (ППАВ) уменьшают поверхностное натяжение, отрицательно поверхностно-активные вещества (ОПАВ) увеличивают натяжение. Инактивное вещество (ИНАВ) не изменяет натяжение.

Основной характеристикой ПАВ является его поверхностная активность, т. е. крутизна начального участка графика изотермы натяжения — зависимости натяжения от концентрации раствора (рис.5).

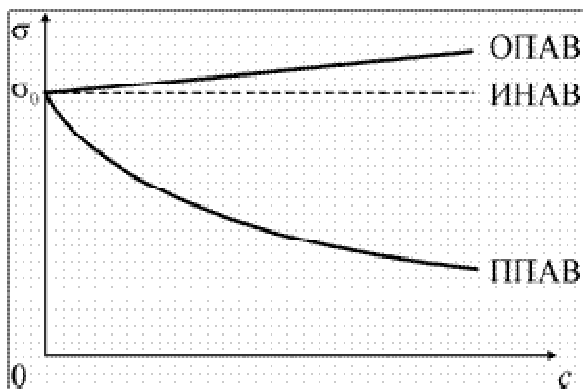


Рис.5. Изотермы натяжения растворов положительно поверхностно-активного вещества (ППАВ), отрицательно поверхностно-активного вещества (ОПАВ) и инактивного вещества (ИНАВ)

Адсорбцией называют самопроизвольное изменение (как правило, повышение) концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз.

Важно: адсорбция может быть как положительной (повышение концентрации), так и отрицательной (понижение концентрации у поверхности).

Связь между величиной адсорбции, концентрацией ПАВ и изменением поверхностного натяжения дает фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса. Для компонентной системы оно имеет вид:

$$-d\sigma = RT\Sigma\Gamma_i d\ln a_i \quad (7)$$

где Γ_i и a_i – соответственное адсорбция и активность i -го компонента.

В уравнении Гиббса величина адсорбции рассматривается как поверхностный избыток, т.е. как избыток массы компонента в поверхностном слое по сравнению с равным объемом внутри жидкой фазы (в расчете на единицу поверхности).

Влияние молекулярно-поверхностного взаимодействия на коллоидные свойства НДС

Существование совокупности молекул в НДС с близкими потенциалами межмолекулярного взаимодействия как единого целого в виде структурных единиц находится в сильной зависимости от внешних условий (температуры, давления, изменения состава дисперсионной среды и т. д.). Внутреннее строение структурных единиц, состоящих из ядра и примыкающего к нему адсорбционно-сольватного слоя, также имеет свои особенности, заключающиеся в условности границ раздела между ядром, адсорбционно-сольватным слоем и дисперсионной средой. Под влиянием внешних условий происходит экстремальное изменение размеров ядра и адсорбционно-сольватного слоя структурных единиц НДС, что проявляется через соответствующее экстремальное изменение макросвойств НДС и, несомненно, влияет на результаты их технологической переработки.

Механизм депрессорного эффекта

Представления о механизме депрессорного эффекта базируются на работах Т.П. Жузе, Н.И. Черножукова, Л.Г. Гурвича, П.А. Ребиндера и др.

Адсорбционная теория (Т.П. Жузе): депрессор адсорбируется на гранях кристаллов нормального алкана, причем полярные фрагменты молекул депрессора обращены к поверхности кристаллов n-алканов, а неполярные - к углеводородной среде. Такая адсорбция депрессора приводит к изменению формы и размера кристаллов n-алканов, что изменяет в целом структуру углеводородной среды, препятствующей образованию каркаса и застыванию нефтепродукта.

Теория сокристаллизации (Н.И. Черножуков, Л.Г. Гурвич, П.И. Санин и др.): депрессоры влияют не только на поверхность пакетов, образующихся при кристаллизации парафинов, но и на их объем. По теории сокристаллизации, депрессоры являются не только

центрами кристаллизации, но и одновременно сокристаллизуются с н-парафинами.

Теория комплексов (П.А. Ребиндер): молекула депрессора в углеводородной среде сцепляется своими полярными концами, образуя мицеллы. Углеводородные фрагменты этих мицелл направлены наружу, в углеводородную среду и вовлекают в сольватные оболочки большие количества углеводородов, что и вызывает задержку образования пространственной сетки из кристаллов нормальных алканов при понижении температуры.

Мицеллярная теория: смесь углеводородов представляется как сильно ассоциированная жидкость, в которой при ассоциации молекул образуются мицеллы.

Сольватационная теория: при понижении температуры из-за существующей разницы в температурах плавления парафинов с различной длиной углеродной цепи наиболее тяжелые из них начинают кристаллизоваться, и вокруг них за счет ориентации молекул жидкой фазы образуется сольватная оболочка, которая иммобилизует часть дисперсионной среды, и система теряет подвижность.

Кристаллизационная теория: образующиеся кристаллы при понижении температуры растут, слипаются между собой и образуют кристаллическую сетку в виде каркаса, в который втягивается жидкая фаза. Кристаллизационная теория чаще всего используется при изучении низкотемпературных свойств нефтей и нефтепродуктов.

Понятие об адсорбционно-сольватном и граничном слоях

Межфазная граница в нефтяных системах может быть двух типов непроницаемой по отношению к ряду растворителей (кристаллиты карбенов и карбоидов) и частично проницаемой (ассоциаты). В первом случае на межфазной границе образуется адсорбционный слой, непосредственно примыкающий к кристаллиту, и граничный (поверхностный) слой, включающий в себя адсорбционный, свойства которого в результате влияния поля

поверхностных сил отличаются от объемного слоя. При рассмотрении нефтяных смесей с дисперсной фазой в виде ассоциатов следует считать, что сольватный слой на границе раздела фаз возникает как результат адсорбционного взаимодействия и локальной диффузии ее компонентов, что обусловлено их различной склонностью к межмолекулярным взаимодействиям.

Вопросы для текущего контроля и зачета (экзамена)

1. Что такое поверхностное натяжение?
2. Методы определения поверхностного натяжения.
3. Что такое адсорбция?
4. Уравнение Гиббса и его физический смысл.
5. Какое влияние молекулярно-поверхностного взаимодействия на коллоидные свойства НДС?
6. Теории депрессорного эффекта.
7. Какая теория чаще всего используется при изучении низкотемпературных свойств НДС?
8. Что такое адсорбционно-сольватный слой?
9. Отличия и сходства адсорбционно-сольватного и граничного слоев.
10. Причины возникновения сольватного слоя на границе раздела фаз.

IV. Устойчивость НДС

Агрегативный и кинетический факторы устойчивости НДС

Агрегативная устойчивость - 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.

Потеря агрегативной устойчивости ведет к кинетической (седиментационной) неустойчивости системы. Происходит расслоение, разрушение системы в результате выделения коагулятов, представляющих собой 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.

Критерием кинетической устойчивости асфальтеносодержащей дисперсной системы, является фактор устойчивости, 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.

Как правило, определение концентрации дисперсной фазы проводят по содержанию асфальтенов в верхнем и нижнем слоях раствора исследуемого нефтепродукта.

Под действием гравитационного поля оседают только достаточно крупные частицы (0,1-100 мкм). За счет замены гравитационного поля действием центрифуги с ускорением можно достаточно быстро осадить частицы асфальтенов.

Концепция структурно-механического барьера

Структурно-механический барьер – это сильный фактор стабилизации, связанный с образованием на границах раздела фаз адсорбционных слоев низко- и высокомолекулярных ПАВ, лиофилизирующих поверхность. Структура и механические свойства таких слоев способны обеспечить весьма высокую устойчивость прослоек дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы.

Структурно-механический барьер возникает при адсорбции молекул ПАВ, которые способны к образованию гелеобразного структурированного слоя на межфазной границе. Этот слой подобен трехмерной структуре, т. е. гелю, который может возникать в

растворах некоторых веществ при достаточной их концентрации. К таким веществам относятся высокомолекулярные вещества со сложным строением молекул, которые имеют области меньшей и большей гидрофильности в пределах одной молекулы.

Методы исследования устойчивости НДС

Седиментационный метод: в анализируемой системе определяется скорость седиментации (осаждения) частиц под действием силы тяжести или в центробежном поле. В зависимости от различия в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды, движения частиц будет направлено вниз или вверх. В суспензиях обычно плотность дисперсной фазы выше, поэтому частицы осаждаются на дно сосуда, а в эмульсиях, напротив, довольно распространен случай, когда больше плотность дисперсионной среды и частицы дисперсной фазы всплывают наверх (обратная седиментация). В высокодисперсных системах и системах с малой плотностью частиц дисперсной фазы оказывается невозможным проведение седиментационного анализа в гравитационном поле, так как частицы в этих системах оседают очень медленно. Для таких систем седиментацию проводят в центробежном поле, искусственно увеличивая величину g . В этих условиях частицы осаждаются достаточно быстро.

Фотоколориметрический способ: определение концентрации асфальтенов в слоях путем построения калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации асфальтенов в толуольном растворе для каждого исследуемого нефтепродукта.

Вопросы для текущего контроля и зачета (экзамена)

1. Какая разница между агрегативной и седиментационной устойчивостью?
2. Каким образом можно регулировать кинетическую устойчивость НДС?
3. Какое практическое значение имеет фактор устойчивости для НДС?

4. Какая разница между устойчивостью НДС при низких и высоких температурах?
5. Что такое структурно-механический барьер
6. Методы определения устойчивости НДС.

V. Предмет исследования физико-химической механики НДС

Применение методов физико-химической механики при изучении процессов добычи, транспортировки и переработки нефти и нефтепродуктов

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 для правильного выбора технологических режимов добычи, транспортировки и переработки нефти необходимо знание не только физико-химических свойств исследуемой жидкости, но и ее структурно-механических свойств, что, таким образом, делает актуальным проведение предварительных испытаний по определению реологических свойств НДС.

Среди разнообразных областей использования результатов исследования реологических свойств нефтяных дисперсных систем наиболее развиты физико-химическая оценка, основанная на установлении корреляции «состав-свойство», и решение

гидродинамических задач течения сред со сложными (неньютоновскими) характеристиками.

Одним из методов исследования является определение неньютоновских НДС при различных температурах и скоростях сдвига, существование предела текучести, а также наличие тиксотропных свойств НДС.

Для определения реологических характеристик НДС не существует общепринятых методик или приборов, но наиболее распространенным является использование капиллярных и ротационных приборов, которые можно рассматривать как взаимодополняющие друг друга ввиду того, что ротационный метод позволяет получить надежные данные при малых напряжениях сдвига, а капиллярный – в области больших напряжений.

Сущность капиллярной реометрии состоит в установлении зависимости между расходом жидкости, протекающей через капилляр, и перепадом давления на концах капилляра, вызывающим течение образца жидкости.

Наиболее распространенным методом исследования реологического поведения НДС являются метод ротационной вискозиметрии, применяющийся для измерений как в области обычных температур, так и в области высоких температур до 400 °С, позволяющий наблюдать суммарный эффект состояния системы после ее деформации. Метод ротационной реометрии основан на определении связи между крутящим моментом и угловой частотой вращения одной из измерительных поверхностей. Этот метод позволяет исследовать не только реологические свойства НДС в переходных режимах деформирования при постоянном напряжении или скорости деформации, а также тиксотропные характеристики НДС, обусловленные структурными превращениями.

Практика реологических исследований жидких НДС заключается в построении реологических кривых течения в координатах τ - $\dot{\gamma}$ и соответствующих им зависимостей в координатах η - $\dot{\gamma}$ с целью определения типа течения, предельного напряжения

сдвига и других характеристик структурно-механических свойств НДС.

Основные понятия реологии

Предметом реологии является описание механических свойств разнообразных материалов в различных режимах деформирования, когда одновременно может проявляться их способность к течению и накоплению обратимых деформаций.

Задача реологии – разработка общих принципов и предположений, исходя из которых возможно получение количественных соотношений между измеряемыми величинами.

В теоретических построениях особенности структуры исследуемой системы, как правило, не учитываются, насколько это позволяют решаемые задачи, а построение зависимостей отталкивается из предположения, что величины, характеризующие свойства или поведение образца, изменяются по объему непрерывно. Специфика механических свойств материала складывается из особенностей его реакции на внешнее воздействие.

Важно отметить, что посредством измерения реологических характеристик определяется условная температурная граница текучести нефти, что связано с ростом кристаллической фазы в нефти, представленной парафиновыми углеводородами, и возможностью образования пространственных структур.

Вопросы для текущего контроля и зачета (экзамена)

1. Что такое реотест?
2. Для чего использовать методы физико-механической механики при добыче, транспортировке и переработке НДС?
3. При каких температурах возможно исследование структурообразования в НДС?

VI. Ньютоновская и неньютоновская вязкости нефти и нефтепродуктов

Вязкость воды составляет 10 сПа·с (1 Спз), в то время как вязкость легкой нефти может варьироваться в пределах от нескольких сПа·с до примерно 20 сПа·с, а выше этого предела лежит вязкость тяжелых нефтей, которая может достигать 1000 Па·с. При более высоких значениях этого показателя следует говорить о твердообразном состоянии, характерном для битумов.

Жидкость, свойства которой подчиняются закону Ньютона и описываются уравнением (8), называют ньютоновской жидкостью:

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (8)$$

где τ – напряжение сдвига (Па);

η – вязкость (Па·с);

γ – скорость сдвига (1/с).

Скорость сдвига определяет перепад (градиент) скоростей движения элементарных слоев жидкости в кольцевом зазоре и зависит от геометрических размеров цилиндрической системы и пропорциональна скорости вращения цилиндра.

Зависимость между скоростью сдвига и напряжением сдвига (кривая течения) для ньютоновских жидкостей представляет собой проходящую через начало координат прямую линию и не зависит от динамических и кинематических характеристик движения (рис. 6). Большое содержание парафинов, смол и асфальтенов в перекачиваемых нефтях, в особенности при температуре перекачки близкой к температуре застывания, изменяет характер кривой течения и переводит транспортируемую нефть в разряд неньютоновских жидкостей. Если из НДС удалить смолы и асфальтены, то вязкость и температура застывания оставшейся части резко снижаются.

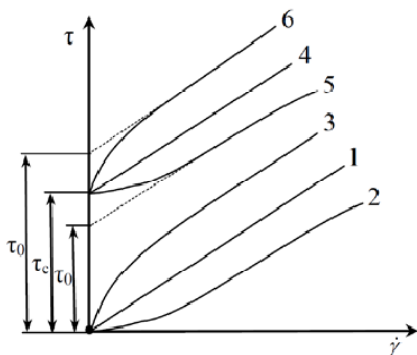


Рис.6. Реологические кривые течения жидкостей: 1-ньютоновская, 2-дилатантная, 3-псевдопластичная, 4-6- неньютоновская с пределом текучести

Важно отметить, что в настоящее время не существует точной аппроксимации кривых течения, позволяющих их использование для нефтей разных месторождений. Однако, довольно часто реальные установившиеся кривые течения вполне удовлетворительно описываются уравнением Бингама:

$$\tau(\gamma) = \tau_{\gamma} + \eta_{\text{в}}(\gamma) \quad (9)$$

где τ_{γ} – предел текучести,
 $\eta_{\text{в}}$ – пластическая («бингамовская») вязкость.

Уравнение ньютоновской жидкости вполне пригодно для области высоких температур, когда нефть представляет собой однородную вязкую жидкость. Для более низких температур уравнение Бингама, как правило, вполне достаточно для сравнения между собой различных нефтей и гидродинамических расчетов течения нефти по трубопроводам.

Структурированные системы

Как общее правило принимается, что в нефти в определенном диапазоне температур возникает структура, характеризуемая ее прочностью, мерой которой является предел текучести. Предел

текучести обнаруживается даже в легких нефтях, однако для его обнаружения рекомендуется использовать реометр с достаточно большим зазором между неподвижной и вращающейся поверхностями, поскольку размер кристаллов может составлять десятки микрон и даже превышать 100 мкм.

Основными параметрами, определяющими процесс структурирования в НДС являются такие факторы как состав нефти и соотношение в ней высокомолекулярных компонентов, снижение давления и температуры, шероховатость стенок металлических труб, скорость движения флюида, а также наличие механических примесей, которые могут играть роль дополнительных центров кристаллизации.

Структурообразование в НДС может осуществляться в пластовых условиях или образовываться в технологических процессах добычи, транспортировки и переработки нефти. Одним из осложняющих факторов при работе с НДС является образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), которое приводит к снижению нефтеотдачи за счет закупоривания пор пласта и снижению его фильтрационных характеристик, уменьшению проходного сечения НКТ (насосно-компрессорных труб), а следовательно к снижению количества добываемой нефти; при транспортировке нефти АСПО приводит к забивке трубопроводов и резервуаров, а при переработке – к отложениям на теплопередающих поверхностях и на катализаторах, что таким образом повышает расход электроэнергии и степень износа оборудования.

Псевдопластическое течение. Тиксотропия и дилатантность

Псевдопластическое поведение (рис. 6) является нелинейным и характеризуется отсутствием пропорциональности между напряжением и деформацией сдвига – при напряжениях сдвига, меньших предела текучести, деформация не происходит. При достижении напряжения выше предела текучести деформация происходит с определенной скоростью, для осуществления которой

уже не требуется дальнейшего повышения напряжения. Механизм псевдопластического течения заключается в совокупности актов разрыва и восстановления контактов между дисперсными частицами после преодоления предельного напряжения сдвига исследуемой системы.

Жидкости, для которых напряжение сдвига и эффективная вязкость уменьшаются при постоянной скорости вращения ротационного вискозиметра в течение некоторого времени, называются тиксотропными. Как правило, тиксотропией обладают структурированные системы, энергия взаимодействия частиц в которых в состоянии покоя значительно превышает энергию броуновского движения. При механическом воздействии такие структуры легко разрушаются.

Несмотря на значительное количество исследований тиксотропных свойств НДС, единой методики для ее количественной оценки пока не существует. Обычно ее оценивают как площадь «петли гистерезиса», полученной в результате динамических испытаний образца при заданной температуре при плавном увеличении скорости сдвига до некоторого значения с последующим плавным уменьшением до нуля. Чем больше площадь, заключенная между полученными кривыми, тем в большей степени исследуемая НДС обладает тиксотропией. Причем при повышении температуры тиксотропные свойства НДС значительно снижаются (рис. 7). Площадь гистерезисной кривой характеризует эффективность структурообразования в материале и влияние на него температуры или деформирования.

Дилатантные жидкости (рис. 6) характеризуются возрастанием вязкости при увеличении скорости деформации сдвига. Механизм взаимодействия: плотно расположенные частички перемешаны с жидкостью, заполняющей пространство между ними. При низких скоростях сдвига слоёв материала друг относительно друга жидкость действует как смазка, и дилатантный материал способен легко перетекать. При высоких скоростях жидкость не успевает заполнять свободные пространства, образующиеся между

движущимися частичками, и поэтому трение между частичками сильно возрастает, что приводит к увеличению вязкости.

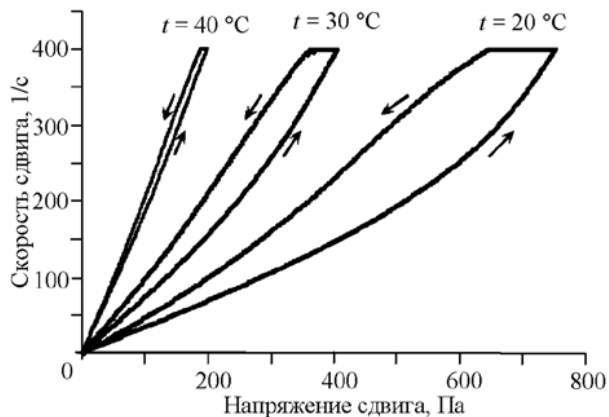


Рис. 7. Петля гистерезиса тяжелой нефти при различных температурах

Для снижения вязкости тяжелой нефти важным приемом является ее разбавление с легкой нефтью. Таким образом можно варьировать не только вязкость и предел текучести смеси в широких пределах, но и значительно снизить и зачастую полностью устранить тиксотропию.

Термодинамические аспекты течения НДС

Проведение экспериментальных исследований реологических свойств НДС позволяет определить термодинамические характеристики вязкого течения, которые в свою очередь дают возможность судить о межмолекулярном взаимодействии компонентов, входящих в состав системы. При исследовании структурно-механических свойств НДС приложенное напряжение сдвига может вызвать разрушение структуры и переориентацию макромолекул, составляющих НДС, что сопровождается изменением их конформаций. Эти процессы

должны по-разному сказываться на величинах энтальпии (прочность структуры) и энтропии (степень упорядоченности) активации вязкого течения.

Как правило, термодинамические характеристики вязкого течения НДС определяются на основании уравнений Аррениуса, Френкеля и теории Эйринга (10):

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{E_a/RT} \quad (10)$$

где η - динамическая вязкость, Па·с;

η_0 - предэкспонента динамической вязкости, Па·с;

E_a - энергия активации вязкого течения, Дж/моль.

R - универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/моль·К;

T - температура, К.

Энергия активации вязкого течения равна работе, которую необходимо затратить для перемещения частиц жидкости. Она связана с энергией межмолекулярного взаимодействия и, как правило, определяется как угол наклона кривой на графике зависимости логарифма динамической вязкости от обратной температуры (рис.8).

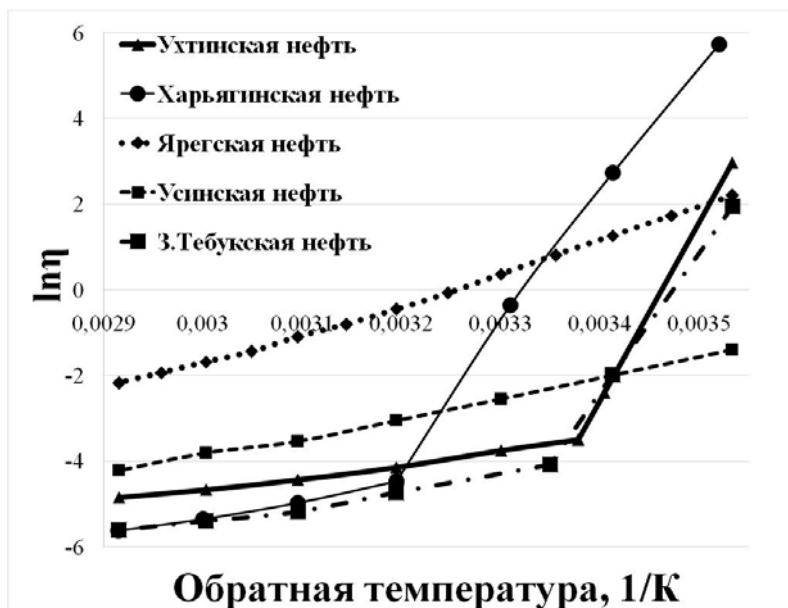


Рис. 9. Температурная зависимость вязкости в координатах уравнения Аррениуса

Вопросы для текущего контроля и зачета (экзамена)

1. Типы течения.
2. Различия ньютоновского и неньютоновского типа течения.
3. Что такое тиксотропия?
4. Чем обусловлено структурообразование в НДС?
5. Что такое АСПО?
6. Что происходит с тиксотропией при повышении температуры?
7. Как определяется энергия активации вязкого течения?

VII. Эмульсии и ПАВы

Эмульсии. Реологические свойства обратных водонефтяных эмульсий

Вязкость нефти является важным параметром скважинной продукции, который влияет на эффективность добычи, сбора и транспортировки нефти. Изучение реологических свойств образующихся эмульсий является обязательным условием при проектировании систем сбора и транспорта продукции.

Водонефтяные эмульсии прямые (масло/вода) и обратные (вода/масло) образуются при добыче, промышленной подготовке, а также при приготовлении нефтепродуктов типа водно-топливных эмульсий, смазочно-охлаждающих жидкостей. Разделение водонефтяных эмульсий составляет суть процессов обезвоживания и электрообессоливания на промыслах и в электрообессоливающих установках ЭЛОУ.

Помимо природных нефтяных эмульгаторов на структурно-механические свойства водонефтяных эмульсий влияют количество и минерализация пластовых вод, извлекаемых вместе с нефтью. 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.

По концентрации дисперсной фазы эмульсии бывают разбавленные (до неск. %), концентрированные (до 70 %) и высококонцентрированные (свыше 70 %).

На устойчивость водонефтяных эмульсий большое влияние оказывает степень раздробленности капель водной фазы. Небольшое количество воды (10 %) наряду с высоким содержанием n-алканов и смолистоасфальтеновых компонентов приводит к формированию наиболее устойчивых эмульсий. Повышение содержания воды приводит к увеличению размеров капель в водонефтяных системах, тем самым, снижая энергию взаимодействия между частицами и, следовательно, стабильность системы.

С увеличением содержания воды в эмульсиях вязкость растёт, а размеры и форма частиц асфальтенов изменяются: повышение воды в эмульсии ведет к образованию частиц сложной формы и увеличению размеров асфальтенов.

Применение поверхностно-активных веществ для подавления аномалий вязкости пластовой нефти

Способность вещества при адсорбции на границе раздела фаз снижать поверхностное натяжение в зависимости от его концентрации в объеме называется поверхностной или межфазной активностью. Признаком поверхностной активности молекул является их дифильность, т.е. наличие у них полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) частей.

Различают ПАВ синтетического и природного происхождения.

Синтетические ПАВ входят в состав различных химических реагентов.

К природным ПАВ относят нефтяные кислоты, фенолы, смолы, асфальтены. Природные ПАВ являются стабилизаторами водно-нефтяных эмульсий. Они способствуют образованию структурно-механического барьера на поверхности глобул воды и препятствуют их коалесценции (слиянию), предшествующей разделению эмульсии на макрофазы. Механизм действия деэмульгаторов (специально синтезированных веществ, применяющихся для деэмульсации водно-нефтяных эмульсий) заключается в вытеснении за счет более высокой поверхностной активности с поверхности глобул воды молекул природных ПАВ и разрушении структурно-механического барьера.

Вопросы для текущего контроля и зачета (экзамена)

1. Что такое эмульсия?
2. Какие существуют виды эмульсий?
3. Как влияет водная фаза на вязкость и устойчивость водонефтяных эмульсий?

4. Что такое ПАВ?
5. Виды ПАВ и их применение.
6. Механизм действия деэмульгаторов.

VIII. Задачи по реологии и методам измерения структурно-механических свойств

Определение типа жидкости

Для определения типа течения, как правило, используется зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига. В таблицах 5 и 6 приведены значения напряжения сдвига и скорости сдвига парафиновой и тяжелой нефти при различных температурах. Свойства исследуемых нефтей приведены в таблице 7.

Задание: по данным таблиц 5 и 6 построить кривые течения и вязкостнообразцов нефтей и по полученным графикам определить тип жидкости парафиновой и нафтено-ароматической нефтей при различных температурах. Сделать вывод о происходящих структурных формированиях при понижении температуры и как они зависят от типа нефти.

Методика расчета:

Для построения кривой вязкости необходимо получить значение вязкости по формуле:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (11)$$

где: τ – напряжение сдвига, Па; η – эффективная вязкость, Па·с; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, рад/с.

Кривая течения – соотношение напряжения сдвига от скорости сдвига (рис.9).

Кривая вязкости – соотношение вязкости от скорости сдвига (рис. 10).

По исходным данным строят кривые течения и вязкости, а также зависимость логарифма напряжения сдвига от логарифма скорости сдвига. Анализируя полученные графики, определим тип

течения нефти при каждой из исследуемых температур и выявим температуру, при которой тип течения изменяется.

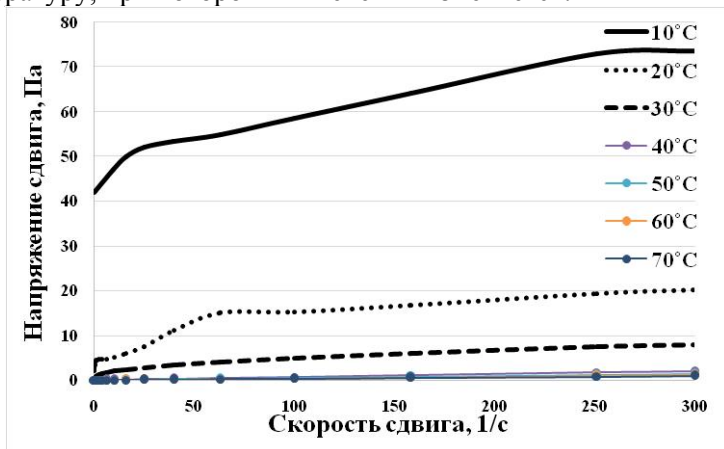


Рис. 10. Кривые течения парафинистой нефти при температуре от 10 до 70°C

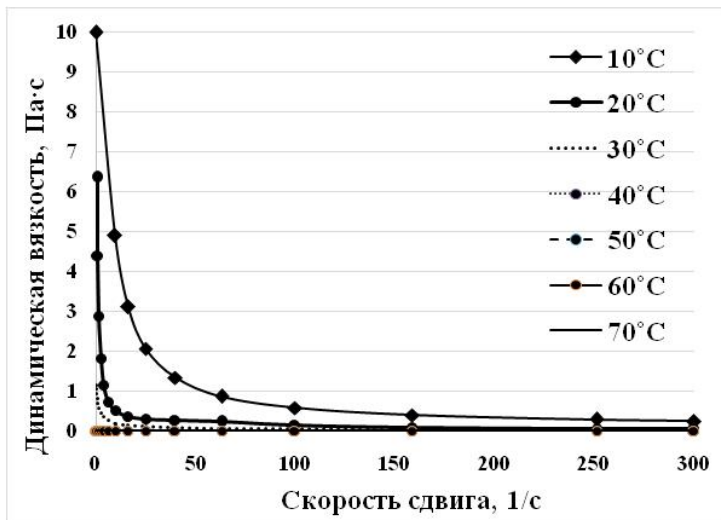


Рис. 11. Кривые вязкостипарафинистой нефти при температуре от 10 до 70°C

Таблица 5.

Напряжение и скорость сдвига парафиновой нефти при различных температурах

10 °С		30 °С		50 °С		70 °С	
τ , Па	γ' , рад/с	τ , Па	γ' , рад/с	τ , Па	γ' , рад/с	τ , Па	γ' , рад/с
60,3		0,115	0,1	0,0008	0,1	0,000637	0,1
42,0	0,15	0,181	0,158	0,0006	0,1585	0,000578	0,1585
47,0	9,57	0,267	0,251	0,0013	0,2512	0,000981	0,2512
50,0	16,1	0,378	0,398	0,0019	0,3981	0,001378	0,3981
52,0	25,0	0,517	0,631	0,0031	0,631	0,001996	0,631
53,3	39,7	0,696	1	0,0045	1	0,002791	1
54,8	63,0	0,911	1,585	0,0071	1,585	0,004281	1,585
58,5	99,9	1,168	2,512	0,0109	2,512	0,006817	2,512
64,0	158,5	1,414	3,981	0,0173	3,981	0,01071	3,981
72,9	251,2	1,686	6,31	0,0269	6,31	0,01686	6,31
73,6	300,0	1,986	10	0,0423	10	0,02663	10
		2,336	15,85	0,0667	15,85	0,04223	15,85
		2,759	25,12	0,1053	25,12	0,06769	25,12
		3,295	39,81	0,1672	39,81	0,1089	39,81
		3,992	63,1	0,2678	63,1	0,1764	63,1
		4,91	100	0,4314	100	0,2886	100
		6,007	158,5	0,7008	158,5	0,4749	158,5
		7,515	251,2	1,148	251,2	0,79	251,2

Таблица 6.

Напряжение и скорость сдвига нефтено-ароматической нефти при различных температурах

10 °С		30 °С		50 °С		70 °С	
τ , Па	γ' , рад/с	τ , Па	γ' , рад/с	τ , Па	γ' , рад/с	τ , Па	γ' , рад/с
0,024	0,1	0,00791	0,1	0,002777	0,1	0,001382	0,1
0,039	0,1585	0,01248	0,1585	0,004614	0,1585	0,002353	0,1585
0,062	0,2512	0,01968	0,2512	0,007483	0,2512	0,003968	0,2512
0,098	0,3981	0,03064	0,3981	0,01205	0,3981	0,006352	0,3981

Продолжение таблицы 6.

10 °С		30 °С		50 °С		70 °С	
τ , Па	γ' , рад/с	τ , Па	γ' , рад/с	τ , Па	γ' , рад/с	τ , Па	γ' , рад/с
0,158	0,631	0,04834	0,631	0,01909	0,631	0,01016	0,631
0,250	1	0,07592	1	0,02998	1	0,0161	1
0,398	1,585	0,1202	1,585	0,04779	1,585	0,02544	1,585
0,634	2,512	0,1897	2,512	0,0755	2,512	0,04039	2,512
1,007	3,981	0,3002	3,981	0,1198	3,981	0,06384	3,981
1,599	6,31	0,4749	6,31	0,1899	6,31	0,1014	6,31
2,536	10	0,7514	10	0,3014	10	0,161	10
4,022	15,85	1,189	15,85	0,4788	15,85	0,2557	15,85
6,371	25,12	1,881	25,12	0,7598	25,12	0,4064	25,12
10,09	39,81	2,975	39,81	1,205	39,81	0,6462	39,81
15,97	63,1	4,706	63,1	1,911	63,1	1,027	63,1
25,25	100	7,445	100	3,03	100	1,634	100
39,93	158,5	11,79	158,5	4,812	158,5	2,607	158,5
63,19	251,2	18,69	251,2	7,672	251,2	4,192	251,2
75,45	300	22,32	300	9,201	300	5,049	300

Таблица 7.

Физико-химические свойства исследуемых нефтей

Параметр	Ярегская нефть	Харьгинская нефть
Плотность, кг/м ³ при 20°С	939,8	824
Молекулярная масса	433	370
Начало кипения, °С	220	47
Выход, мл	31	61
К фактор	10,59	11,53
Тип углеводородов	Нафтено-ароматический	Нафтено-парафиновый
Температура застывания, °С	-18	18
Содержание серы, мас. %	1,23	0,26
Содержание фракций, мас. %		
НК-140	-	9,98
140-180	-	6,92
180-210	-	5,43

Продолжение таблицы 7.

Параметр	Ярегская нефть	Харьягинская нефть
210-340	27,88	29,95
< 340	70,74	46,50
Насыщенные соединения, мас. %	16	50
Твердые парафины, мас. %	0,5	23
Ароматические соединения, мас. %	35	25
Смолы, мас. %	32	19
Асфальтены, мас. %	17	6

Предельное напряжение сдвига

Различают динамическое τ_0 и статическое τ_c напряжения сдвига и, как правило, динамическое напряжение сдвига больше статического (рисунок 1), что обусловлено физико-химическими свойствами НДС, а также особенностями их структурообразования и составом. Как правило, причиной возникновения предела текучести является изменение микроструктуры дисперсной системы под действием силовой нагрузки.

Задание: по данным таблиц 5 и 6 построить зависимость статического τ_s и динамического τ_d предельного напряжения сдвига от температуры и по полученным графикам сделать вывод о происходящих структурных формированиях при понижении температуры и как они зависят от типа нефти. За значение предельного напряжения сдвига принимаем значение напряжения сдвига, соответствующего минимальной скорости сдвига.

Тиксотропия

Жидкости, для которых напряжение сдвига и эффективная вязкость уменьшаются при постоянной скорости вращения ротационного вискозиметра в течение некоторого времени, называются тиксотропными. Как правило, тиксотропией обладают структурированные системы, энергия взаимодействия частиц в которых в состоянии покоя значительно превышает энергию броуновского движения. При механическом воздействии такие структуры легко разрушаются.

Несмотря на значительное количество исследований тиксотропных свойств НДС, единой методики для ее количественной оценки пока не существует. Обычно ее оценивают как площадь «петли гистерезиса», полученной в результате динамических испытаниях образца при заданной температуре при плавном увеличении скорости сдвига до некоторого значения с последующим плавным уменьшением до нуля. Чем больше площадь, заключенная между полученными кривыми, тем в большей степени исследуемая НДС обладает тиксотропией. Причем при повышении температуры тиксотропные свойства НДС значительно снижаются.

Динамические эксперименты по изучению тиксотропных свойств нефтей были проведены по следующей методике. Скорость сдвига в процессе динамических испытаний плавно увеличивалась до значения 300 с^{-1} в течение 300 секунд (прямой ход на графиках зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, соответствующий пусковым режимам работы трубопровода – постепенное разрушение структуры исследуемой НДС при увеличении скорости сдвига), затем она выдерживалась постоянной при достигнутом значении в течение 300 секунд (ожидание полного разрушения внутренней структуры нефти), а далее скорость сдвига плавно уменьшалась до нуля за 300 секунд (обратный ход на графиках – стационарный режим работы трубопровода – существование разрушенной структуры НДС).

Энергия тиксотропии определяется как площадь петли гистерезиса, отнесенная к объему образца (45 мл) и измеряется в Дж/м^3 .

Задание: по данным электронных таблиц построить зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в прямом и обратном ходе измерений для различных нефтей. С помощью линий тренда полинома третьей степени описать ход кривых. Определить площадь петли гистерезиса как разность интегралов кривых прямого и обратного хода (рисунок 9, 10). Определить энергию тиксотропии по полученным значениям петли гистерезиса. Сделать вывод о структурных различиях нефтей разной природы.

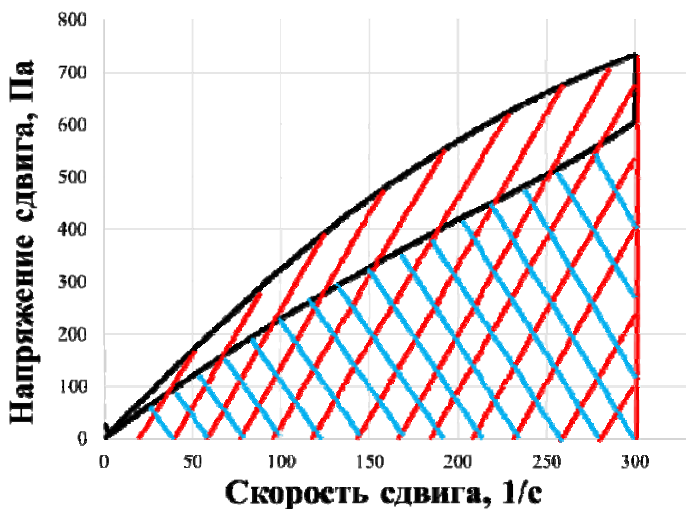


Рис. 12. Метод расчета площади петли гистерезиса образца нефти

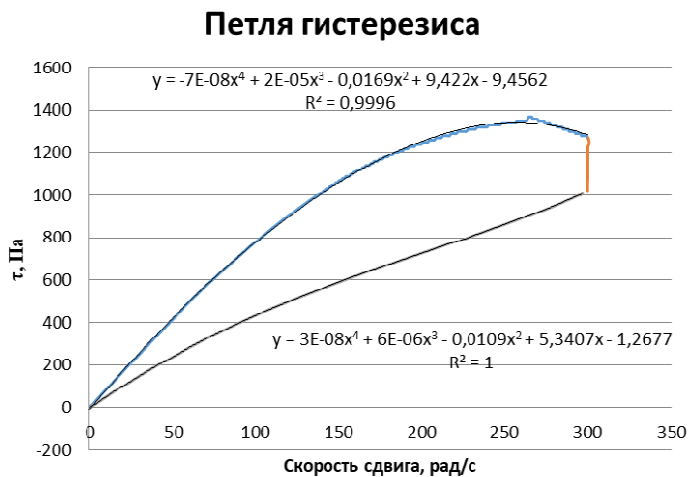


Рис. 13. Петли гистерезиса образца нефти при 10 °С

Оценка квазитермодинамических характеристик активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем

В связи с различными трудностями, обусловленными структурообразованием в НДС при их добыче, транспортировке и переработке, актуальным становится изучение факторов, влияющих на течение нефтяных компонентов и их смесей, которые важны не только для создания научных основ добычи, транспортировки и переработки НДС, но и может дать ценную информацию о природе и скоростях перераспределения конформаций макромолекул, а также о их взаимном расположении, то есть о структуре НДС.

Для оценки структурных превращений и межмолекулярного взаимодействия в дисперсных системах чаще пользуются свободной энергией, энтальпией и энтропией активации вязкого течения. При исследовании структурно-механических свойств НДС приложенное напряжение сдвига может вызвать разрушение структуры и переориентацию макромолекул, составляющих НДС, что сопровождается изменением их конформаций. Эти процессы должны по-разному сказываться на величинах энтальпии (прочность структуры) и энтропии (степень упорядоченности) активации вязкого течения.

Данные термодинамических характеристик вязкого течения НДС находятся на основании уравнений Аррениуса, Френкеля и теории Эйринга.

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{E_a/RT} \quad (10)$$

где η - динамическая вязкость, Па·с;

η_0 – предэкспонента динамической вязкости, Па·с;

E_a – энергия активации вязкого течения, Дж/моль.

R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/моль·К;

T – температура, К.

Энергия активации вязкого течения равна работе, которую необходимо затратить для перемещения частиц жидкости. Она

связана с энергией межмолекулярного взаимодействия и, как правило, определяется как угол наклона кривой на графике зависимости логарифма динамической вязкости от обратной температуры в соответствии с логарифмическим видом уравнения (12):

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Свободная энергия активации вязкого течения имеет вид:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (13)$$

где ΔS^\ddagger – энтропия активации вязкого течения, Дж/моль·К.

Энтропию можно определить как:

$$\Delta S^\ddagger = (\ln \sigma_0 - \ln \eta_0) R \quad (14)$$

где $\sigma_0 = T(6,6 - 2,25 \cdot \lg M) \cdot 10^{-8}$ – вязкость вещества в состоянии газа, Па·с; M – средняя молекулярная масса вещества.

Энтальпия активации выражается как:

$$\Delta H^\ddagger = E_a + RT \quad (15)$$

Для многих процессов энергия активации значительно больше RT ($E_a \approx 50-200$ кДж/моль, при 298 К $RT = 2,5$ кДж/моль), поэтому величиной RT в практических расчетах пренебрегают и заменяют энтальпию энергией активации, определенной из уравнения Аррениуса.

На основании значений энтропии активации вязкого течения можно оценить отношение числа состояний активированного комплекса W^\ddagger к числу состояний до активации W по уравнению:

$$\exp(\Delta S^\ddagger/R) = W^\ddagger/W \quad (16)$$

Проведение экспериментальных исследований реологических свойств НДС позволяет определить термодинамические характеристики вязкого течения, которые в свою очередь дают возможность судить о межмолекулярном взаимодействии компонентов, входящих в состав системы.

Задание: определить вязкость нефти по формуле (11). Построить график зависимости логарифма вязкости от обратной температуры при 2 с^{-1} , 50 с^{-1} и 150 с^{-1} (рис. 11, 12). Определить энергию активации вязкого течения как тангенс наклона прямой на рисунке 11, умноженный на R (газовая постоянная) при различных скоростях сдвига. Для харьягинской нефти энергия активации вычисляется на участках кристаллизационной и жидкой структур. Вычислить термодинамические параметры активации вязкого течения (рис. 13, 14, таблица 8) . Сделать выводы об изменении структуры НДС в зависимости от температуры, скорости сдвига и природы нефти.

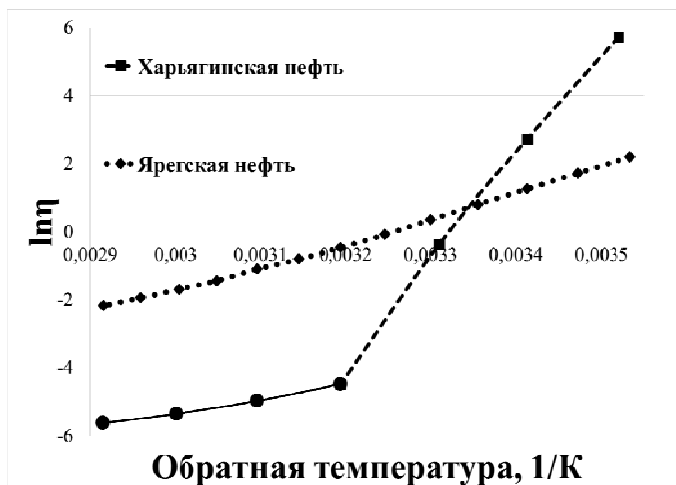


Рис. 14. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры при $0,15 \text{ с}^{-1}$

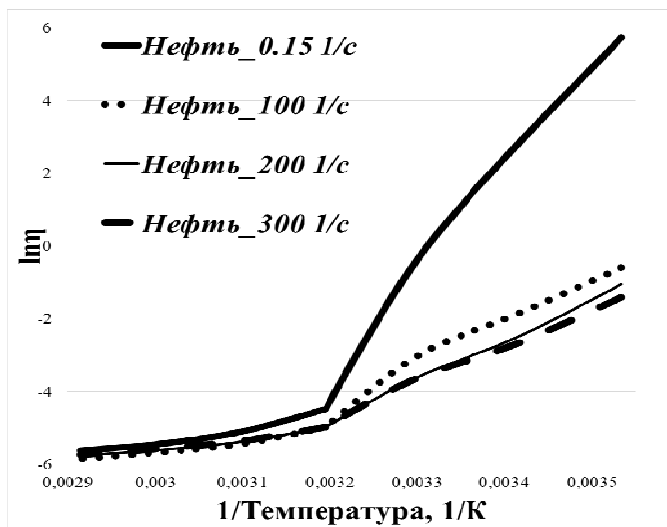


Рис. 15. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры при 0,15, 100, 200 и 300 с⁻¹

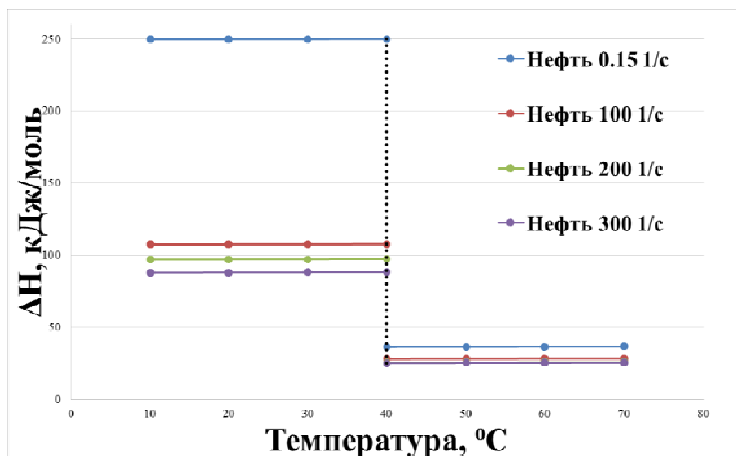


Рис. 16. Зависимость изменения энthalпии активации вязкого течения парафинистой нефти от температуры при 0,15, 100, 200 и 300 с⁻¹

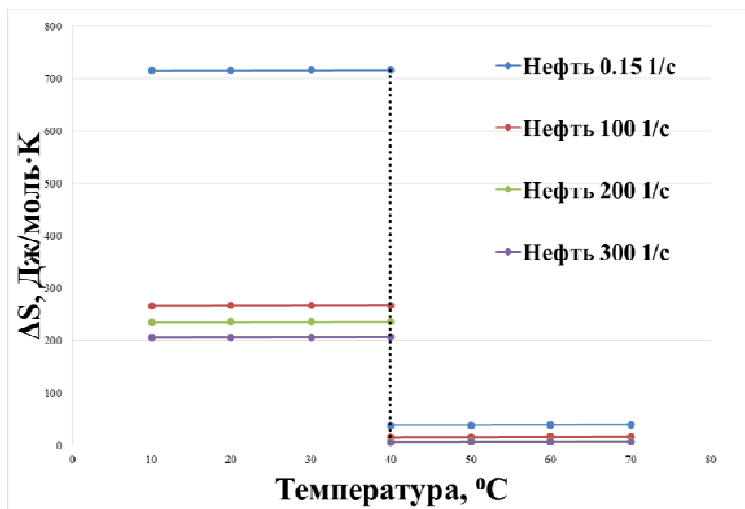


Рис. 17. зависимость изменения энтропии активации вязкого течения парафинистой нефти от температуры при 0,15, 100, 200 и 300 с⁻¹

Таблица 8.
Термодинамические характеристики активации вязкого течения парафинистой и нафтено-ароматической нефти при повышении скорости сдвига

НДС	T _L , °С	0,15 с ⁻¹		100 с ⁻¹	
		До T _L	После T _L	До T _L	После T _L
Энергия активации вязкого течения, кДж/моль					
Нафтено-аромат.	-	37,8		36,9	
Парафин.	23	352,9	24,3	129,7	23,4
Энтальпия активации вязкого течения, кДж/моль					
Нафтено-аромат.	-	40,4		39,5	
Парафин.	23	355,3	26,9	132,1	26,0
Энтропия активации вязкого течения, Дж/моль·К					
Нафтено-аромат.	-	37,1		34,2	
Парафин.	23	1113,0	3,1	358,1	2,9

Продолжение таблицы 8.

Отношение числа активированных комплексов в НДС к числу состояний до активации					
Нафтено-аромат.	-	86,9		61,3	
Парафин.	23	$1,5 \cdot 10^{58}$	1,5	$5,2 \cdot 10^{18}$	1,4

Библиографический список:

1. Ибрагимов Н.Г., Крупин С.В. Коллоидно-химические основы возникновения и удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений при разработке нефтяных месторождений: учебное пособие – Казань: КГТУ, 2008. – 133 с.

<https://e.lanbook.com/book/13278>

2. Терзиян Т.В. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2012 – 108 с.

<https://e.lanbook.com/book/98442>

3. Крупин С.В., Трофимова Ф.А. Коллоидно-химические основы создания глинистых суспензий для нефтепромыслового дела: монография – Казань: КГТУ, 2010 – 411 с.

<https://e.lanbook.com/book/13279>

4. Дерягин Б. В. Адгезия - Москва, Ленинград: Издательство Академии Наук СССР, 1949. – 257 с.

<http://books.e-heritage.ru/book/10079864>

Базы данных, электронно-библиотечные системы, информационно-справочные и поисковые системы:

1. Европейская цифровая библиотека Europeana: <http://www.europeana.eu/portal>

2. КонсультантПлюс: справочно - поисковая система [Электронный ресурс]. - www.consultant.ru/.

3. Мировая цифровая библиотека: <http://wdl.org/ru>

4. Научная электронная библиотека «Scopus» <https://www.scopus.com>

5. Научная электронная библиотека ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>

6. Научная электронная библиотека «eLIBRARY»: <https://elibrary.ru/>

7. Поисковые системы Yandex, Rambler, Yahoo и др.

8. Система ГАРАНТ: электронный периодический справочник [Электронный ресурс] www.garant.ru/.

9. Термические константы веществ. Электронная база данных,

<http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>

10. Электронно-библиотечная система издательского центра «Лань»

11. Электронная библиотека Российской Государственной Библиотеки (РГБ).

12. Электронная библиотека учебников: <http://studentam.net>

13. Электронно-библиотечная система «ЭБС ЮРАЙТ» www.biblio-online.ru.

14. Электронная библиотечная система «Национальный цифровой ресурс «Руконт»». <http://rucont.ru/>

15. Электронно-библиотечная система <http://www.sciteclibrary>.

Содержание

I. Нефть как коллоидная система и ее групповые компоненты (углеводороды и неуглеводородные соединения).....	3
II. Структурообразование в НДС	19
III. Поверхностные взаимодействия в НДС – системах с развитой поверхностью.....	21
IV. Устойчивость НДС.....	25
V. Предмет исследования физико-химической механики НДС.....	28
VI. Ньютоновская и неньютоновская вязкости нефти и нефтепродуктов	31
VII. Эмульсии и ПАВы	38
VIII. Задачи по реологии и методам измерения структурно-механических свойств.....	40
IX. Библиографический список	53

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов магистратуры направления 21.04.01*

Сост.: *Н.К. Кондрашева, А.А. Бойцова*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
химических технологий и обработки энергоносителей

Ответственный за выпуск *Н.К. Кондрашева*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 03.09.2019. Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 3,2. Усл.кр.-отт. 3,2. Уч.-изд.л. 2,9. Тираж 50 экз. Заказ 733. С 250.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2