

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGIES

Научная статья
УДК [665.6:544.77]:544.177
<https://doi.org/10.24143/1812-9498-2023-2-23-33>
EDN EBBFIT

Особенности межмолекулярного взаимодействия в нефтяных дисперсных системах

Надежда Анатольевна Пивоварова

*Астраханский государственный технический университет,
Астрахань, Россия, nadpivov@live.ru*

Аннотация. Нефть, газоконденсаты, нефтепродукты составляют сложную коллоидно-дисперсную систему, которая при изменении внешних условий зачастую демонстрирует аномальное изменение свойств. Смешение нефтепродуктов может сопровождаться нелинейным поведением, сопровождаемым синергетическим и антагонистическим эффектами. Представления о нефти и о нефтепродуктах как о нефтяных дисперсных системах, особенности межмолекулярного взаимодействия во многом проясняют их поведение, изменение свойств, химизм и механизм реакций, протекающих в них. Нефтяные системы являются полидисперсными, где компоненты могут сосуществовать в разных агрегатных состояниях, а размеры дисперсной фазы изменяться в широком интервале. Они состоят из многообразных соединений, отличающихся по свойствам, строению, формам и размерам молекул. В силу многообразия компонентов, слагающих нефтяные дисперсные системы, межмолекулярные взаимодействия определяют такую особенность поведения нефтяных систем, как явление самоорганизации и структурирования, проявляющиеся при изменении внешних воздействий и чувствительные к ним. Для них характерно отсутствие зарядовых и минимум зарядово-поляризационных взаимодействий молекул, а межмолекулярные взаимодействия во многом определяются присутствием парамагнитных молекул. Некомпенсированный из-за стерических затруднений спин высокомолекулярных соединений, гомолитическая диссоциация, наличие соединений микроэлементов обеспечивают парамагнетизм нефтяных дисперсных систем. Это приводит к образованию устойчивых ассоциативных комбинаций и формированию сложных структурных единиц, способных к перераспределению компонентов и слоев между фазами под влиянием внешних воздействий. Всесторонний анализ и единство рассмотрения физических и химических взаимодействий компонентов нефтяных систем, приводящих к изменению их строения, открывает принципиально новые возможности для интенсификации процессов в практике добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья и применения нефтепродуктов, а также позволяет прогнозировать поведение нефтяных систем в процессах, в которых они участвуют.

Ключевые слова: межмолекулярные взаимодействия, нефтяная дисперсная система, обменные взаимодействия, парамагнетизм, гомолитическая диссоциация

Для цитирования: Пивоварова Н. А. Особенности межмолекулярного взаимодействия в нефтяных дисперсных системах // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. 2023. № 2. С. 23–33. <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2023-2-23-33>. EDN EBBFIT.

Original article

Characteristics of molecular interaction in oil dispersed systems

Nadezhda A. Pivovarova

*Astrakhan State Technical University,
Astrakhan, Russia, nadpivov@live.ru*

Abstract. Oil, gas condensates, oil products present a complex colloidal-dispersed system which often demonstrates the abnormally changing properties when external conditions change. Mixing the petroleum products can be accompanied by a non-linear behavior accompanied by synergistic and antagonistic effects. Understanding of the oil and oil products as oil dispersed systems, the specific features of intermolecular interaction largely clarify their behavior, changes in properties, chemistry and mechanism of reactions occurring in them. Petroleum systems are polydisperse, in which the components can coexist in different aggregate states, and the size of the dispersed phase can vary over a wide range. They consist of diverse compounds that differ in properties, structure, shapes and sizes of molecules. Due to the variety of components that make up oil disperse systems the intermolecular interactions determine such a feature of the behavior of oil systems as the phenomenon of self-organization and structuring, which manifest themselves when external influences change and are sensitive to them. They are characterized by the absence of charge and a minimum of charge-polarization interactions of molecules, and intermolecular interactions are largely determined by the presence of paramagnetic molecules. The uncompensated spin of macromolecular compounds due to the steric obstacles, a homolytic dissociation, and the presence of microelement compounds ensure the paramagnetism of petroleum dispersed systems. This leads to developing the stable associative combinations and the formation of complex structural units capable of redistributing components and layers between phases under the influence of external effects. Comprehensive analysis and unanimity of views on the physical and chemical interactions of the components of oil systems leading to a change in their structure, open up fundamentally new opportunities for intensifying processes in the practice of production, transportation and processing of hydrocarbon raw materials and the use of petroleum products, and also allow predicting the behavior of oil systems in processes which they are participating.

Keywords: intermolecular interactions, oil dispersed system, exchange interactions, paramagnetism, homolytic dissociation

For citation: Pivovarova N. A. Characteristics of molecular interaction in oil dispersed systems. *Oil and gas technologies and environmental safety*. 2023;2:23-33. (In Russ.) <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2023-2-23-33>. EDN EBBFIT.

Введение

Главенствующими тенденциями развития нефтеперерабатывающей отрасли как в России, так и в мире являются углубление переработки углеводородного сырья и ужесточение требований к экологическим показателям нефтепродуктов, а также к технологиям их производства. Согласно «Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года» планируется повысить этот показатель до 90 %, а выход светлых нефтепродуктов – до 74 %, а также увеличить производство сырья для нефтехимии [1]. В то же время качество добываемой нефти постоянно ухудшается вследствие увеличения содержания сернистых соединений, тяжелых металлов, эмульгированной воды, асфальтосмолистых веществ, повышения плотности и вязкости, в связи с чем возникают проблемы при добыче, транспортировке и переработке углеводородного сырья. Эти проблемы необходимо решать путем комплексной модернизации и развития передовых отечественных технологий для добычи, транспортировки и переработки нефти. В свою очередь, для развития отрасли, создания передовых технологий необходимы современные знания о природе межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в нефти, теоретическая база, позволяющая понимать, объяснять и прогнозировать процессы и явления, происходящие в новых реалиях сырьевой базы нефтепереработки.

В процессах переработки нефти, как первичных, на основе физических преобразований, так и вторичных, приводящих к изменению химического состава перерабатываемого сырья, происходит изменение фазового состояния углеводородного сырья, его компонентов, получаемых нефтепро-

дуктов. В этом заключается суть переработки нефти и производства нефтепродуктов заданного качества. Формирование новых фаз в технологических процессах до недавнего времени рассматривали как следствие образования макрофаз в молекулярно-дисперсных системах. Однако нелинейное поведение смесей нефтепродуктов, сопровождаемое синергетическими и антагонистическими эффектами, неаддитивные эффекты в процессах переработки углеводородного сырья указывают на более сложную коллоидно-дисперсную природу нефтяных дисперсных систем (НДС).

Изучение начальных стадий фазообразования компонентов нефтяных систем при физических превращениях или химических взаимодействиях открывает новые возможности и позволяет получить ранее неизвестные эффекты. Понимание особенностей поведения НДС и принципов регулируемых фазовых переходов обуславливает применение инструментов для интенсификации процессов нефтепереработки, повышения их эффективности за счет оптимизации технологических параметров, повышения качества производимых товарных нефтепродуктов [2–5].

Существенные изменения происходят в формировании представлений о природе и механизме ММВ благодаря новым аналитическим достижениям, расширению возможностей квантовой химии. Обнаружение парамагнитных молекул (содержащих неспаренные электроны) обуславливает многие особенности поведения, строения и свойств НДС [6]. Однако до сих пор при рассмотрении механизмов превращений нефти и нефтепродуктов основное внимание обращают на зарядовую гипотезу строения вещества, игнорируя квантовохими-

ческие аспекты. Более того, часто путают радикал с ионом, а причины физических и химических явлений в большинстве случаев объясняют зарядовыми взаимодействиями. Иногда в объяснении изменений в нефтяных системах даже парафиновым углеводородам «назначают» положительный или отрицательный заряд, чтобы «подогнать» коллоидное строение НДС под кулоновские взаимодействия.

Целью настоящей работы является критический обзор основных существующих гипотез о ММВ в НДС и рассмотрение особенностей этих взаимодействий.

Первые представления о нефти как о коллоидно-химической системе были выдвинуты известным российским и советским ученым в области химии нефти Л. Г. Гурвичем еще в 1913 г. Другой выдающийся ученый, академик П. А. Ребиндер основал физико-химическую механику дисперсных систем. Ему принадлежит утверждение, что оптимальные процессы всегда должны быть комплексными, а оптимизация технологических процессов должна основываться на сочетании нескольких факторов: физико-химических, термических и механических факторов.

Основоположником научно-практической школы НДС является профессор З. И. Сюняев [2]. Базовые положения этой школы дополняет и развивает теория обменно-спиновых ММВ в НДС профессора Ф. Г. Унгера [3]. Дальнейшие исследования свойств и поведения нефтяных систем, развитие представлений, появление новых гипотез строения НДС и взаимодействий в них, появление новых методов анализа продолжают в работах Р. З. Сафиевой, Б. П. Туманяна, О. Ф. Глаголевой, В. М. Капустина, Е. А. Чернышевой, Р. З. Сафиева, Н. М. Лихтеровой, Р. А. Галимова, В. И. Лесина, Н. В. Юдиной и других ученых [4–11].

Теория НДС продолжает развиваться на основе разных научных подходов: аналитического, коллоидно-химического, модельного, хемоинформационного, системного анализа – петроинформатики. Наряду с этим растет арсенал новых инструментальных методов анализа НДС и определения начальных стадий фазообразования [12, 13].

Современные представления о силах межмолекулярных взаимодействий

Рассматривая углеводородное сырье и нефтепродукты как НДС можно многое понять в их поведении, изменении их свойств, химизме и механизме реакций, протекающих в них. На основании анализа их поведения возможно прогнозирование эффективности процессов по их переработке, методов интенсификации в процессах на всех этапах жизненного цикла углеводородного сырья: от до-

бычи, транспортировки до хранения, переработки и применения нефтепродуктов [4, 5, 12, 13].

Природные НДС чрезвычайно разнообразны по своему химическому составу и насчитывают от десятков (для легких нефтепродуктов) до тысяч (для тяжелых фракций и остатков) различных соединений. Кроме многочисленных органических соединений, НДС содержат гетероатомные молекулы, а также минеральные компоненты в разном агрегатном состоянии. Наиболее разнообразный дисперсный состав имеют сырые нефти и газоконденсаты, отработанные масла, некоторые продукты и отходы вторичной переработки нефти. Кроме углеводородной основы, в сырой нефти содержатся эмульгированная вода с растворенными солями, различного состава механические примеси, а также растворенные газы. Причем размеры глобул воды, пузырьков растворенных газов или частичек механических примесей могут достигать десятков и сотен микрометров, представляя собой дисперсную фазу. В то же время дисперсионная среда при дальнейшем рассмотрении также является неоднородной и состоит из дисперсных частиц, представленных асфальтенами, смолами, высокомолекулярными парафинами. Их размеры составляют от десятков до сотен нанометров, а дисперсионной средой выступают более легкие компоненты НДС. Таким образом, ввиду сложности состава НДС являются полидисперсными системами различных типов и природы, что усложняет выявление особенностей их поведения.

Силы ММВ проявляются как в газообразных, так и в конденсированных нефтяных системах – жидкостях и твердых телах. В конденсированных системах силы ММВ проявляются более интенсивно. От ММВ зависят многие структурные, адсорбционные, спектральные, термодинамические, теплофизические и другие свойства веществ.

В настоящее время не существует единой и достаточно четкой классификации сил ММВ. Их подразделяют на физические (ван-дер-ваальсовы), не приводящие к образованию новых связей в молекулах, и химические, приводящие к образованию направленных химических связей. Группируют силы ММВ на универсальные и специфические. В зависимости от расстояния между частицами различают взаимодействия ближнего и дальнего порядка [4].

На близких расстояниях (менее 0,3 нм) между двумя столкнувшимися молекулами проявляются *сильные взаимодействия*. При этом происходит орбитальное взаимоперемешивание зарядов и создание нового орбитального состояния в системе атомов и молекул. Энергия связи при сильных взаимодействиях составляет более $100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и относится к химической, т. е. они являются ре-

зультатом химических реакций и определяют технологию переработки во вторичных термодинамических процессах.

Средние взаимодействия между молекулами проявляются на расстояниях в диапазоне 0,3–0,7 нм. Их характеризует малая доля переноса плотности распределения заряда электрона между взаимодействующими молекулами. Энергия связи при этом колеблется в пределах 40–100 кДж·моль⁻¹.

На расстояниях свыше 0,7 нм существуют слабые взаимодействия между молекулами. Они варьируют пропорционально шестой-седьмой степени расстояния между молекулами, а энергия такой связи не превышает 40 кДж·моль⁻¹.

Для нативных НДС средние и слабые взаимодействия проявляются, как правило, во внутренней структуре, а также в продуктах переработки нефтяного сырья в условиях, когда химические взаимодействия исключены, например при определенных термобарических условиях, в отсутствие катализаторов химических реакций и т. п. По природе сил, обуславливающих слабые взаимодействия, они подразделяются на мультиплетные, поляризационные, электромагнитные, спиновые и магнитные силы.

Уравнение Унгера

В общем случае представляют энергию ММВ как потенциал $U(R)$ парного взаимодействия двух частиц (атомов, молекул) в зависимости от расстояния R между ними. Предусмотрены все возможные варианты типов сил, действующие между частицами (молекулами или атомами).

Оператор $U(R)$ потенциалов парных взаимодействий, предложенный Ф. Г. Унгером [3], задан в общем виде как совокупность выражений, каждое из которых зависит от расстояния между взаимодействующими частицами и от некоторых коэффициентов, которые необязательно являются константами и сложным образом зависят от ряда параметров:

$$U(R) = \pm ke^{-k_0 R} \pm k_1 R^{-1} \pm k_2 R^{-2} \pm k_3 R^{-3} \pm k_4 R^{-4} \pm k_5 R^{-5} - k_6 R^{-6},$$

где k – коэффициенты (необязательно константы; а если функции, то необязательно линейные); R – расстояние для оператора (радиус-вектор); e – основание натурального логарифма.

В уравнении каждый член отвечает за взаимодействия лишь одного типа, оператор есть сумма нетривиальных членов. Рассмотрим каждое слагаемое этого уравнения.

Первое слагаемое – это оператор обменного взаимодействия, возникающий между радикалами и (или) триплетными (или более высокой мультиплетности) парамагнитными молекулами. Этот вид

взаимодействий приводит к образованию ковалентной связи. Молекулы характеризуются полным насыщением заряда (компенсированным зарядом).

Второе слагаемое – оператор парного взаимодействия двух заряженных частиц, т. е. ионов. Отражает кулоновские взаимодействия. В молекуле электронные спины обычно полностью спарены. При диссоциации молекулы на ионы электроны остаются на своих орбиталях. Очевидно, что такие взаимодействия имеют место только в ионных жидкостях, а для углеводородов, которые являются диэлектриками, они не играют роли. Обратное пропорционально расстоянию между частицами.

Третье слагаемое – оператор взаимодействия заряда и зарядового диполя. Такие явления часто происходят в системах, где присутствуют соединения, обладающие значительным зарядовым дипольным моментом. В результате взаимодействия с ионами они способны к передаче зарядового взаимодействия и построению ассоциативных комбинаций, в том числе сферической формы. Поскольку внешние концы молекул в такой ассоциативной комбинации одноименно заряжены, они отталкиваются, что создает благоприятные условия для равномерного заполнения пространства вокруг центрального иона. Обратное пропорционально второй степени расстояния между частицами.

Четвертое слагаемое – оператор резонансного взаимодействия, т. е. взаимодействия радикала (парамагнитной молекулы) с диамагнитной молекулой. Это взаимодействие спин-содержащей и спин-поляризованной частиц. При этом свободный радикал (спин-содержащая частица) может организовывать ассоциативную комбинацию с определенным количеством спин-поляризованных молекул (диамагнитных) на основе обменных взаимодействий. Ассоциаты могут принимать сферическую форму, где в центре располагается спин-содержащая частица, а к ней обращены спин-поляризованные частицы с противоположным направлением спина. Другой конец «хвоста» этой частицы, направленный «наружу», отталкивается от соседних, имеющих такое же направление спина. Выстраивается структура типа «ежа». Возникающие при этом агрегативные комбинации могут быть связаны достаточно прочно. Обменные взаимодействия могут передаваться по объему жидкости по аналогии с зарядовыми взаимодействиями. Обратное пропорционально третьей степени расстояния между частицами.

Пятое слагаемое отражает зарядовый характер дипольных, квадрупольных и прочих мультипольных моментов. Обратное пропорционально четвертой степени расстояния между частицами. Называется мультипольным членом.

Шестое слагаемое характеризует спиновой характер дипольных, квадрупольных и прочих мульт-

типольных моментов. Обрато пропорционально пятой степени расстояния между частицами. Также называется мультипольным членом.

Седьмое слагаемое описывает только ван-дер-ваальсовое притяжение частиц, поэтому оно с отрицательным знаком, характеризует дальнедействующие силы. Эти силы представлены разными взаимодействиями: ориентационными, дисперсионными и индукционными. Все они обратно пропорциональны шестой степени расстояния между взаимодействующими частицами.

Анализируя уравнение, можно заключить, что первый, четвертый и шестой члены соответствуют взаимодействиям свободных радикалов и диамагнитных молекул. А второй, третий и пятый – зарядовые взаимодействия [3].

Видно, что наибольший вклад в суммарный потенциал парного взаимодействия двух свободных радикалов вносит энергия ковалентной связи. Это энергия связи в молекулах, диссоциации связи $R_1 - R_2$ наибольшая. В алканах, например, она достигает 440 кДж/моль, для радикалов, содержащих гетероатомы N, O и S, она составляет около 190–430 кДж/моль.

Следующий член по своему вкладу в сумму взаимодействий – это резонансные взаимодействия радикала с диамагнитной молекулой, определяющие их притяжение или отталкивание. Например, для асфальтенового ассоциата это могут быть силы между ядром и ближайшими слоями. В нефтяных системах могут действовать также мультиполь-мультипольные взаимодействия диамагнитных молекул. Эти молекулы находятся в последних слоях сольватной оболочки и, соответственно, наиболее удалены от ядра.

Следует отметить также в НДС наличие донорно-акцепторных взаимодействий в виде водородной связи. Сильные водородные связи (60–200 кДж/моль), присущие воде и водным растворам, не характерны для компонентов нефтяных систем. К образованию средних водородных связей (4–6 кДж/моль) склонны гетероатомы и ареновые фрагменты. А слабые Н-связи (0,5–4,0 кДж/моль) образуют практически все углеводороды нефти. Вклад водородных связей в потенциальную энергию взаимодействия неполярных и полярных соединений может достигать 99 %. Энергия водородной связи включает три составляющие: электростатическую энергию притяжения, преобладающую на больших расстояниях, энергию поляризации (ориентационное и индукционное взаимодействие) и переноса заряда, проявляющуюся при уменьшении расстояния и способствующую притяжению молекул, и энергию отталкивания. Тепловое воздействие способствует раз-

рушению водородных мостиков с энергией связи до 40 кДж/моль [3].

Гипотезы о природе сил межмолекулярного взаимодействия

В силу многообразия компонентов, слагающих НДС, ММВ определяют такую особенность поведения НДС, как явление самоорганизации и структурирования, проявляющиеся при изменении внешних воздействий и чувствительные к ним. При пониженных температурах этот процесс приводит к образованию упорядоченной кристаллической структуры. При повышенных температурах вследствие дезорганизующего воздействия теплового движения устанавливается лишь частичное равновесие сосуществующих в системе молекулярных или надмолекулярных группировок конечных размеров, имеющих сходную ориентацию.

Дисперсное строение нефтяных систем обуславливает их аномальное поведение. Возникновение немонокотной зависимости текучести нефтяных смесей при добавлении более вязкого компонента (асфальтенов) установлено Н. П. Суховило [14]. Зафиксированные минимумы текучести нефтяной смеси отождествляли с образованием более стабильных простых агрегатов молекул асфальтенов, которые сменялись максимумами при дальнейшем нарастании количества асфальтенов. Аналогичная неаддитивная зависимость выхода легких фракций обнаружена И. В. Пискуновым с коллегами [15] при перегонке смесей углеводородного сырья разного компонентного и химического состава. Наличие ММВ между компонентами смесей парафинонафтеновых и тяжелых ароматических углеводородов объясняется неподчинением правилу аддитивности таких их свойств, как диэлектрическая проницаемость и экстинкция.

Природа сил ММВ в НДС рассматривается в многочисленных работах, которые можно разделить на две группы. К одной принадлежат работы, в которых развиваются представления о зарядовых взаимодействиях, а к другой – об обменных взаимодействиях.

Так, например, Н. Б. Урьев [16] объясняет строение НДС с позиций классической коллоидной химии посредством построения двойного электрического слоя. Взаимодействие компонентов осуществляется на основе зарядового механизма, внешние воздействия приводят к разрушению структуры не на первичные частицы, а на агрегаты из них. Процесс агрегатирования асфальтенов и осаждение их из нефти при разбавлении системы исследовали А. И. Викторов и Н. А. Смирнова [17]. Механизм взаимодействия растворителя и смолисто-асфальтеновых веществ основан на представ-

лении о смолах как о полярных веществах, адсорбирующихся на асфальтеновом ядре из нефтегазового флюида в соответствии с классическими воззрениями коллоидной химии.

В работе [18] в результате проведенных исследований дисперсной фазы нефтяной системы сделаны следующие заключения о структуре коллоидных частиц: дисперсная фаза представлена ассоциированным комплексом из смол и асфальтенов, находящихся в определенном соотношении, соответствующем минимальной величине свободной энергии частиц. Причем асфальтены, смолы и даже масла рассматриваются как полярные вещества. Указывается, что при растворении смол и асфальтенов в бензоле образуются периодические коллоиды, структура которых определяется мольным отношением комплексообразователей и периодически меняется с изменением этого соотношения.

В работе [19] рассматриваются изменения, происходящие в нефтях с позиций зарядового механизма. Исследователи полагают, что в нефтях присутствуют полярные молекулы, включая даже парафиновые. Они к тому же могут изменять заряды под внешним воздействием, например, магнитного поля. При этом магнитное поле меняет вращение электронов и орбитальный момент. Все это вызывает нарушения в процессе агломерации кристаллов, а следовательно, в их реологических и морфологических свойствах.

В последние годы завоевывают признание представления о взаимодействиях в НДС, основанные на силах притяжения – отталкивания нейтрально заряженных частиц – свободных радикалов и диамагнитных молекул, т. е. основанные на обменных взаимодействиях. Школой Ф. Г. Унгерера [3] проведены многочисленные исследования, доказывающие, что НДС являются гомолитами, т. е. молекулы не образуются как зарядовые диполи и не распадаются на ионы. Поэтому природой ММВ в НДС может быть только обменное взаимодействие на основании притяжения/отталкивания электронов с неспаренными спинами в органических молекулах. С радикалами могут взаимодействовать также нейтральные (диамагнитные) молекулы с компенсированными спинами, природа которых обуславливает возможность их перехода из синглетного в триплетное состояние. Такие диамагнитные молекулы называются спин-поляризованными.

Известно, что обменные взаимодействия являются следствием принципа Паули, который никак не связан с электростатическими и электродинамическими законами, откуда следует, что обменные взаимодействия не могут являться частью

электростатического взаимодействия электронов. Значение диэлектрической проницаемости нефтяных систем, близкое к бензолу, а также эксперименты с использованием углеродной радиоактивной метки демонстрируют, что нефтяные системы, в том числе асфальтены и смолы, содержат минимальное количество полярных молекул.

Гомолитическая диссоциация и парамагнетизм нефтяных систем

Благодаря работам Ф. Г. Унгерера и его школы также было выявлено значение процесса гомолитической диссоциации в ковалентных жидкостях, к которым относятся нефтяные системы, как процесса образования радикалов под влиянием различных внешних воздействий и его решающего вклада в общую энергию ММВ. Гомолитическая диссоциация имеет место, когда молекула переходит в возбужденное состояние или претерпевает разрыв слабой связи с образованием радикальной пары, т. е. молекула становится триплетной или распадается на радикалы. Молекулы, содержащие неспаренные электроны, являются парамагнетиками. В результате гомолитической диссоциации парамагнетизм нефтяных систем возрастает. Гомолитическая диссоциация может быть обратимой, т. е. при определенных условиях радикалы рекомбинируют. На рис. 1 количество парамагнитных центров (ПМЦ) системы возрастает из смеси парафинистого мазута и полугудрона 1, полученных из астраханского газоконденсата, к высокоароматизированному гудрону (ГВА) из западно-сибирской нефти 9. Следствием гомолитической диссоциации является также увеличение парамагнетизма после воздействия постоянным магнитным полем на поток нефтяного остатка (магнитная обработка). На примере гудрона ГВА отметим, что количество ПМЦ, т. е. гомолитическая диссоциация, резко возрастает при магнитной обработке на небольших скоростях потока (кривые 9, 10 и 11) [20].

Парамагнетизм нефтяных систем усиливается в присутствии металлорганических соединений, таких как ванадилпорфириновые комплексы. Согласно [4], в нефтях разного происхождения обнаружено более 60 элементов, около 30 из них – металлы. Среди отдельных металлов, содержание в нефтях которых превышает 10^{-5} %, доминируют ванадий (10^{-5} – 10^{-2}), никель (10^{-4} – 10^{-3}), железо (10^{-4} – 10^{-3}), цинк (10^{-5} – 10^{-3}), ртуть (10^{-5}), натрий, калий, кальций, магний (10^{-3} – 10^{-4}) и т. д. Суммарное содержание металлов в нефтях колеблется от 0,01 до 0,04 % масс., а в смолисто-асфальтеновых веществах может достигать десятых долей процента.

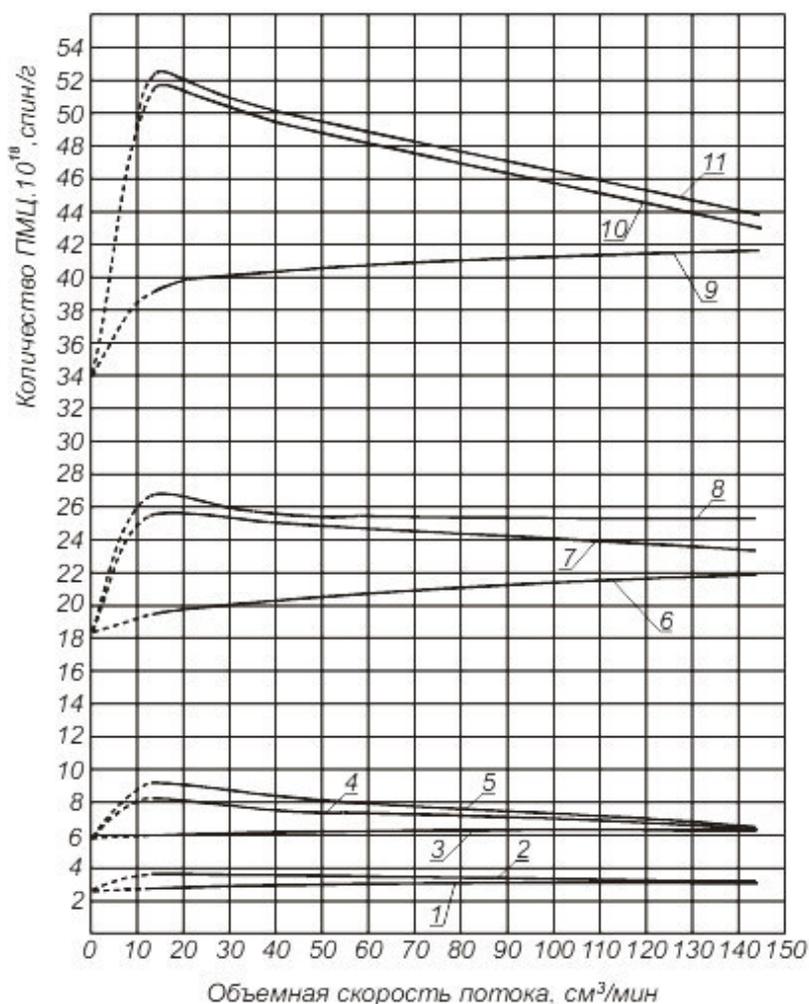


Рис. 1. Изменение количества парамагнитных центров нефтяных остатков разного происхождения после воздействия постоянного магнитного поля: 1 – смесь мазута и полугудрона без магнитной обработки (БМО); 2 – смесь мазута и полугудрона с магнитной обработкой при двукратном пересечении магнитного поля (СМО-2); 3 – полугудрон (БМО); 4 – полугудрон с магнитной обработкой при однократном пересечении магнитного поля (СМО-1); 5 – полугудрон (СМО-2); 6 – смесь мазута и гудрона ГВА (БМО); 7 – смесь мазута и гудрона ГВА (СМО-1); 8 – смесь мазута и гудрона ГВА (СМО-2); 9 – гудрон ГВА (БМО); 10 – гудрон ГВА (СМО-1); 11 – гудрон ГВА (СМО-2)

Fig. 1. Change in the number of paramagnetic centers of oil residues of different origins after a constant magnetic field exposure: 1 - mixture of fuel oil and half-tar without magnetic treatment (BMO); 2 - mixture of fuel oil and half-tar with magnetic treatment at a double intersection of the magnetic field (SMO-2); 3 - half-tar (BMO); 4 - half-tar with magnetic treatment at a single crossing of the magnetic field (SMO-1); 5 - half-tar (SMO-2); 6 - mixture of fuel oil and GVA tar (gas condensate to highly aromatic tar) (BMO); 7 - mixture of fuel oil and GVA tar (SMO-1); 8 - mixture of fuel oil and GVA tar (SMO-2); 9 - GVA tar (BMO); 10 - GVA tar (SMO-1); 11 - GVA tar (SMO-2)

В обзоре С. Н. Хаджиева [21], посвященном изучению распределения микроэлементов в нефтях и нефтепродуктах, приводятся данные о содержании металлов, в частности в нефтях самых разных месторождений как в России, так и в мире в целом. Данные подтверждают, что содержание микроэле-

ментов изменяется в широких пределах и может составлять весьма значительное количество. Для примера в таблице приведено распределение металлов в одной из западно-сибирских нефтей (Шаимский район), многие соединения которых обладают парамагнитными характеристиками.

Распределение металлов в западно-сибирской нефти Шаимского района

Distribution of metals in the West Siberian oil of the Shaim region

Микроэлемент	Содержание, г/т	Микроэлемент	Содержание, г/т
Fe	5,03–52,2	Cr	5,3–32,7
Al	0,15–1,84	Cu	0,001–2,06
Mn	0,02–0,64	Mo	0,0–0,169
Mg	0,39–13,85	Zn	0,18–1,7
Ti	0,013–3,56	Ga	0,005–0,154
V	0,18–11,7	As	0,097–0,84
Ni	0,41–17,06	Sr	0,05–0,65

Наиболее распространенный тип металлосодержащих соединений нефти относится к полилигандным комплексам, где в качестве лиганда могут быть любые молекулы из широкой гаммы гетероорганических соединений. Характер взаимодействия в комплексе имеет донорно-акцепторный характер (роль донора электронов выполняет гетероатом, имеющий неспаренную пару электронов, а акцептором электронов является ион металла). Прочность комплексов определяется природой гетероатома и металла. Типичными примерами нативных нефтяных полилигандных комплексов являются порфирины с ванадием или никелем в качестве координационного центра.

Исследователи [22] обнаружили в нефти и в асфальтосмолопарафиновых отложениях, отобранных из скважин, магнитные наночастицы, которые представляют собой коллоидные частицы оксидов железа. Предполагается, что они являются центрами формирования фрактальных агрегатов с компонентами нефти.

Межмолекулярные взаимодействия в НДС приводят к определенной организации компонентов системы так же, как и в классических коллоидах. Принципиальная разница заключается в природе взаимодействий ММВ, но результат – образование упорядоченных структур – является схожим для обоих типов дисперсных систем.

Модели построения и передачи взаимодействия у зарядовых и спиновых систем

Уравнение Унгра описывает все виды взаимодействий между частицами, из которых выше были рассмотрены взаимодействия незаряженных, нейтральных частиц, составляющих нефтяные системы. В теории классических коллоидов между частицами действуют силы зарядовой природы, а модели ассоциативных комбинаций (мицеллы, везикулы, торы) построены с кратными зарядовы-

ми слоями, возникающими при взаимодействии диполей. Тем не менее в отсутствии заряженных частиц в НДС можно провести, как предлагает Ф. Г. Унгер, аналогию при построении модели ассоциатов гомолитов. Так, зарядовый дипольный момент у электролитов аналогичен «спиновому дипольному моменту» у гомолитов. Свободный радикал играет роль заряженной частицы. Вокруг него формируется слой частиц, имеющих спиновой момент. Образуется структура типа «ежа», которая в свою очередь покрывается слоем спин-поляризованных частиц, причем антипараллельные спиновые плотности направлены в противоположные стороны (рис. 2).

Передача взаимодействия осуществляется у спиновой системы аналогично зарядовой. Тем не менее эта весьма упрощенная модель дает представление о строении нефтяных систем. Устойчивость ассоциативной комбинации поддерживается устойчивостью направления каждого спина во всех парамагнитных молекулах, а также спин-поляризованных. Наиболее парамагнитные молекулы формируют ядро, взаимодействующее с другими парамагнитными и спин-поляризованными молекулами. Потенциал обменного взаимодействия молекул уменьшается по мере снижения их парамагнетизма и удаления от ядра. Таким образом образуется надмолекулярное образование, состоящее из ядра и его окружающих слоев, которое З. И. Сюняев назвал сложной структурной единицей (ССЕ).

В отсутствие внешнего ориентирующего фактора система хаотична. Элементарные микрообласти – локальные образования и надмолекулярные структуры – находятся в беспорядочном расположении, и их инфраструктура в целом не ориентирована и подобна поликристаллическому образцу, состоящему из множества хаотически расположенных анизотропных участков.

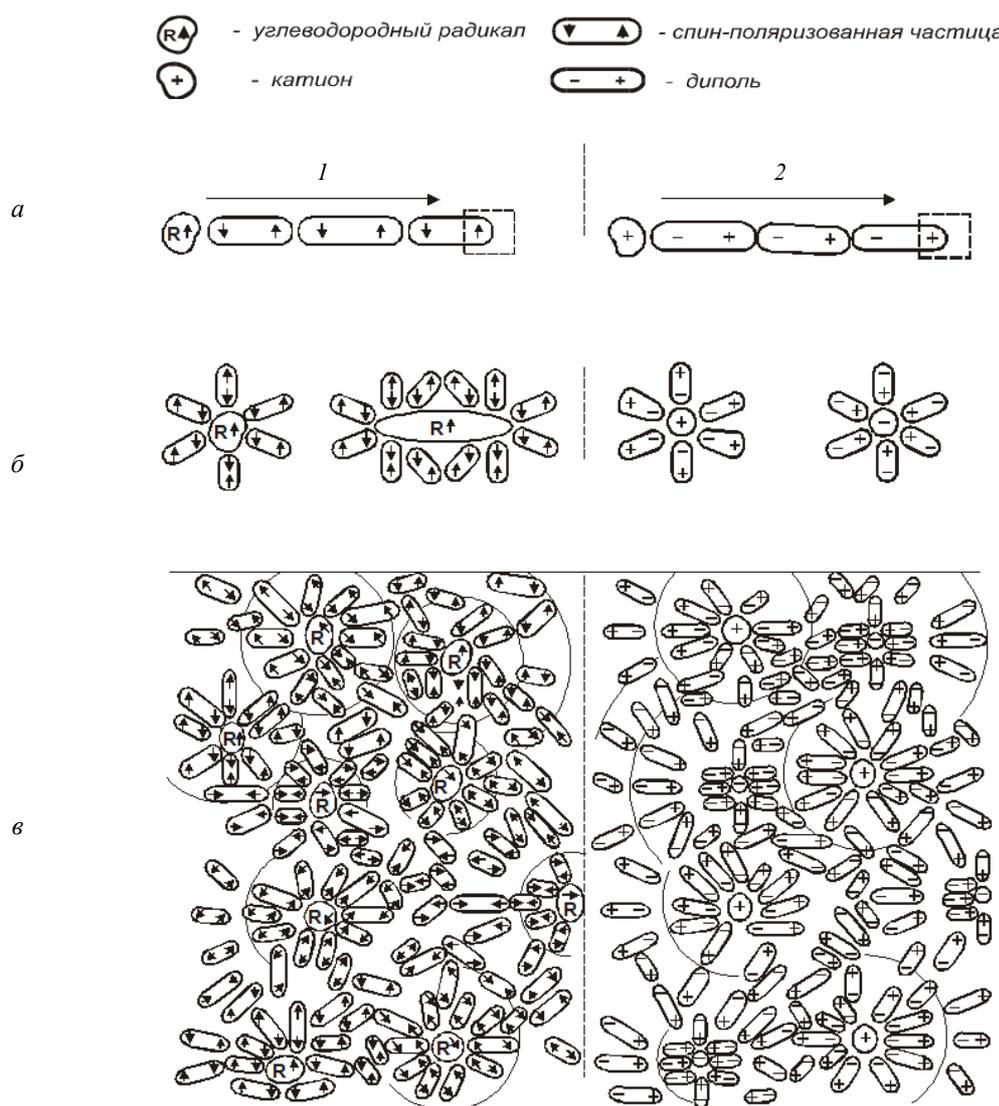


Рис. 2. Спиновая (1) и зарядовая (2) модели взаимодействий молекулярных систем:
 а – передача взаимодействия; б – ассоциативная комбинация; в – фрагменты молекулярных систем

Fig. 2. Spin (1) and charge (2) models of interactions of molecular systems:
 а - transfer of interaction; б - associative combination; в - fragments of molecular systems

Под воздействием определенных внешних факторов система становится ориентированной более однородно. Степень упорядоченности структурных элементов системы является их важной характеристикой. При этом может изменяться соотношение компонентов ССЕ – условного ядра и аморфного переходного слоя локальной флокулы, плотность упаковки молекулярных фрагментов в этих областях, их прочность. Внешним ориентирующим фактором может стать изменение температуры НДС, механические и электромагнитные воздействия переменными и постоянными полями, смешение или компаундирование. Внешние воздей-

ствия могут быть как ориентирующими, так и дезориентирующими факторами.

Заключение

На основании проведенного критического обзора основных существующих гипотез о ММВ в нефтяных дисперсных системах выявлены характерные особенности поведения и свойств НДС, определяющие нелинейное поведение смесей нефтепродуктов, сопровождаемое синергетическими и антагонистическими эффектами, и неаддитивные эффекты в процессах переработки углеводородного сырья:

1. Полидисперсность НДС, возможность существования дисперсных систем разных типов и природы.
2. Многообразие компонентов, входящих в НДС, разнообразие свойств, строения, форм и размеров молекул углеводородов и гетероатомных соединений.
3. Отсутствие зарядовых и минимум зарядово-поляризационных взаимодействий молекул в НДС.
4. Присутствие молекул с радикалами, т. е. с некомпенсированным спином (парамагнетизм НДС).
5. Склонность высокомолекулярных компонентов НДС к процессам гомолитической диссоциации с образованием радикалов.
6. Наличие соединений микроэлементов, обладающих парамагнитными свойствами.
7. Образование устойчивых ассоциативных комбинаций на основе обменных взаимодействий, обусловленных спиновыми и спин-поляризованными свойствами молекул.
8. Формирование ССЕ, перераспределение компонентов и слоев ССЕ между фазами под влиянием внешних воздействий.

Список источников

1. Об утверждении Энергетической стратегии России на период до 2035 года: Распоряжение Правительства РФ от 09.06.2020 № 1523-р. URL: <https://sudact.ru/law/gasporiazhenie-pravitelstva-rf-ot-09062020-n-1523-r/> (дата обращения: 19.02.2023).
2. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
3. Унгер Ф. Г. Фундаментальные и прикладные результаты исследования нефтяных дисперсных систем. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2011. 264 с.
4. Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.
5. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Тума Групп; Техника, 2000. 336 с.
6. Глаголева О. Ф., Рогачев С. П. Закономерности нелинейного изменения свойств нефтяных систем // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 4. С. 10–13.
7. Чернышева Е. А., Пискунов И. В., Капустин В. М. Повышение эффективности процесса перегонки нефти на НПЗ путем предварительного оптимального смешения сырья // Нефтехимия. 2020. Т. 20. № 1. С. 3–19.
8. Лихтерова Н. М., Анисимов Д. И., Журавлева В. Д. Механизм термолитиза компонентов топлив для реактивных двигателей // Мир нефтепродуктов. 2020. № 4. С. 40–44.
9. Галимов Р. А. Влияние внешних воздействий на размеры частиц нефтяных дисперсных систем // Вестн. технолог. ун-та. 2015. Т. 18. № 4. С. 120–124.
10. Лесин В. И. Особенности релаксации вязкости неньютоновской нефти после воздействия градиентами скорости и магнитными полями // Нефтепромышленное дело. 2008. № 1. С. 43–46.
11. Юдина Н. В., Неброгина Н. А., Прозорова И. В. Состав смолисто-асфальтеновых компонентов межфазных слоев водонефтяных эмульсий // Петролеомика. 2021. Т. 1. С. 49–56.
12. Сафиева Р. З. Контроль начальных стадий фазообразования в нефтяных дисперсных системах // Химия и технология топлив и масел. 2020. № 2. С. 52–56.
13. Сафиева Р. З., Мишин В. Д. Системный анализ развития представлений о нефтяных системах: от химии к петроинформатике // Нефтехимия. 2021. Т. 1. № 1. С. 2–18.
14. Суховило Н. П., Ткачев С. М. Энергия взаимодействия в надмолекулярных образованиях асфальтеновых веществ // Тр. Белорус. гос. технолог. ун-та. Химия технология органических веществ и биотехнология. 2013. № 4. С. 8–12.
15. Глаголева О. Ф., Капустин В. М., Пискунов И. В., Усманов М. Р. Регулирование агрегативной устойчивости сырьевых смесей и товарных нефтепродуктов // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 577–585.
16. Урьев Н. Б. Физико-химические основы интенсификации технологических процессов в дисперсных системах. М.: Знание, 1980. 64 с.
17. Викторов А. И., Смирнова Н. А. Термодинамическая модель агрегирования асфальтенов и их осаждения их нефти // Журн. приклад. химии. 1998. Т. 71. Вып. 4. С. 685–691.
18. Апостолов С. А. Структура коллоидных частиц нефтяных смол и асфальтенов // Нефтехимия. 1988. Т. 28. № 3. С. 416–420.
19. Arand D., Kulkarni Kishor S. Want Magnetic Field Conditioning: An Energy Efficient Method for Crude Oil Transportation // International Journal of science, spirituality, business and technology. 2013. V. 2. N. 1. P. 36–39.
20. Пивоварова Н. А. Природа влияния постоянного магнитного поля на нефтяные дисперсные системы // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 10. С. 20–26.
21. Хаджиев С. Н., Шпирт М. Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.
22. Лесин В. И., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б. Магнитные наночастицы в нефти // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 114–117.

References

1. *Ob utverzhenii Energeticheskoi strategii Rossii na period do 2035 goda* [On the approval of the Energy Strategy of Russia for the period up to 2035]. Rasporiazhenie Pravitel'stva RF ot 09.06.2020 № 1523-r. Available at: <https://sudact.ru/law/rasporiazhenie-pravitelstva-rf-ot-09062020-n-1523-r/> (accessed: 19.02.2023).
2. Siuniaev Z. I., Safieva R. Z., Siuniaev R. Z. *Neftianye dispersnye sistemy* [Oil disperse systems]. Moscow, Khimiia Publ., 1990. 226 p.
3. Unger F. G. *Fundamental'nye i prikladnye rezul'taty issledovaniia nef'tianykh dispersnykh sistem* [Fundamental and applied results of studying oil dispersed systems]. Ufa, Izd-vo GUP INKhP RB, 2011. 264 p.

4. Safieva R. Z. *Fizikokhimiia nefiti* [Physical chemistry of oil]. Moscow, Khimiia Publ., 1998. 448 p.
5. Tumanian B. P. *Nauchnye i prikladnye aspekty teorii neftiannykh dispersnykh sistem* [Scientific and applied aspects of theory of petroleum dispersed systems]. Moscow, Tuma Grupp; Tekhnika Publ., 2000. 336 p.
6. Glagoleva O. F., Rogachev S. P. Zakonomernosti nelineinogo izmeneniia svoistv neftiannykh sistem [Patterns of non-linear changes in properties of oil systems]. *Neftepererabotka i neftekhimiia*, 2009, no. 4, pp. 10-13.
7. Chernysheva E. A., Piskunov I. V., Kapustin V. M. Povyshenie effektivnosti protessa peregonki nefiti na NPZ putem predvaritel'nogo optimal'nogo smesheniia syr'ia [Improving efficiency of oil distillation process at refineries by preliminary optimal mixing of raw materials]. *Neftekhimiia*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 3-19.
8. Likhterova N. M., Anisimov D. I., Zhuravleva V. D. Mekhanizm termoliza komponentov topliv dlia reaktivnykh dvigatelei [Mechanism of thermolysis of fuel components for jet engines]. *Mir nefteproduktov*, 2020, no. 4, pp. 40-44.
9. Galimov R. A. Vliianie vneshnikh vozdeistvii na razmery chastits neftiannykh dispersnykh sistem [Influence of external influences on size of particles in oil dispersed systems]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 4, pp. 120-124.
10. Lesin V. I. Osobennosti relaksatsii viazkosti nen'iutonovskoi nefiti posle vozdeistviia gradientami skorosti i magnitnymi poliami [Peculiarities of non-Newtonian oil viscosity relaxation after exposure to velocity gradients and magnetic fields]. *Neftepromyslovoe delo*, 2008, no. 1, pp. 43-46.
11. Iudina N. V., Nebrogina N. A., Prozorova I. V. Sostav smolisto-asfal'tenovykh komponentov mezhfaznykh sloev vodoneftiannykh emul'sii [Composition of resin-asphaltene components of interfacial layers of water-oil emulsions]. *Petroleomika*, 2021, vol. 1, pp. 49-56.
12. Safieva R. Z. Kontrol' nachal'nykh stadii fazoobrazovaniia v neftiannykh dispersnykh sistemakh [Control of initial stages of phase formation in oil dispersed systems]. *Khimiia i tekhnologiia topliv i masel*, 2020, no. 2, pp. 52-56.
13. Safieva R. Z., Mishin V. D. Sistemnyi analiz razvitiia predstavlenii o neftiannykh sistemakh: ot khimii k petroinformatike [System analysis of development of ideas about oil systems: from chemistry to petroinformatics]. *Neftekhimiia*, 2021, vol. 1, no. 1, pp. 2-18.
14. Sukhovilo N. P., Tkachev S. M. Energiia vzaimodeistviia v nadmolekuliarnykh obrazovaniakh asfal'tenovykh veshchestv [Interaction energy in supramolecular formations of asphaltene substances]. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriia: Khimiia tekhnologiia organicheskikh veshchestv i biotekhnologiia*, 2013, no. 4, pp. 8-12.
15. Glagoleva O. F., Kapustin V. M., Piskunov I. V., Usmanov M. R. Regulirovanie agregativnoi ustoiichivosti syr'evykh smesei i tovarnykh nefteproduktov [Regulation of aggregative stability of raw mixes and commercial oil products]. *Neftekhimiia*, 2020, vol. 60, no. 5, pp. 577-585.
16. Ur'ev N. B. *Fiziko-khimicheskie osnovy intensifikatsii tekhnologicheskikh protsessov v dispersnykh sistemakh* [Physical and chemical bases of intensification of technological processes in dispersed systems]. Moscow, Znaniye Publ., 1980. 64 p.
17. Viktorov A. I., Smirnova N. A. Termodinamicheskaia model' agregirovaniia asfal'tenov i ikh osazhdeniia ikh nefiti [Thermodynamic model of asphaltene aggregation and their precipitation from oil]. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1998, vol. 71, iss. 4, pp. 685-691.
18. Apostolov S. A. Struktura kolloidnykh chastits neftiannykh smol i asfal'tenov [Structure of colloidal particles of petroleum resins and asphaltenes]. *Neftekhimiia*, 1988, vol. 28, no. 3, pp. 416-420.
19. Arand D., Kulkarni Kishor S. Want Magnetic Field Conditioning: An Energy Efficient Method for Crude Oil Transportation. *International Journal of science, spirituality, business and technology*, 2013, vol. 2, no. 1, pp. 36-39.
20. Pivovarova N. A. Priroda vliianiia postoiannogo magnitnogo polia na neftianye dispersnye sistemy [Nature of influence of constant magnetic field on oil disperse systems]. *Neftepererabotka i neftekhimiia*, 2004, no. 10, pp. 20-26.
21. Khadzhiev S. N., Shpirt M. Ia. *Mikroelementy v neftiakh i produktakh ikh pererabotki* [Microelements in oils and products of their processing]. Moscow, Nauka Publ., 2012. 222 p.
22. Lesin V. I., Koksharov Iu. A., Khomutov G. B. Magnitnye nanochastitsy v nefiti [Magnetic nanoparticles in oil]. *Neftekhimiia*, 2010, vol. 50, no. 2, pp. 114-117.

Статья поступила в редакцию 10.03.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 03.05.2023
The article was submitted 10.03.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 03.05.2023

Информация об авторе / Information about the author

Надежда Анатольевна Пивоварова — доктор технических наук, профессор; заведующий кафедрой химической технологии переработки нефти и газа; Астраханский государственный технический университет; nadpivov@live.ru

Nadezhda A. Pivovarova — Doctor of Technical Sciences, Professor; Head of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas; Astrakhan State Technical University; nadpivov@live.ru

