

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Ковалева Ирина Владимировна
**Межмолекулярные взаимодействия и фазовые
переходы в нефтяных и концентрированных
мицеллярных дисперсных системах**

Специальность 1.4.4 Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
доцент, профессор Семихина Л.П.

Тюмень-2026

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
1. АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ	12
1.1 Физико-химические свойства растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ)	12
1.1.1 Классификация ПАВ по структурным и функциональным признакам ...	12
1.1.2 Мицеллообразование в растворах ПАВ и строение мицелл	14
1.1.3 Фазовый переход в растворах ПАВ при ККМ	19
1.1.4 Товарные формы деэмульгаторов как пример высоконцентрированных мицеллярных дисперсных систем. Синергетический эффект в ДЭ.	22
1.2 Нефть как нефтяная дисперсная система	27
1.2.1 Состав нефти и природа естественных ПАВ	27
1.2.2 Сложные структурные единицы и структурообразование в нефти.....	32
1.2.3. Водонефтяные эмульсии как пример ДС	34
1.3. Оценка межмолекулярных взаимодействий в жидкостях по исследованию их вязкости	36
1.3.1. Реологические свойства МДС и НДС	36
1.3.2. Уравнения Аррениуса-Френкеля и Эйринга для температурной зависимости вязкости жидкостей.....	38
1.3.3 Регистрация фазовых переходов в НДС по температурной зависимости вязкости	42
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	45
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	47
2.1 Объекты исследования	47
2.2 Метод исследования размеров ассоциатов в МДС и НДС	51
2.3 Методика исследования межмолекулярных взаимодействий в МДС и НДС по реологическим экспериментам	52
2.5. Методика исследования эффективности товарных форм деэмульгаторов	55
3. Экспериментальные исследования межмолекулярных взаимодействий и фазовых переходов в МДС и НДС	57
3.1 Обоснование подобия МДС и НДС по размерам частиц их дисперсной фазы.....	57

3.2 Оценка межмолекулярных взаимодействий в НДС и МДС по величине энергии активации их вязкого течения, рассчитанной по уравнению Аррениуса-Френкеля.	60
3.3 Исследование межмолекулярных взаимодействий и структурных трансформаций в НДС и МДС по термодинамическим параметрам	75
3.4 Фазовый переход в НДС и МДС при $T^* \approx 45^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ и его природа.....	87
3.4.1 Исследование влияния парафинов на температуру T^* в НДС	87
3.4.2 Исследование влияния температуры плавления компонент в МДС на температуру T^*	89
3.4.3 Природа фазового перехода при T^*	93
3.5 Контролируемое применение НДС и МДС в технологических процессах	99
3.5.1. Влияние фазового перехода в НДС и МДС при T^* на термохимический процесс подготовки нефти	99
3.5.2. Анализ на примере деэмульгаторов влияния межмолекулярных взаимодействий в МДС на их технологическую эффективность	105
3.5.3. Природа положительного синергетического эффекта в смесях МДС ..	110
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	118
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ А	140

ВВЕДЕНИЕ

Исследование многокомпонентных жидких систем с фазовыми переходами на уровне межмолекулярных взаимодействий одно из основных направлений в физической химии. В данной работе рассматриваются возможности проведения такого исследования по термодинамическим параметрам жидких систем, которые находятся по температурной зависимости их вязкости. А в качестве объекта исследования используются микро- и нанодисперсные системы, для которых исследование вязкости представляет независимый интерес, поскольку их практическое использование во многом определяется именно этим параметром. Однако даже для простейших жидких дисперсных систем (ДС) с твердыми частицами остается много неясного в взаимосвязи их вязкости с межмолекулярными и межчастичными взаимодействиями в них. Еще менее изученными являются ДС с частицами в виде самоорганизованных структур.

Наиболее известными жидкими объектами с такими структурами являются мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые можно рассматривать как особый тип гетерогенных на наноуровне дисперсных систем (ДС) с частицами дисперсной фазы в виде нано- и микроразмерной псевдофазы. В отличие от ДС с твердыми частицами дисперсной фазы, частицы в мицеллярных дисперсных системах (МДС) нестабильны, в них возможны фазовые переходы, причем по выдвинутых в работах [1-3] гипотезам процесс образования мицелл проявляет свойства фазовых переходов как I, так и II рода.

В большинстве работ тем или иным методом исследуются растворы ПАВ малых концентраций. При этом производимые различными фирмами 100% жидкие высоковязкие ПАВ с малым содержанием примесей (2–5 мас%), используемые, в частности, в составах моющих средств и нефтепромысловых реагентов (деэмульгаторах, ингибиторов коррозии и асфальтопарафинистых отложений) исследованы недостаточно. Между тем особый интерес исследования таких реагентов, а также их концентрированных 50% растворов, обусловлен их высокой практической значимостью, а также тем, что они являются почти не

исследованными на уровне межмолекулярных взаимодействий концентрированными мицеллярными дисперсными системами (МДС).

Научная и практическая значимость исследования этих реагентов обусловлена также обнаруженной в рамках данной работы подобием их вязкостных свойств нефтям – еще одному типу жидкостей с самоорганизованными структурными элементами, а также еще одному типу ДС – нефтяным дисперсным системам (НДС). Самоорганизованными структурными элементами и одновременно частицами дисперсной фазы в нефтях, согласно исследованием Сюняева З.И, Сафиевой Р.З и ряда других авторов [4-11] являются сложные структурные образования в виде наноагрегатов из молекул асфальтенов, смол и парафинов.

Значимость выявленного эффекта в том, что величина вязкости нефти является ее важнейшим ключевым параметром, определяющим всю цепочку процессов при ее добыче, транспортировке, подготовке и переработке. Однако имеется ограниченное число работ по изучению влияния на вязкость нефти наличия в ней частиц дисперсной фазы. Предложенные в литературе всевозможные эмпирические уравнения для описания вязкости нефти представляют интерес для инженерных расчетов, сущность физико-химических процессов при течении НДС они не выявляют. А сложный многокомпонентный состав НДС, причем значительно различающийся для нефтей разных месторождений, затрудняет установление закономерностей в зависимостях их вязкости от температуры, скорости и напряжения сдвига. Гораздо проще выявить суть происходящих при вязком течении НДС эффектов на примере жидкостей, подобных им по вязкостным свойствам. Поэтому жидкие концентрированные, однокомпонентные ПАВ с малым содержанием примесей (2–5 мас%) и известными размерами молекул, являются очень перспективным объектом для экспериментального и теоретического исследования вязкого течения жидкостей с лабильными частицами в виде наноразмерной псевдофазы, в том числе и НДС. Сопоставление свойств, казалось бы, двух принципиально различных дисперсных систем МДС и НДС с различным составом и строением частиц дисперсной фазы в литературе

отсутствует. Между тем выявление каких-либо общих закономерностей в свойствах данных систем открывает новые возможности в их понимании. А сложность получения информации о физико-химических процессах в ДС обусловлена в том числе и недостаточным уровнем теоретических представлений о взаимосвязи их вязкости с межмолекулярными взаимодействиями в них.

Актуальность, научная и практическая значимость такого исследования определяется недостаточным уровнем исследования вязкости НДС и МДС, отсутствием единого мнения на происходящие в ДС процессы при вязком течении даже в случае гораздо более простых систем с твердыми частицами [12-14].

Значимость проведенных в данной работе исследований заключается также в том, что в качестве МДС в работе использовались концентраты и 50% растворы реагентов с деэмульгирующей способностью, которые используются в составах деэмульгаторов (ДЭ), без использования которых невозможно получение качественной обезвоженной товарной нефти с обводненностью менее 0,3–0,5%.

Разработка высокоэффективных ДЭ для обезвоживания нефти является критически важной задачей в условиях роста доли трудноизвлекаемых запасов, увеличения объемов добычи высокообводненных и вязких нефтей.

Однако при всем многообразии ассортимента предлагаемых марок реагентов, вопрос о разработке ДЭ с высокой эффективностью остается злободневной и актуальной научно-практической задачей и на сегодняшний день. Суть проблемы в том, что современные ДЭ являются композиционными реагентами. Причем максимальная эффективность такого ДЭ наблюдается при условии способности его компонентов усиливать действие друг друга, то есть при условии наличия между его компонентами так называемого положительного синергетического эффекта.

Несмотря на широкую известность этого эффекта в смесях ПАВ, его природа остается малоизученной. Фактически все представления о нем базируются на гипотезе о возникновении между молекулами или частицами (мицеллами) ПАВ некоторого комплекса. Но каковы условия возникновения этого комплекса и его параметры остается не ясным. Причиной сложившейся ситуации является тот факт,

что мировой практикой разработки состава композиционных реагентов вплоть до настоящего времени остается эмпирический перебор всевозможных вариантов смесей из имеющихся реагентов, с регистрацией эффективности полученных смесей по некоторому параметру технологического процесса, для которого этот реагент разрабатывается. В случае ДЭ – это скорость и степень обезвоживания водонефтяных эмульсий на примере нефтей конкретных месторождений. Выявить по таким экспериментам физико-химическую природу синергетического эффекта между ПАВ невозможно.

В результате за последние 30 лет, несмотря на синтез и создание за эти годы промышленного производства огромного числа новых реагентов с деэмульгирующим эффектом, прогресса в технологии получения композиционных деэмульгаторов достигнуто не было. Все работы по деэмульгаторам за последние годы фактически сводятся к сопоставлению влияния нескольких реагентов на процесс обезвоживания той или иной нефти и выбора наиболее пригодного для этой цели реагента, без малейшего анализа причины полученного результата. В области исследования реагентов с деэмульгирующей способностью наблюдается дефицит концептуальных подходов, поэтому разработка новых методик изучения деэмульгаторов, выявление взаимосвязи физико-химических свойств реагентов с их деэмульгирующей способностью является актуальной проблемой, имеющей важное научное и практическое значение. С проблемой разработки эффективных деэмульгаторов для обезвоживания нефтей тесно связана проблема изучения самих нефтей, интерес к которым резко возрос в связи их представлением как НДС.

Таким образом, НДС и МДС в виде 100% и 50% растворов ПАВ являются малоизученными жидкими нано- и микродисперсными системами, сопоставление межмолекулярных взаимодействий и фазовых переходов, в которых представляет несомненный интерес в области физической химии растворов и для решения проблем по оптимизации термохимического процесса подготовки нефти.

Целью работы является повышение эффективности термохимического процесса подготовки нефти на основе результатов исследований межмолекулярных взаимодействий и фазовых переходов в нефтяных (НДС) и

50%–100% концентрированных мицеллярных (МДС) дисперсных системах с частицами дисперсной фазы в виде нано- и микроразмерной псевдофазы на базе реагентов с деэмульгирующим эффектом.

Основные задачи исследования:

1. Исследовать образцы НДС и МДС и обосновать их подобие по размерам частиц дисперсной фазы, температурной зависимости вязкости, а также наличию фазового перехода при близкой температуре $T = (45 \pm 10)^\circ\text{C}$ независимо от их химического состава.
2. Разработать экспериментальные и теоретические основы расчета изменений трех термодинамических параметров МДС и НДС (изменений потенциала Гиббса, энтальпии и энтропии) по температурной зависимости их вязкости при различных скоростях сдвига.
3. Выяснить сущность и особенность фазового перехода в концентрированных МДС и НДС при температуре $T^* = (45 \pm 10)^\circ\text{C}$.
4. Установить практическую значимость проведенных исследований фазового перехода при $T^* = (45 \pm 10)^\circ\text{C}$ и межмолекулярных взаимодействий в МДС и НДС для термохимического процесса обезвоживания нефтей.

Научная новизна

1. Установлено подобие МДС и НДС по размерам частиц их дисперсной фазы, температурной зависимости их вязкости, а также наличию в них фазового перехода при близкой температуре $T = (45 \pm 10)^\circ\text{C}$ независимо от их химсостава. Полагается, что выявленный эффект обусловлен подобием *типа* частиц, которыми в этих ДС являются самоорганизованные структуры в виде лабильных частиц псевдофазы из их молекул.
2. Установлена высокая значимость энтропийного фактора и компенсационного эффекта в реологии МДС и НДС и получено с высокой точностью термодинамическое соотношение для энтропии активации их вязкого течения $\Delta S = \beta R \Delta H > 0$ ($R^2 = 0.99$ и подтвержденное F-критерием Фишера ($F = 5401$ при $F_{\text{крит}} = 4.6$, $p < 2.22 \times 10^{-16}$).

3. Установлено, что исследованный фазовый переход при $T=(45\pm 10)^\circ\text{C}$ в НДС и МДС сопровождается скачком ΔS и ΔH и обусловлен плавлением частиц их дисперсной фазы, что подтверждено по резкому изменению их размеров.

Практическая значимость работы

Исследование НДС и МДС в качестве 40-50% растворов реагентов с деэмульгирующей способностью позволило получить следующие практически значимые результаты:

1. Предложен экспериментальный способ выявления синергетического эффекта в композиционных деэмульгаторах по размерам частиц их псевдофазы вместо мировой практики чисто эмпирического поиска их оптимальных составов, а также показано, что оценивать эффективности полученных смесей следует через 2-3 суток.

2. Установлено, что для обеспечения высокой эффективности термохимического процесса обезвоживания нефтей необходимо использовать ДЭ с сильными межмолекулярными взаимодействиями, а также обеспечивать их интенсивное перемешивание с водонефтяными эмульсиями, особенно высоковязкими.

3. Установлено, что оптимум эффективности термохимического процесса обезвоживания нефти соответствует температуре выявленного в данной работе фазового перехода $T^* = (45 \pm 10)^\circ\text{C}$, и обоснована причина данного соответствия.

4. Разработаны образцы доступных деэмульгаторов с техническими характеристиками выше импортных аналогов, которые прошли ряд удачных испытаний на нефтях различных месторождений.

Положения, выносимые на защиту

1. Подобие НДС и концентрированных МДС (то есть наличие количественного, а не качественного различия у этих ДС) по параметрам: размерам частиц их дисперсной фазы, температурной зависимости их вязкости, по наличию в них фазового перехода при близкой температуре $T=(45\pm 10)^\circ\text{C}$ независимо от их химического состава

2.Термодинамические закономерности и параметры вязкого течения НДС и концентрированных МДС: Алгоритм расчета с учетом компенсационного эффекта и величина предэкспоненциального множителя в уравнении Эйринга на основе термодинамические закономерностей и параметров вязкого течения НДС и концентрированных МДС

3.Существование фазового перехода при температуре $T^* = 45 \pm 10^\circ\text{C}$ в НДС и концентрированных МДС как специфического перехода, не имеющего аналога на макроуровне, обусловленного плавлением лабильных частиц дисперсной псевдофазы (надмолекулярных структур) и сопровождающегося разрывом первых (ΔS) и вторых (ΔH) производных потенциала Гиббса.

Личный вклад автора состоит в формулировке и обосновании актуальности темы диссертационного исследования. Автором лично проведены все эксперименты, их интерпретация, а также расчет термодинамических параметров активации вязкого течения по уравнению Эйринга с использованием компенсационного эффекта. При непосредственном участии автора и с учетом результатов, полученных в диссертационной работе, разработаны опытно-промышленные образцы импортозамещающих деэмульгаторов, внедренные в производственный процесс ООО «НПП Макромер» им. В.С. Лебедева, что подтверждено соответствующим актом. Подготовка основных публикаций по теме диссертации и апробация результатов на всероссийских и международных конференциях проводились лично автором. Результаты, представленные в диссертации, являются оригинальными и получены лично Ковалевой И.В. или при ее непосредственном участии.

Апробация результатов

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (г. Санкт-Петербург, 2011); VI конференции молодых учёных "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (г. Иваново, 2011); международной молодежной научной школе Томского политехнического университет (г. Томск, 2011); XII научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования» (г.

Санкт-Петербург, 2011); Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (г. Тюмень, 2011); Международной научно-практической конференции «Научная территория: технологии и инновации» (Тюмень, 2023); Всероссийской научно-практической конференции «Интеллектуальные технологии и инновационные подходы в нефтепереработке и нефтехимии» (Салават, 2024); Всероссийской конференции «XI Школа-семинар молодых учёных по теплофизике и механике многофазных систем «Трансформация нефтегазового комплекса 2030» (Тюмень, 2024); Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Новые технологии- нефтегазовому комплексу» (Тюмень 2025). Материалы работы неоднократно обсуждались на научных семинарах кафедры прикладной и технической физики ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет».

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 24 научных публикации, среди которых 3 в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus и 7 в научных журналах, рекомендуемых ВАК РФ.

Реализация и внедрение: Результаты кандидатской диссертации внедрены в производственный процесс ООО «НПП Макромер» им. В.С. Лебедева. Использование результатов диссертационной работы подтверждается соответствующим актом внедрения.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 198 наименований. Работа содержит 140 страниц, 127 рисунков и 13 таблиц.

1. АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1 Физико-химические свойства растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ)

1.1.1 Классификация ПАВ по структурным и функциональным признакам

Основной особенностью поверхностно-активных веществ (ПАВ) является способность их молекул адсорбироваться на границе раздела фаз, снижая при этом межфазное натяжение, что обеспечивается дифильной структурой их молекул [1,15-28,33-40]. Суть дифильной природы ПАВ заключается в том, что каждая молекула ПАВ содержит гидрофильную (полярную) "голову" и гидрофобную (неполярную) часть "хвост". Гидрофильная часть, в структурном отношении более простая, обладает сродством к водной среде (например, $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$). Гидрофобная имеет наиболее сложную линейную или разветвленную структуру, обычно представлена углеводородными радикалами (алкильные предельные или непредельные радикалы, алкенильный, алкилфенильный радикалом и другими), включающие от C_8 до C_{18} углеводородных атомов.

Наиболее распространена в научной литературе ионная классификация, которая систематизирует ПАВ по способности их полярных групп к диссоциации в водных растворах [1, 15, 16, 19, 21, 24, 34, 35]. Так ПАВ подразделяют на два основных больших класса: ионогенные, которые диссоциируют в растворе на ионы (катионактивные, анионактивные, амфолитные) и неионогенные (находятся в системе в молекулярном, недиссоциируемом виде).

Катионактивные (КПАВ) диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных катионов. Наиболее востребованные КПАВ в нефтяной и химической промышленности являются *четвертичные аммониевые соединения*: диметилдиалкиламмоний хлорид $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3] \cdot 2\text{Cl}^-$, алкилбензилдиметиламмоний хлорид $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^-$, цетилтриметиламмоний бромид; *полимерные катионные деэмульгаторы*: полидиаллилдиметиламмоний хлорид, эпихлоргидрин-

диметиламин полимер; *биполярные катионные ПАВ*: дидецилдиметиламмоний хлорид $[C_{10}H_{21}-N^+(CH_3)_2-C_{10}H_{21}] \cdot 2Cl^-$, этоксилированные геминильные ПАВ $C_{12}H_{25}-N^+(CH_3)_2-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-C_{12}H_{25}$.

Анионактивные (АПАВ) диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных анионов. Поверхностную активность проявляют за счет дифильного строения: гидрофобная группа (углеводородный радикал (C_8-C_{18})) и гидрофильная группа (отрицательно заряженные функциональные группы: сульфатные $(-OSO_3^-)$, сульфонатные $(-SO_3^-)$, карбоксилатные $(-COO^-)$, фосфатные $(-OPO_3^{2-})$). Основными представителями являются сульфонаты (додецилбензолсульфонат натрия $C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$), сульфаты (лаурилсульфат натрия) и другие.

Амфотерные ПАВ содержат одновременно положительные и отрицательные функциональные группы, что обуславливает их двойственную природу. Проявляют свойства АПАВ и КПАВ. Их свойства кардинально меняются в зависимости от условий среды (рН, растворитель, температура и т.д.). К ним относят бетаиновые соединения (кокамидопропилбетаин $C_{19}H_{38}N_2O_3$), лауроилсаркозинат натрия $C_{15}H_{28}NO_3Na$ и другие.

Неионогенные (НПАВ) не диссоциируют в воде на ионы, поэтому на их свойства слабо влияет наличие солей и рН растворителя. Поверхностная активность НПАВ определяется сложным балансом гидрофобных и гидрофильных взаимодействий. Общая формула $RO(CH_2CH_2O)_nH$, где R – углеводородный радикал. Примерами НПАВ являются блоксополимеры оксида этилена и пропилена, неонолы (оксиэтилированные нонилфенолы), синтанола.

Распространена также классификация ПАВ по физико-химическим свойствам. Например, по молекулярной массе ПАВ подразделяют на ***низкомолекулярные*** ($MM < 400$) и ***высокомолекулярные*** (MM порядка 2000-20000).

По молекулярной структуре выделяют: линейные структуры, разветвленные структуры, циклические структуры.

В классификация ПАВ по **растворимости** выделяют три группы (водо-, маслорастворимые и с ограниченной растворимостью) [22,25]. В других, более

обобщенных системах, все ПАВ условно делятся на две основные группы: коллоидные и истинно растворимые [15, 16, 22, 33, 34]. Данное разделение условно поскольку в зависимости от концентрации, температуры и растворителя одно и то же ПАВ может относиться к обеим группам [15, 16, 19, 21, 26, 39].

Количественной мерой различий между группами ПАВ служит гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), выражаемый параметром λ . Его значение рассчитывается по формуле:

$$\lambda = (b + \Psi\nu)/a \quad (1.1)$$

где $(b + \Psi\nu)$ – параметр, характеризующий липофильность (средство неполярной части молекулы ПАВ к углеводородной жидкости (b – безразмерный параметр, зависящий от природы ПАВ, Ψ – свободная энергия взаимодействия в расчете на одну группу CH_2 , ν – число таких групп в углеводородном радикале), a – параметр, определяющий гидрофильность (средство полярной группы к воде [15,19,21,24,26].

Существует множество подходов к расчету ГЛБ, включая эмпирические формулы и групповые методы [15,19,21]. Наиболее распространены эмпирический метод Гриффина [19, 21, 26] и аддитивный метод Дэвиса [21, 26].

1.1.2 Мицеллообразование в растворах ПАВ и строение мицелл

По мере увеличения концентрации ПАВ в растворе сначала появляются более мелкие агрегаты, а затем при определенной концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) образуются более крупные и компактные агрегаты. Происходит процесс мицеллообразования при котором в растворе ПАВ возникают термодинамически устойчивые коллоидные дисперсные системы, в которых помимо индивидуальных молекул ПАВ присутствуют мицеллы [1,15,17,21,26,29,33,34,37,38,41-48,55,59]. Мицеллы представляют собой самопроизвольно образующиеся в растворе организованные агрегаты из дифильных молекул ПАВ, формирующиеся при достижении концентрации $\text{ККМ}c_{\text{мин}}$.

Величина ККМ определяется как структурой самого ПАВ (длиной и строением углеводородного радикала, типом полярной группы), так и внешними условиями, такими как температура, рН среды и присутствие органических добавок и др.

ККМ напрямую влияет на скорость и механизм адсорбции ПАВ на границах раздела фаз. При достижении ККМ в растворах ПАВ наблюдаются характерные изменения различных физико-химических свойств. Примером является классический график Престона (см. Рисунок 1.1), согласно которому изменения физико-химических свойств от концентрации проявляются в виде изломов или перегибов [1, 17, 19, 20, 21, 31, 44].

Общий способ определения ККМ заключается в построении данной зависимости и определении точки перегиба на графике. Основные методы определения ККМ включают тензиометрию (измерение поверхностного натяжения), кондуктометрию (изменение электропроводности), спектрофотометрию (использование флуоресцентных зондов), динамическое светорассеяние (анализ размера частиц) и ЯМР-спектроскопию (изменение химических сдвигов) [15, 19, 20, 21, 26, 30, 39, 43, 44, 47]. К числу специализированных методов относятся также хроматография в статической фазе [48] и методы, основанные на донорно-акцепторном взаимодействии с йодом, особенно для неионогенных ПАВ [49]. Кинетику мицеллообразования, в частности, можно изучать методом ультразвуковой релаксации [50,51]. Наиболее более подробно методы расписаны в работах [17, 19, 21, 26, 30,39,54].

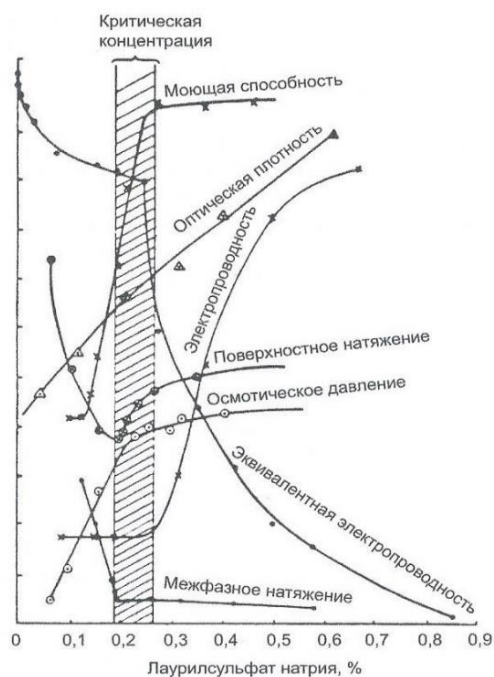


Рисунок 1.1 - Схематическая зависимость физико-химических свойств ПАВ от концентрации [17]

Однако не все ПАВ способны образовывать мицеллы. Критериями мицеллообразования являются достаточная дифильность молекулы ПАВ, ГЛБ порядка 8-18, гибкость углеводородного хвоста, сильно взаимодействующая с растворителем полярная группа. Длина углеводородного радикала играет важную роль в формировании мицелл в водных растворах. Достаточно большой углеводородный радикал снижает растворимость в воде, создавая гидрофобный эффект, а достаточно сильная гидрофильная группа обеспечивает начальную растворимость и стабилизирует мицеллу за счет гидратации. При нарушении оптимального значения ГЛБ способность к мицеллообразованию утрачивается.

Полагается, что образование мицелл в растворах ПАВ – многоступенчатый процесс, при котором усложнение их морфологии сопровождается дополнительными критическими точками на зависимостях физико-химических свойств от концентрации. В достаточно широкой области концентраций выше ККМ (при $ККМ_1$) мицеллы обычно имеют сферическую форму, радиус которых приблизительно равен длине молекулы ПАВ. Изучению равновесий, связанных с ассоциацией анионов и образованием мицелл, посвящена работа [51]. В системе устанавливается динамическое равновесие между мономерами и сферическими

мицеллами. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ происходят структурные переходы: при ККМ₂ сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой, деформируются и принимают цилиндрическую, дискообразную, палочкообразную или пластинчатую форму. О существовании пластинчатых мицелл доказано работами Мак-Бена, а также подробно обсуждается в современных обзорах и монографиях по полиморфизму мицелл и фазовому поведению растворов ПАВ [1, 21, 26, 29, 39, 47, 52, 58, 59]. При ККМ₃ (концентрациях в 10-50 раз больше ККМ₁) происходит образование ламеллярных фаз (упорядоченных слоев) или жидких кристаллов (например, гексагональных или кубических структур). К последней стадии агрегации относят формирование гелеобразной структуры и твердого кристаллического ПАВ [1, 21, 26, 29, 39, 47, 58, 59]. Некоторые возникающие в растворах ПАВ структуры мицелл представлены на рисунке 1.2.

В зависимости от типа ПАВ мицеллообразование происходит в определенном интервале температур. Для ионогенных ПАВ существует нижний предел мицеллообразования - точка Крафта (примерно 283-293 К). Подробный анализ точки Крафта и факторов, на нее влияющих, представлен в работе [54]. При температурах ниже точки Крафта наблюдается истинная молекулярная растворимость, при которой мицеллообразование ПАВ невозможно. Для неионогенных ПАВ точка Крафта отсутствует. Для них существует точка помутнения - верхний температурный предел мицеллообразования. Помутнение связано с резким увеличением размера мицелл. По причине дегидратации полярных групп в набухших мицеллах с повышением температуры происходит расслоение системы на две фазы, что и приводит к заметному возрастанию мутности.

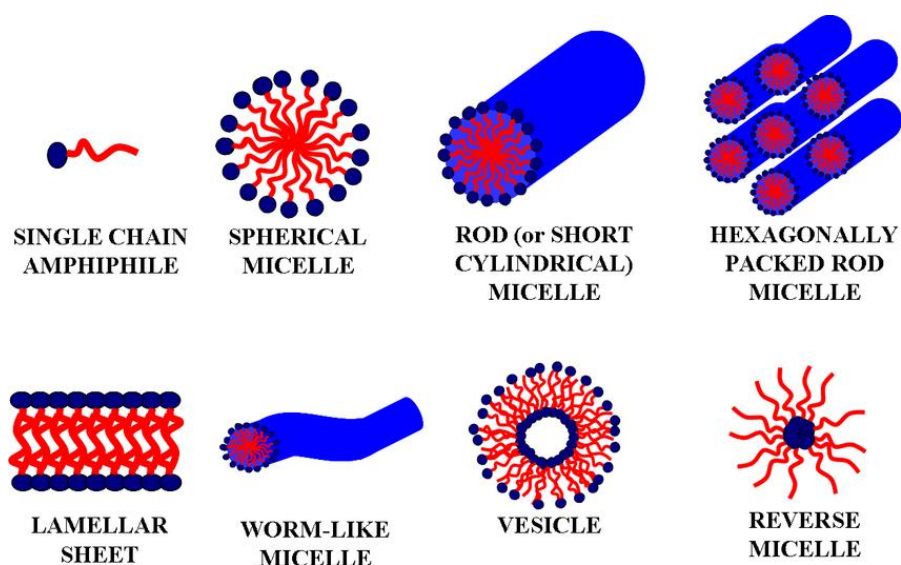


Рисунок 1.2 - Схематическое изображение структур, возникающих в растворах ПАВ. Гидрофильные полярные головки обозначены синим цветом, а гидрофобные неполярные хвосты — красным [57].

Мицеллообразование в растворах ПАВ зависит также от природы растворителя. В полярных растворителях, таких как вода, мицеллы образуются гидрофобными частями молекул ПАВ, которые стремятся минимизировать контакт с водой. Такие мицеллы называют «прямыми». В прямых мицеллах гидрофобные хвосты обращены внутрь, а полярные головки наружу, в контакт с водой (см. Рисунок 1.3).

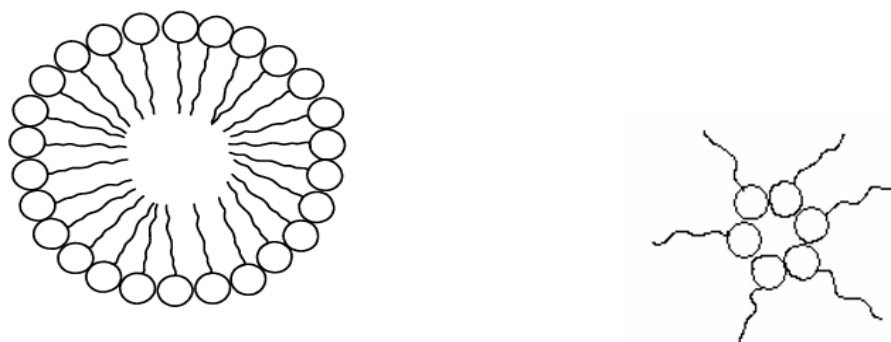


Рисунок 1.3 - Схема строения мицеллы в воде (слева) и углеводороде (справа) [9]

В неполярных растворителях формируются «обратные» мицеллы по обратному принципу по сравнению с водными растворами: ядро образовано гидрофильными функциональными группами, а углеводородные хвосты контактируют с органическим растворителем. Для образования «обратных мицелл» необходимы более жесткие требования к структуре ПАВ (большие

полярные головки, оптимальный баланс ГЛБ, разветвленные или двойные хвосты). ККМ мицеллообразования в неполярных растворителях гораздо ниже, чем в водных системах. Также требуются меньшие агрегационные числа (обычно 5-30 молекул ПАВ против 50-100 в воде) для образования «обратных мицелл». При низких концентрациях ПАВ в неполярных растворителях агрегация происходит постепенно, а не через резкий фазовый переход, как в воде.

Отправной точкой для изучения более сложных мицеллярных структур является сферическая мицелла. Согласно классической модели сферической мицеллы, предложенной Гартли [38], её углеводородное ядро принято считать жидкоподобным, что находит подтверждение в способности мицелл к образованию смешанных агрегатов. Однако при общей жидкостной природе ядро демонстрирует значительную молекулярную упорядоченность, существенно отличающуюся от поведения объёмной жидкости. На этом основании в ряде работ [29,30,43,47] предполагается, что вследствие строгой ориентации полярных групп мицелла находится в жидкокристаллическом состоянии, то есть в состоянии жидкости с внутренней структурной упорядоченностью. С точки зрения мицеллярных моделей в ряде исследований [1,2,39] рассматривают мицеллы не просто как динамические агрегаты, а как отдельную фазу, особенно в концентрированных растворах. Это подтверждается их способностью формировать жидкокристаллические структуры, что указывает на высокую степень упорядоченности, характерную для фазовых состояний. Обширный обзор поведения мицелл представлен в фундаментальных работах [1,21,26,60].

Одной из ключевых функций мицелл является способность к солюбилизации – растворению практически нерастворимых в воде веществ в мицеллярном псевдофазном объеме [61-62].

1.1.3 Фазовый переход в растворах ПАВ при ККМ

Анализ экспериментальных данных и теоретических разработок показывает, что мицеллообразование обладает чертами обоих типов переходов, что требует комплексного рассмотрения в зависимости от масштаба системы и условий её

существования. Современная теория процесса мицеллообразования в растворах ПАВ развивается в рамках фазовых переходов как первого, так и второго рода, поскольку .

Рядом авторов [3,30,59,63] предлагается рассматривать мицеллы как термодинамически устойчивую микрофазу, находящуюся в равновесии с молекулярным раствором ПАВ, процесс её образования может быть описан как фазовый переход первого рода. В этом случае делается акцент на возникновение новой дисперсной фазы с искривленной межфазной поверхностью.

Однако при строгом термодинамическом подходе данный подход сталкивается с рядом фундаментальных противоречий. Ключевое из них заключается в интерпретации фазовой диаграммы и точки помутнения (точки Крафта). Согласно правилу фаз Гиббса, для бинарной системы в двухфазной области (молекулярный раствор + мицеллярная фаза) число степеней свободы должно составлять две, что подразумевает фиксированные концентрации компонентов в сосуществующих фазах при заданных температуре и давлении. Вместо этого экспериментально наблюдается плавное изменение концентрации, химического потенциала ПАВ и поверхностного натяжения выше ККМ, что несовместимо с классическим сосуществованием макрофаз. Кроме того, отсутствует единственная, четко определенная точка перехода, которая заменяется узким интервалом концентраций, центрированным вокруг ККМ.

Противоречия указывают на то, что модель фазового перехода первого рода не может адекватно описать природу мицеллообразования, что стимулировало развитие альтернативных подходов, в частности, модели фазового перехода второго рода. Важный вклад в понимание этого процесса внесли работы К. Миттел, В.А Волкова , А.И. Русанова [1-2,29,31,36, 43].

Данный подход предлагает рассматривать мицеллообразование как фазовый переход второго рода между макроскопическими фазами: молекулярным раствором (α -фаза) и мицеллярным раствором (β -фаза). В этой модели линия ККМ представляет собой геометрическое место точек, где скачкообразно меняются вторые производные термодинамического потенциала. Например, производная

химического потенциала по концентрации $\partial\mu_1/\partial c_1$, что соответствует излому на кривой $\mu_1(c_1)$. Хотя реальный процесс мицеллообразования является постепенным («размазанным») его удобно аппроксимировать резким переходом. Параметром порядка при таком переходе может выступать концентрация мицелл.

Для бинарной системы выводятся *уравнение изобары ККМ*, описывающее зависимость концентрации от температуры при постоянном давлении, и *уравнение изотермы ККМ*, определяющее зависимость концентрации от давления при постоянной температуре. Из этих уравнений следует, что в точке экстремума на кривой ККМ тепловой эффект перехода должен обращаться в нуль.

Экспериментальные данные для ряда ПАВ (додецилсульфата натрия, бромида додецилтриметиламмония) показывают хорошее качественное согласие с предсказаниями данной модели, в частности, исчезновение теплового эффекта в точке экстремума на кривой ККМ, что характерно для фазового перехода второго рода.

Несмотря на свои успехи, модель перехода второго рода является удобной математической аналогией и не лишена расхождений с классическими фазовыми переходами второго рода. К ним относятся отсутствие скачкообразного изменения симметрии системы и наличие некоторой «размазанности» перехода, обусловленной полиморфизмом мицелл и тд.

Таким образом, оба подхода являются рабочими и приближенными, позволяющими описать различные аспекты мицеллообразования. Однако ни одна из моделей не является исчерпывающей и полностью подтвержденной экспериментально.

Более глубокая интерпретация этого явления, заключается в том, что мицеллообразование можно рассматривать как пример «необычного» фазового перехода. В отличие от «обычных» переходов первого и второго рода, которые характеризуются строгими критериями (скачок первых или вторых производных термодинамического потенциала), «необычные» переходы занимают промежуточное положение [64]. Они связаны с кооперативным поведением конечных агрегатов (мицелл) и обладают специфическими чертами: значительной

размытостью, отсутствием четкого изменения симметрии и зависимостью свойств от размера системы. Поэтому мицеллообразование нельзя однозначно отнести ни к одному из классических типов фазовых переходов. Процесс демонстрирует гибридную природу, что и объясняет необходимость и ограниченность каждого из рассмотренных подходов.

1.1.4 Товарные формы деэмульгаторов как пример высококонцентрированных мицеллярных дисперсных систем. Синергетический эффект в ДЭ.

Классическим примером высокоцентрированных мицеллярных растворов ПАВ являются производимые различными фирмами жидкие товарные формы реагентов, используемых для изготовления, например, всевозможных моющих средств, а также нефтепромысловых реагентов для нефтяной промышленности.

Деэмульгаторы (ДЭ) – это класс ПАВ с молекулярно-ассиметричной структурой, обладающие по сравнению с природными эмульгаторами большей поверхностной активностью [17,65-85,87,90-95]. Химическая деэмульсация применяется для эффективного разрушения водонефтяных эмульсий с целью получения товарной нефти с определенными техническими требованиями, пригодной для перекачки ее по трубопроводам.

Товарные формы ДЭ содержат 30-60% (иногда до 90%) активных веществ. Активные компоненты ПАВ при таких концентрациях не находятся в виде истинного молекулярного раствора. Они агрегируют в мицеллы различных форм, также высокая концентрация ПАВ и специфическое взаимодействие компонентов приводят к образованию жидких кристаллов и более сложных упорядоченных надмолекулярных структур. Эти структуры являются дисперсной фазой в мицеллярной дисперсной системе (МДС), где дисперсионной средой является растворитель. В качестве растворителя традиционно применяют низкомолекулярные спирты (метиловый, изопропиловый, бутиловый и др.), ароматические углеводороды или их смеси в различных соотношениях. Выбор растворителя обусловлен необходимостью обеспечения эффективной работы

технологических процессов, в том числе эксплуатационными свойствами деэмульгатора (низкая температура застывания, вязкость реагента и тд) [65,72,78,84,85,94].

Классификация ДЭ, как класс ПАВ достаточно произвольна и условна, поскольку при определённых условиях (например, передозировка реагента) они могут вести себя как эмульгаторы-стабилизаторы [17,65,72,78,85].

Несмотря на широкое применение ДЭ механизмы их действия остаются недостаточно исследованы и изучены. Во многих работах [65, 70, 73, 75, 76, 79, 83, 85, 90–92] механизм разрушения эмульсий связывают с адсорбционным вытеснением с границы раздела фаз природных стабилизаторов молекулами деэмульгатора, которые характеризуются высокой поверхностной активностью.

Данный механизм, известный как механизм Ребиндера, предполагает, что ключевым условием работы ДЭ является его высокая поверхностная активность по сравнению с природными стабилизаторами как при адсорбции из водной, так и из нефтяной фазы. В случае водонефтяных эмульсий, стабилизированных природными эмульгаторами, данный механизм применим исключительно к маслорастворимым ДЭ.

Процесс заключается в следующем: молекулы деэмульгатора адсорбируются на поверхности частиц природных стабилизаторов, что приводит к их вытеснению с границы раздела в объём нефтяной фазы. Образующийся при этом адсорбционный слой из ДЭ не формирует существенного структурно-механического барьера. Отсутствие такого барьера, в свою очередь, резко ускоряет коалесценцию (слияние) капель воды при их столкновении.

Эффективность деэмульгаторов, работающих по этому механизму, напрямую коррелирует с их способностью снижать межфазное натяжение ($\sigma_{\text{нв}}$) на границе *нефтяного раствора с водой*. Согласно теории поверхностной активности, вытеснение возможно при условии большей поверхностной активности ДЭ, следовательно, наиболее эффективным будет тот деэмульгатор, который

максимально снижает $\sigma_{\text{нв}}$. Лучшие представители этого класса способны уменьшать межфазное натяжение практически в 100 раз.

Посредством действия водорастворимого ДЭ происходит ***механизм обращения фаз обратных эмульсий.***

Тема данного механизма хорошо освещена во многих источниках [67, 73, 77, 85]. Суть механизма заключается в том, что введенные водорастворимые деэмульгаторы, растворяются в дисперсной водной фазе, адсорбируются на границе раздела фаз нефть-вода внутри капель воды и будучи ПАВ снижают σ на этой границе раздела подобно эмульгаторам прямых эмульсий. Это создаёт условия для инверсии системы «вода в масле» (в/м) в эмульсию типа «масло в воде», поскольку природные маслорастворимые стабилизаторы неэффективны для стабилизации прямых эмульсий. Таким образом, механизм деэмульгирующего действия водорастворимых реагентов в основе своей обусловлен явлением «обращения фаз». Критерием эффективности деэмульгаторов, функционирующих по данному механизму, служит их поверхностная активность, количественно оцениваемая по снижению межфазного натяжения (σ) водных растворов реагента на границе с нефтью. Данный подход широко используется на практике для подбора реагентов. Однако, несмотря на свою распространённость, особенно среди многих отечественных препаратов, механизм обращения фаз считается наименее эффективным по сравнению с альтернативными.

Третий механизм деэмульгирования, описанный в работах [86–88] представляет собой ***механизм экстракции природных эмульгаторов из нефти в состав капель критической эмульсии, в виде которых находится деэмульгатор и которые являются третьей фазой в системе.*** Этот механизм выявлен сравнительно недавно на основе изучения межфазного натяжения ($\sigma_{\text{нв}}$) нефтяных растворов современных высокоэффективных деэмульгаторов на границе с водой. В отличие от ожидаемого по механизму Ребиндера снижения $\sigma_{\text{нв}}$, в данном случае зафиксировано его *повышение*. Рост межфазного натяжения наблюдался исключительно в области температур и концентраций, соответствующих

выделению коацерватной фазы деэмульгатора с образованием критических эмульсий.

Поскольку увеличение $\sigma_{\text{нв}}$ свидетельствует о десорбции эмульгатора с межфазной границы, предположено, что это явление связано с *экстракцией природных стабилизаторов микрокаплями критической эмульсии*, образующимися из коацерватной фазы деэмульгатора и играющими роль третьей жидкой фазы в системе водонефтяной эмульсии.

Современные ДЭ редко представляют собой отдельные ПАВ. Использование композиций ПАВ вместо индивидуальных соединений в настоящее время это необходимость, продиктованная сложностью современных нефтяных эмульсий и разнообразием условий их образования [65, 70, 73, 75–77, 79–81, 85].

При совместном применении двух или более ПАВ в составе композиционного деэмульгатора на водонефтяную эмульсию возможны три типа взаимодействия:

1) **аддитивный эффект** – эффективность смеси равна сумме эффективностей компонентов;

2) **антагонистический эффект** – компоненты подавляют действие друг друга;

3) **синергетический эффект** – компоненты усиливают действие друг друга.

Ключевым фактором в эффективности ДЭ является разработка композиционного состава ДЭ с мощным синергетическим эффектом между всеми его компонентами.

Синергетический эффект (синергизм) представляет собой явление, при котором совместное действие двух или более ПАВ превосходит эффективность каждого из них в отдельности [15, 21, 26, 73, 81, 89,]. Данное явление наблюдается только при смешении тщательно целенаправленно подобранных, специфически совместимых ПАВ и не возникает при произвольном комбинировании реагентов. Простое объединение даже высокоэффективных индивидуальных реагентов может привести к антагонизму или аддитивности.

Основным методом подбора компонентов и их пропорций в составах ДЭ до сих пор остается преимущественно эмпирический перебор (метод «проб и ошибок») несмотря на то, что явление синергизм известно и исследуется достаточно давно [73, 81, 89, 93]. Большинство фирм использует этот метод, согласно которому исследуют скорость разрушения эмульсии при вводе в нее различных компонентов, затем из них выбирают самые активные и пытаются их смешивать между собой. Эффективность полученных смесей анализируется по скорости разрушения эмульсии. Сложность данного подхода заключается в числе сочетаний ПАВ. Для создания композиции ДЭ необходимо отобрать наиболее пригодные представители внутри каждого класса (порой десятки или даже сотни вариантов), подобрать оптимальные их соотношения, оптимальную общую концентрацию ДЭ, а также проверить эффективность полученной смеси против конкретной водонефтяной эмульсии при заданных условиях (температуры, время и тд) [70, 76, 80, 85, 95]. Основным инструментом в попытках сократить число сочетаний ПАВ в композиционных ДЭ является накопленный опыт данных об эффективности индивидуальных ПАВ и их комбинаций против разнообразных типов нефтяных эмульсий. Таким образом, задача разработки композиционного ДЭ сводится к поиску более или менее удачной композиции методом «проб и ошибок», вследствие чего методика подбора композиций ПАВ часто базируется на небольших экспериментальных выборках и требует разработки систематического научного подхода.

Отсутствие строгой научной базы для разработки композиционных деэмульгаторов исторически обусловлено представлением о том, что эффективность реагента определяется исключительно его химическим строением. Эта парадигма во многом предопределила вектор развития отрасли, сфокусированный на поиске и синтезе новых индивидуальных химических соединений [67, 68, 70, 73, 85, 92].

Несмотря на значительные успехи в производстве индивидуальных химических соединений, достигнутые на современном технологическом уровне, знаний об их свойствах недостаточно для прогнозирования функциональности в

составе смесей. Вследствие этого принципиальный вопрос о создании высокоэффективной товарной формы деэмульгатора на основе набора отдельных компонентов остается методологически нерешенным вплоть до настоящего времени.

Таким образом, для создания научно обоснованной методологии подбора оптимального состава ДЭ необходимо отказаться от эмпирического перебора комбинаций и перейти к подходу, основанному на измерении физико-химических свойств смешиваемых реагентов. [95-97].

Стоит подчеркнуть, что современная наука не стоит на месте, преодолевая исключительно «эмпирический метод», появляются новые современные подходы (HTS (высокопроизводительный скрининг), DoE (планирование эксперимента) [80,81], углубленное изучение межфазных явлений, моделирование), но они не обеспечивают полного решения актуальных фундаментальных и практических проблем. Обширная область для дальнейшего исследования остается открытой.

1.2 Нефть как нефтяная дисперсная система

1.2.1 Состав нефти и природа естественных ПАВ

Сырая нефть представляет собой сложную многокомпонентную систему, включающую смесь углеводородов и гетероатомных соединений, попутный газ, пластовую воду и механические примеси [6, 8, 9, 11, 95, 98, 99, 134]. В совокупности эти компоненты формируют нефтяную дисперсную систему (НДС), сепарация которой является одной из ключевых задач промысловой подготовки. К классу НДС относятся разнообразные формы природного углеводородного сырья (нефть, газовые гидраты, мальты, природные битумы), продукты их переработки, а также технологические жидкости и химические реагенты на углеводородной основе.

Поскольку в настоящее время есть тенденция к увеличению доли высоковязких и тяжелых нефтей, то и объекты исследования динамично меняются [8,9,11,100].

В углеводородной части нефтей присутствуют классы соединений, составляющих основу дисперсионной среды: алифатические углеводороды (алканы), циклические углеводороды (циклоалканы), углеводороды смешанного или гибридного строения.

Алканы и циклоалканы (нафтенy) классифицируют как насыщенные предельные соединения, их молекулярное строение характеризуют соответственно открытой цепью или циклической конфигурацией. По строению углеводородной цепи алканы делятся на нормальные *n*-алканы (прямая цепь) и изоалканы (разветвленная цепь). Гомологический ряд этих соединений выражается формулой C_nH_{2n+2} , где гомологическая разность составляет CH_2 . Алканы $C_1—C_4$ при стандартных условиях представляют собой газообразные вещества, $C_5—C_{17}$ — жидкости. Высокомолекулярные *n*-алканы (C_{17+}) при низких температурах кристаллизуются, образуя парафиновые отложения [8].

Алканы в НДС находятся в молекулярном и ассоциированном состояниях. Низкомолекулярные алканы при стандартных условиях ассоциатов не образуют.

Классификация циклоалканов зависит от размера цикла, числа циклов и способа их соединения. Их общая формула имеет диапазон: от C_nH_{2n} (моноциклоалканы) до $C_nH_{2n-2} \div C_nH_n$ (полициклоалканы) [8,99].

В стандартных условиях низшие циклоалканы (циклопропан, циклобутан) существуют в газообразном состоянии. Их гомологи с размером цикла от пяти до одиннадцати атомов углерода ($C_5—C_{11}$) представляют собой жидкости, тогда как высшие гомологи ($\geq C_{12}$) являются твёрдыми веществами.

Многие реальные молекулы нефти представляют собой «гибриды» (нафтено-ароматические, алкано-нафтеновые, алкано-ароматические, сернистые арены, азотистые арены и тд). Есть сведения о наличии в нефтях алкенов (ароматические углеводороды).

Помимо углеводородной основы, в состав нефтей входят гетероатомные соединения. К этой группе относятся кислород-, серо- и азотсодержащие компоненты, а также смолы, асфальтены и минеральные примеси [6, 8, 99, 100].

Кислородсодержащие соединения нефти представлены соединениями кислотного характера: нефтяные кислоты, фенолы и нейтрального характера: гидропероксиды, спирты, карбонильные соединения и сложные эфиры.

Нефтяные кислоты и фенолы, выступая в роли природных ПАВ, характеризуются высокой поверхностной активностью, что существенно влияет на реологические и эмульгирующие свойства нефти на границе раздела фаз нефть-вода.

К сернистым соединениям относят неорганические (элементарная сера и сероводород) и органические серосодержащие соединения. Азотистые соединения в нефти включают азотистые основания (алкил- и циклоалкилзамещённые пиридина и хинолина) и нейтральные гетероциклы (производные пиррола, индола, карбазола). Для российских месторождений характерна относительно низкая общая концентрация азота в нефтях.

Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) — это обширный класс гетероатомных высокомолекулярных соединений. Их отличительными признаками служат высокие молекулярные массы, сложный элементный состав, включающий гетероатомы (N, S, O) и металлы (V, Ni, Fe), а также полярность, парамагнитные свойства и выраженная способность к межмолекулярным взаимодействиям и ассоциации. Совокупность этих особенностей обуславливает полидисперсный характер САВ и наличие у них чётко выраженных коллоидно-дисперсных свойств [6, 8, 100, 101].

Характерное содержание САВ в нефтях: *для легких и средних нефтей:* обычно 10-20 масс. % САВ. Содержание асфальтенов редко превышает 5-10%. *Для тяжелых нефтей:* до 35-40 масс. % САВ. Асфальтенов может быть 10-20% и более. *Для природных асфальтов и битумов* 60-75 масс. % САВ. Фактически это концентрированные САВ с минимальным количеством легких фракций. Асфальтенов 15-50% и выше. Ключевыми компонентами САВ являются: смолы и асфальтены, которые существенно различаются по молекулярной массе. Для смол этот показатель находится в интервале 600–1500 а.е.м., в то время как для

асфальтенов он составляет 2000–10000 а.е.м. и может достигать более высоких значений.

Смолы относят к очень вязким малоподвижным жидкостям (с плотностью $\rho \sim 1,1$ г/мл и молекулярной массой от 600 до 1000 а.е.м.), они менее полярны и более растворимы в нефтяных углеводородах, чем асфальтены, составляют основу всех гетероорганических соединений нефти (70-90%). Термически и химически нестабильны, благодаря кислородсодержащим группам смолы очень склонны к ассоциации. Ряд ученых считают, что смолы являются промежуточной стадией между маслами и асфальтенами [6,8, 100, 101]. Пример структурной формулы смол представлен на рисунке 1.4.

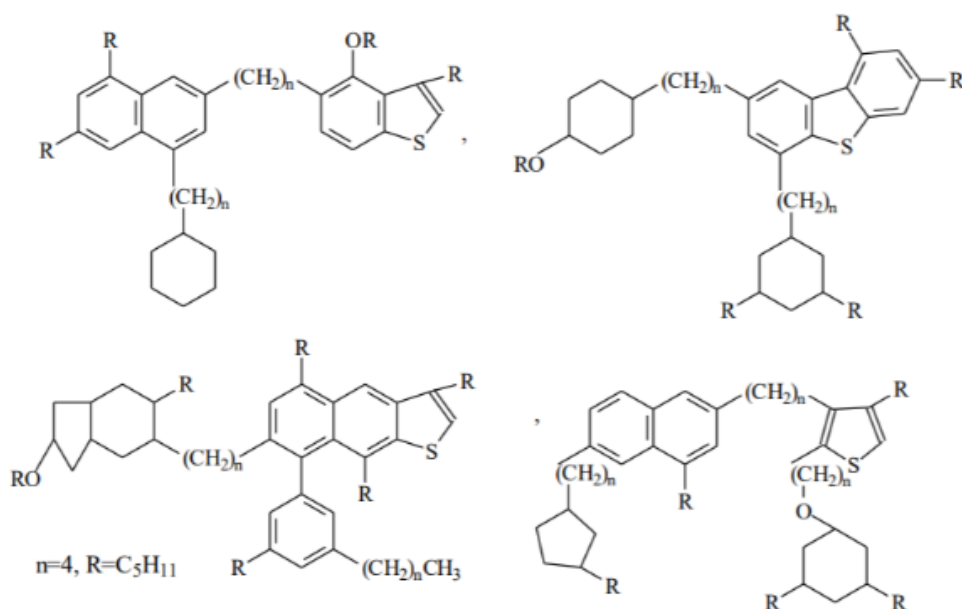


Рисунок 1.4- Структурная формула смол согласно С.Р. Сергиенко [100]

Между асфальтенами и смолами есть ключевые структурно-химические различия, которые напрямую определяют их поведение в НДС.

Асфальтены имеют более высокое содержание углерода и металлов (V, Ni, Fe), пониженное водорода. Следствием этого является повышенная ароматичность, усиление π - π взаимодействий и склонность к ассоциации и образованию наноагрегатов. Также асфальтены содержат крупные, высококонденсированные полиароматические кластеры (6-10 и более бензольных колец), в то время как смолы имеют меньшие ароматические системы (1-4 кольца). Алифатические цепи,

присоединенные к ароматическим ядрам, у асфальтенов короче или менее разветвлены, чем у смол. По сравнению со смолами, асфальтены содержат меньше насыщенных (нафтеновых колец), сконденсированных напрямую с ароматическими ядрами. Структурные особенности асфальтенов определяют их низкую растворимость, исключительную склонность к ассоциации и формированию наноагрегатов, высокую поверхностную активность, и как следствие из этого главную роль в стабилизации водонефтяных эмульсий и создании структурно-механической прочности нефти [6, 8, 65, 100, 102].

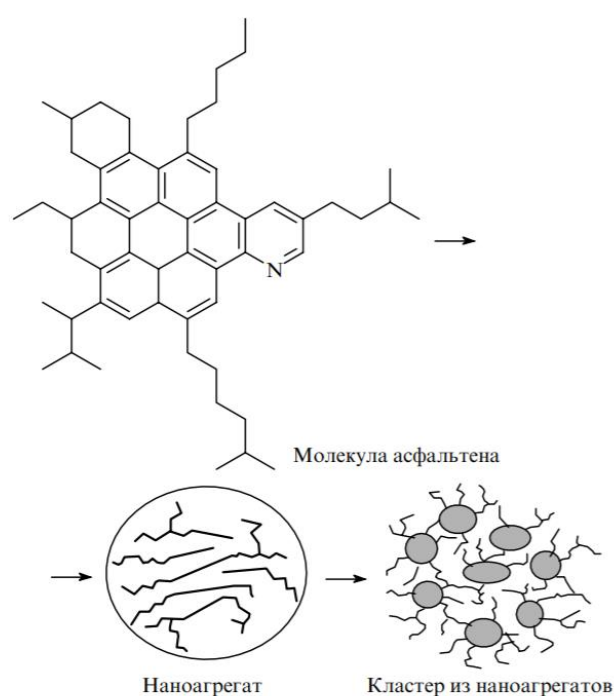


Рисунок 1.5 - Модель ступени иерархической организации надмолекулярных структур асфальтенов согласно Йену [103-105]

Продуктами уплотнения асфальтенов являются *карбены* (частично растворимы только в пиридине и сероуглероде) и *карбоиды* (ни в чем не растворимы) [100]. Особенностью данных соединений, образующих кристаллиты карбенов и карбоидов, является их неспособность к разрушению до молекулярного состояния под действием внешних факторов, то есть, их относят к необратимым надмолекулярным структурам. В работе показано [6,8], что карбены и карбоиды являются следующим структурирующим уровнем после асфальтеновых ассоциатов.

Широко представлены во всех нефтях и *парафиновые углеводороды* (C_nH_{2n+2}), а их способность к ассоциации с образованием надмолекулярных структур контролируется комплексом факторов: длиной и степенью разветвленности углеводородных цепей, концентрацией парафинов и их соотношением с другими высокомолекулярными компонентами, а также температурой и растворимостью в системе. Следует отметить, что подобные парафиновые агрегаты термодинамически устойчивы исключительно в низкотемпературной области и подвергаются полному разрушению при росте температуры [6, 8, 95, 99, 101].

1.2.2 Сложные структурные единицы и структурообразование в нефти

Состав нефти и процесс структурообразования в НДС неразрывно связаны. За счет сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ) углеводородные и неуглеводородные соединения склонны к ассоциации, в результате образуются надмолекулярные структуры различных типов, состоящие из множества макромолекул. В зависимости от характера связей они подразделяются на ассоциаты (образованные преимущественно за счет сил Ван-дер-Вальса) и комплексы (с более прочными химическими связями). Иерархия надмолекулярных и локальных образований, возникающих в процессе фазообразования приводится в работе Б.П. Туманяна [10]. При изменении внешних условий (например, изменении температуры) ассоциаты способны переходить в комплексы. Таким образом формируется иерархическая система надмолекулярной организации нефти.

Первые попытки систематизировать представления о данной организации принадлежат Дж.Пфейферу, который предположил, что структура нефти формируется из сложных ассоциатов [106].

Позднее данная концепция детализирована З.И. Сюняевым, который для описания данной сложной многоуровневой организации предложил использовать термин сложная структурная единица (ССЕ) [4-9, 107, 108]. В рамках данной модели нефть рассматривается как НДС, где ССЕ выполняют роль дисперсной фазы, а дисперсионной средой является жидкая фаза, состоящая из низкомолекулярных

углеводородов и смол, не входящих в состав ССЕ. Теоретические основы, заложенные З. И. Сюняевым в области исследования ССЕ в НДС дополнены в работах Ф.Г. Унгера физико-химическими и квантово-механическими аспектами [109].

ССЕ — это устойчивый надмолекулярный ассоциат (комплекс) преимущественно сферической формы. Состоит из более упорядоченной области (ядра), сформированной в большинстве случаев из высокомолекулярных алканов, полиареновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ и сольватной оболочки, окружающей ядро. Сольватная оболочка формируется в результате адсорбции молекул дисперсионной среды на поверхность ядра. Этот процесс обусловлен тем, что данные молекулы менее склонны к сильному взаимодействию друг с другом, чем с поверхностью надмолекулярной структуры (ядра).

Между дисперсионной средой и сольватной оболочкой четкая граница отсутствует, а наблюдается непрерывный и плавный переход друг в друга [5-9,11,110].

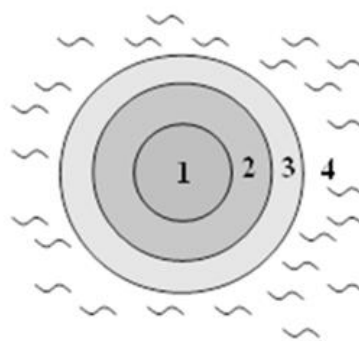


Рисунок 1.6 - Схема ССЕ: 1-ядро (ассоциат); 2-сольватная оболочка; 3-промежуточный слой 4- дисперсионная среда(нефть) [7].

ССЕ характеризуются геометрическими размерами: радиусом ядра r , толщиной адсорбционно-сольватного слоя h и их отношением h/r .

Первичные ССЕ состоят из ядра и сольватной оболочки, растут до тех пор, пока не происходит разрыв сольватной оболочки. При определённых концентрациях также возможно формирование вторичных ССЕ, у которых

наблюдается увеличенный размер ядра и малая толщина сольватной оболочки [5-9]. Модель строения и свойства ССЕ зависят от типа надмолекулярной структуры.

Концепция ССЕ, детально разработанная З.И. Сюняевым, получила свое дальнейшее развитие в контексте современной нанотехнологии.

В частности, нефтяные дисперсные системы (НДС) классифицируются как ассоциативные коллоиды. Согласно исследованиям И.Н. Евдокимова [111-113], их дисперсная фаза способна претерпевать ряд обратимых превращений: от простейших наночастиц до сложных супрамолекулярных наноструктур.

С точки зрения прикладной нанотехнологии в нефтяной отрасли, основной интерес представляют следующие природные нанофазы НДС: ассоциативные нанокolloиды (асфальтены и смолы) и кристаллизующиеся нанокolloиды (парафиновые углеводороды).

1.2.3. Водонефтяные эмульсии как пример ДС

Одним из видов ДС, возникающих в процессах добычи, транспортировки, переработки нефти являются водонефтяные эмульсии (ВНЭ). Они образуются в тех местах, где происходит интенсивное перемешивание двух несмешивающихся между собой жидкостей – нефти и пластовой воды [90,94,114].

Водонефтяные эмульсии представляют собой полидисперсные системы с дисперсионной средой и дисперсной фазой, находящихся в жидком состоянии [99,94,114].

К основным типам водонефтяных эмульсий относят (Рисунок 1.7): **прямые эмульсии («масло в воде» - М/В)**- эмульсии, где дисперсионной средой является полярная жидкость, а дисперсной фазой - неполярная жидкость.

обратные эмульсии («вода в масле»- В/М)- эмульсии, в которых полярная дисперсная фаза и распределена в неполярной дисперсионной среде.

Существует также множественные эмульсии — система типа «эмульсия в эмульсии». В них диспергированные капли сами являются дисперсионной средой для более мелких капель. Данные системы обычно характеризуются повышенным

содержанием механических примесей и органических стабилизирующих добавок [90,94].

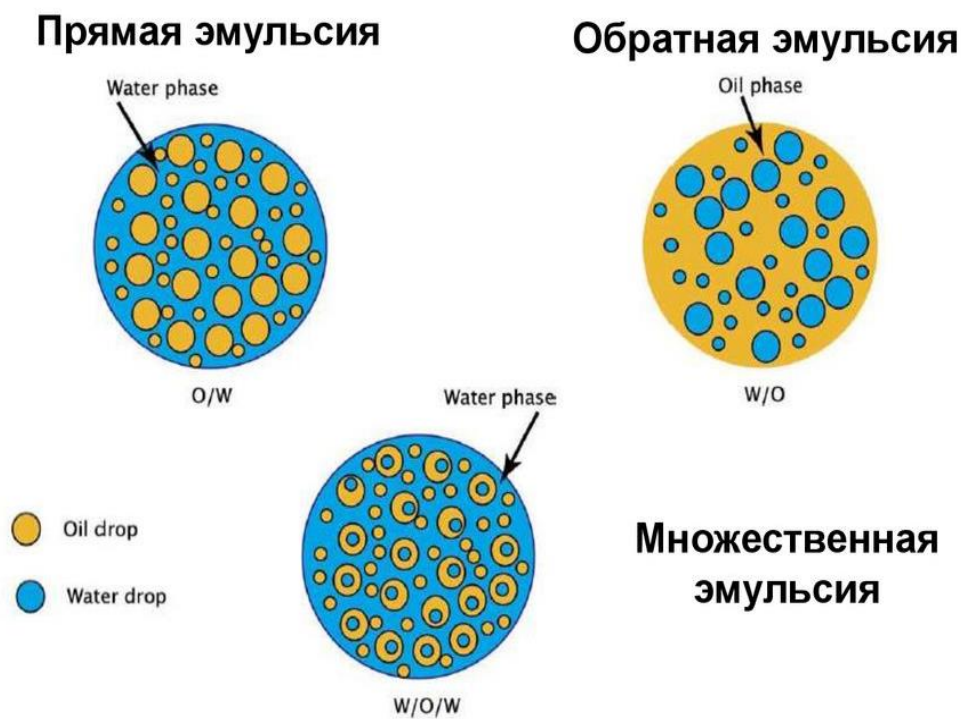


Рисунок 1.7- Типы водонефтяных эмульсий [115]

Ключевыми параметрами, управляющими образованием, типом и стабильностью водонефтяных эмульсий, служат поверхностные явления на границе раздела фаз. Они зависят от состава и концентрации ПАВ, особенностей формируемых ими адсорбционно-сольватных слоев, а также от соотношения объемов воды и нефти.

Согласно теории П.А. Ребиндера, решающую роль в стабилизации водонефтяных эмульсий играет формирование структурно-механического барьера на границе раздела фаз. Механизм его формирования и свойства кардинально различаются в зависимости от типа водонефтяных эмульсий. В эмульсиях типа В/Н дисперсионной средой является нефть, и на поверхности глобул воды адсорбируются природные ПАВ гидрофобной природы (например, асфальтены, смолы). Их гидрофильные группы ориентированы внутрь капли, а углеводородные

радикалы – в непрерывную нефтяную фазу, что приводит к образованию прочного пространственного каркаса, придающего барьеру высокую механическую прочность. В эмульсиях типа Н/В, где дисперсионной средой является вода, барьер формируется за счет гидрофильных ПАВ, которые ориентируются полярными группами в водную фазу, создавая на поверхности капель нефти структурированные сольватные оболочки, обладающие повышенной вязкостью и упругостью.

Исследования [116-119] демонстрируют, что область образования высокоустойчивых эмульсий совпадает с появлением на границе раздела фаз лиотропного жидкого кристалла (ЛЖК) – третьей фазы ПАВ. Присутствие ЛЖК создаёт структурный барьер, обеспечивающий стабильность эмульсий. Установлено, что образование ЛЖК на поверхности капель приводит к формированию многослойных межфазных структур, включающих не только ПАВ, но и молекулы обеих диспергированных фаз. При этом механизм стабилизирующего действия ЛЖК в эмульсиях изучен ещё недостаточно и в большей степени исследован на примере пен.

1.3. Оценка межмолекулярных взаимодействий в жидкостях по исследованию их вязкости

1.3.1. Реологические свойства МДС и НДС

В случае МДС величина их вязкости определяется процессом мицеллообразования в них. До ККМ молекулы ПАВ в растворе находятся преимущественно в виде отдельных молекул или очень малых ассоциатов, которые слабо влияют на вязкость. Влияние частиц на вязкость МДС описывается уравнением Эйнштейна, которое связывает вязкость дисперсной системы с объемной долей частиц:

$$\eta = \eta_0 (1 + k\phi) \quad (1.2)$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды (растворителя), ϕ – объемная доля дисперсной фазы (мицелл, пузырьков, твердых частиц), $k=2,5$ для сферических

мицелл, для цилиндрических или стержневидных мицелл (например, для ПАВ с длинными цепями) $k \approx 5-15$ (коэффициент формы частиц) [14,41,120,121,159].

Для растворов большинства ПАВ ниже ККМ ϕ мало, следовательно вязкость раствора ПАВ незначительно превышает вязкость чистого растворителя η_0 . Но после ККМ молекулы ПАВ агрегируют в мицеллы и вязкость начинает заметно увеличиваться, так как ϕ повышается [41,121].

На реологические свойства НДС напрямую влияет ассоциированное состояние НДС, обусловленное способностью высокомолекулярных компонент нефти (в первую очередь асфальтенов) к самоассоциации [122-128,131,144]. В этом случае применение уравнения Эйнштейна является ограниченным.

При слабой ассоциации (отдельные мицеллы) НДС ведет себя как ньютоновская жидкость (например, легкая нефть). Ее вязкость постоянна и не зависит от скорости сдвига. При сильной ассоциации НДС становится неньютоновской. Для описания поведения неньютоновской ассоциированной НДС используются различные математические модели [14,128-133].

Однако в настоящее время не существует «универсального уравнения» для описания стационарного сдвигового течения НДС, что подтверждается большим количеством моделей, описывающих функциональную зависимость между вязкостью, напряжением и скоростью сдвига [14,128-133,136-146].

Наиболее простое и распространенное для инженерных расчетов уравнения вида:

$$\tau^m = \tau_0^m + \eta_p^n \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.3)$$

Данное уравнение является обобщающим, на практике оно преобразуется и упрощается. Путем варьирования его параметров m и n можно получить частные случаи, которые представляют собой наиболее известные реологические модели.

Ниже приведены наиболее встречающиеся уравнения:

$$\text{уравнение Бингама } \tau = \tau_0 + \eta_{pl} \dot{\gamma} \quad (1.4)$$

$$\text{уравнение Кэссона } \tau^{1/2} = \tau_C^{1/2} + \eta_C^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad (1.5)$$

$$\text{уравнение Гершеля-Балкли } \tau = \tau_H + \eta_H \dot{\gamma}^n \quad (1.6)$$

где τ_0, τ_C, τ_H – предельные напряжения сдвига.

При произвольных параметрах m и n данное уравнение переходит в уравнение Шульмана [14,133]. При $\tau_H = 0$ уравнение Оствальда [129,135] является упрощенной версией уравнения Гершеля-Балкли. Данные модели уравнений являются эмпирическими и полуэмпирическими с подгончными коэффициентами, не имеющих физического смысла [14].

Классические модели Бингама, Оствальда и Гершеля-Балкли удовлетворительно аппроксимируют кривые течения в ограниченном диапазоне скоростей сдвига и являются по своей сути структурно-механическими. Их параметры представляют собой макроскопические характеристики, не имеющие прямой связи с молекулярными и надмолекулярными процессами, определяющими реологическое поведение системы. Например, параметр τ_0 количественно характеризует прочность структуры, но не раскрывает природу межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих эту прочность.

1.3.2. Уравнения Аррениуса-Френкеля и Эйринга для температурной зависимости вязкости жидкостей.

Для многих жидкостей, включая большинство нефтей и растворов ПАВ, анализ температурной зависимости их вязкости часто проводят, используя простое уравнение Аррениуса-Френкеля, которое удовлетворительно описывает эксперимент [107,127,147-152]:

$$\mu = C \cdot \exp(E/RT) \quad (1.7)$$

где, μ – динамическая вязкость [мПа·с], E – энергия активации вязкого течения [Дж/моль], $R=8,314$ [Дж/К·моль] – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, [К], C – предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры и скорости сдвига.

В логарифмическом виде это уравнение имеет вид:

$$\ln \mu = \ln C + (E/RT) \quad (1.8)$$

Для жидкостей, для которых уравнение (1.8) справедливо, экспериментальные данные по температурной зависимости их вязкости в так называемых «Аррениусовских переменных» $\ln \mu$ и $1/T$ представляют собой прямолинейные зависимости, по уравнениям которых можно рассчитать значения энергии активации E . Энергия активации E служит количественной мерой прочности межмолекулярных и межчастичных связей, а также степени микроструктурной упорядоченности и стабильности жидких дисперсных систем [107,124,131,147-151,153,182]. Физически она представляет собой минимальную энергию, необходимую молекуле или частице для преодоления энергетического барьера, создаваемого взаимодействием с окружающей средой, и перехода в новое положение равновесия.

Наиболее полное теоретическое обоснование температурной зависимости вязкости жидкости содержится в уравнении Эйринга [154-157,165]:

$$\mu = B \cdot \exp(\Delta G/RT) \quad (1.9)$$

где B – предэкспоненциальный множитель; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ – потенциал Гиббса; ΔH и ΔS – изменения энтальпии и энтропии активации вязкого течения.

Для определения термодинамических параметров уравнение Эйринга преобразуют к линейному виду:

$$\ln \mu = \ln B + \Delta G/RT = \Delta H/RT - (\Delta S/R - \ln B) = \Delta H/RT - A, \text{ где } A = \Delta S/R - \ln B \quad (1.10)$$

Из сопоставления уравнений (1.8) и (1.10) следует, что аналогом Аррениусовской энергии активации вязкого течения E является величина ΔH , а не $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, как полагается, например, в [158].

Достоинством уравнения Эйринга является возможность нахождения изменения энтропии активации вязкого течения ΔS для ДС, если известно значение предэкспоненциального множителя B :

$$\Delta S/R = A + \ln B \quad (1.11)$$

В литературе предлагается несколько способов оценки параметра «B».

Самим *Эйрингом* для расчета «B» предложено соотношение, которое до сих пор используется во многих работах, например, в [160-162]:

$$B = hN_a/V_M \quad (1.12)$$

Данное соотношение получено Эйрингом в рамках теории переходного состояния. В её основе лежит ключевое предположение о том, что частота попыток перескока структурной единицы в новое положение равновесия универсальна для всех жидкостей и определяется как

$$f = RT/hN_a \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ Гц} \quad (1.13)$$

где $h = 6,62 \times 10^{-34}$ [Дж·с]- постоянная Планка, $N_a = 6,02 \times 10^{23}$ [моль⁻¹].

Присутствие в (1.13) постоянной Планка указывает на то, что частоте f соответствуют некие квантовые, то есть внутримолекулярные процессы, а вязкость жидкостей определяется межмолекулярными взаимодействиями. А реологические свойства НДС и концентрированных МДС существенно определяются также релаксационными процессами не только отдельных молекул, но и частицами дисперсной фазы [123] что фактически указывает на непригодность соотношения (1.13) для таких систем.

Согласно методу *Тагер*, параметр « B » определяется как вязкость жидкости в предельном случае, когда температура $T \rightarrow \infty$ ($\Delta G/RT \rightarrow 0$), что соответствует переходу вещества в газообразное состояние. Учитывая, что в этом пределе значения вязкости для различных жидкостей близки, предлагается использовать для всех веществ универсальное значение $B = 0.1$ мПа·с [158, 164].

В отечественной практике, описанной, например в источниках [131,148-150,165], часто применяют соотношение *Фроста*, которое выражает множитель B через температуру T (К) и молярную массу вещества M (кг/моль):

$$B (\text{Па} \cdot \text{с}) = T \cdot (6,6 - 2,25 \lg M) \cdot 10^{-8} \quad (1.14)$$

Данные методы расчета параметра « B » приводят в ряде работ к получению отрицательных значений энтропии активации вязкого течения ($\Delta S < 0$), что интерпретируется как следствие формирования неких упорядоченных структур в жидкостях при их течении [148-150,161,162]. Пример таких экспериментальных данных представлен на рисунке 1.8.

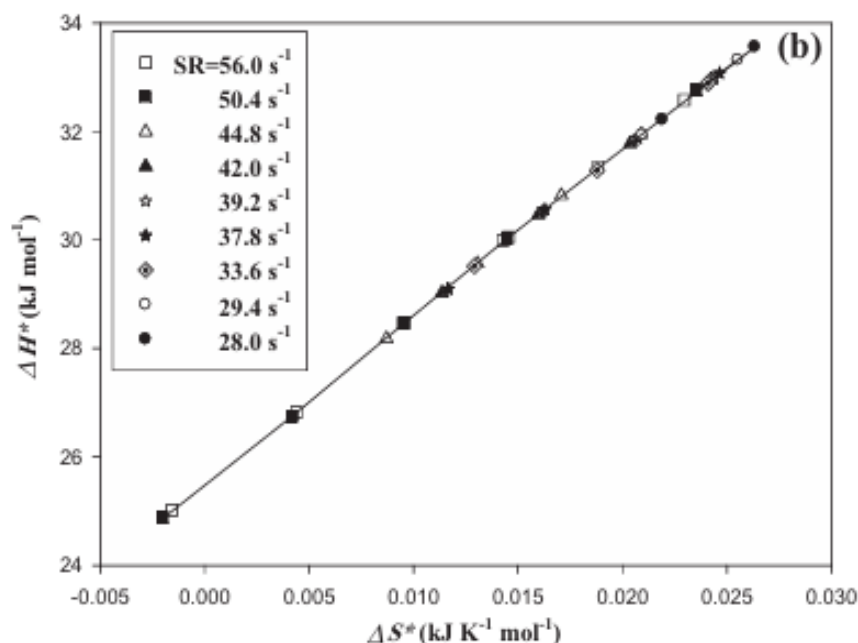


Рисунок 1.8- Пример отрицательных значений энтропии активации ($\Delta S < 0$) в бинарной смеси {[bmim]PF₆ + Метанол} по данным работы [161]

Как видно из рисунка 1.8, для исследуемой бинарной системы наблюдается линейная зависимость между энтальпией (ΔH) и энтропией (ΔS) активации, что является классическим проявлением **компенсационного эффекта (КЭФ)** [166-168]. Условия, при которых возможно $\Delta S < 0$ обосновываются в [162]- рисунок 1.9.

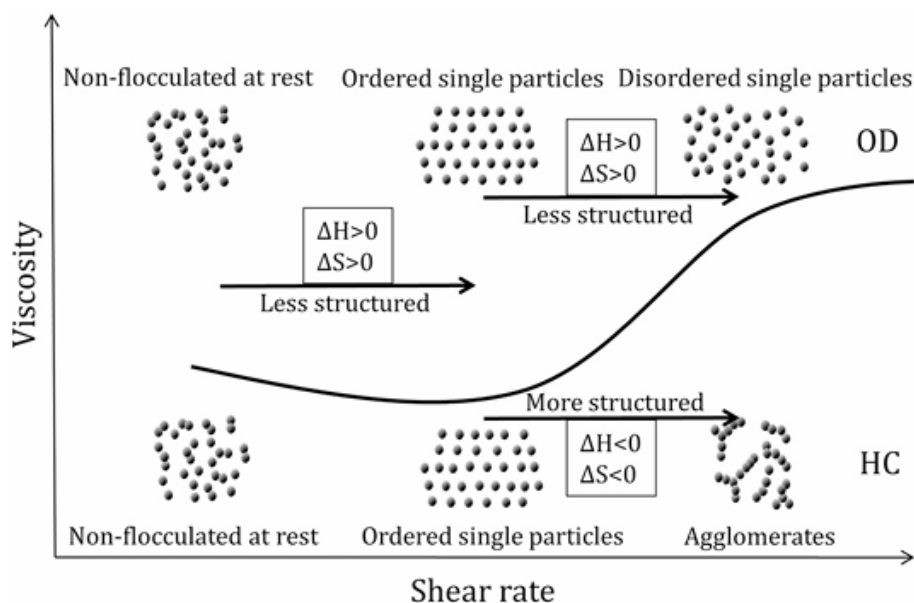


Рисунок 1.9- Эволюция микроструктуры ДС при сдвиговом течении по данным работы [162]

Однако гипотеза о возможности $\Delta S < 0$ при течении ДС не согласуется с работой [141], согласно которой процесс их вязкого течения неизбежно связан с разрывом межчастичных связей и является по своей сути процессом деструктурирования, которому должны соответствовать значения $\Delta S > 0$.

Таким образом, отсутствие единого и достоверного способа расчета параметра «В», а, следовательно, и ΔS , ограничивает применение уравнения Эйринга для расчета ΔS для ДС.

1.3.3 Регистрация фазовых переходов в НДС по температурной зависимости вязкости

В процессе добычи, подготовки, транспортировки нефти в пластовых условиях и в промысловом оборудовании непрерывно изменяются термобарические условия (давление, температура), а также количественное соотношение фаз (газ/нефть/вода). Эти изменения сопровождаются динамическими процессами фазовых переходов, таких как испарение, конденсация, плавление и структурообразование, которые оказывают решающее влияние на состав и свойства системы в целом.

Все фазовые переходы принято подразделять на два фундаментальных типа: переходы первого и второго рода. Особенностью НДС является то, что они представляют собой смеси сложного многокомпонентного состава, поэтому закономерности их фазовых превращений имеют значительные отличия от закономерностей, характерных для индивидуальных веществ. Фазовые переходы в них часто размыты по температуре и давлению, а равновесие между фазами устанавливается в широких диапазонах условий [169].

В нефтепромысловой практике широко исследуются фазовые превращения, связываемые с кристаллизацией и плавлением парафинов, так как их выпадение в осадок является основной причиной образования асфальтено-смолисто-парафиновых отложений (АСПО) в скважинном и трубопроводном оборудовании, что напрямую влияет на эффективность добычи и транспортировки нефти. Как

показали исследования Евдокимова И.Н. [170], выделение парафинов из нефтей проявляется на температурной зависимости их вязкости возникновением перегибов в области температур много ниже, чем температура кристаллизации самих парафинов (см. Рисунок 1.10).

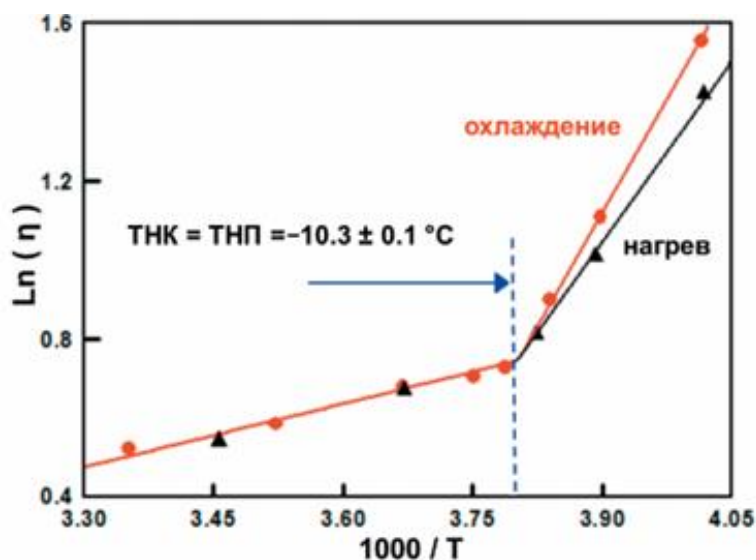


Рисунок-1.10 Температурная зависимость вязкости модельной нефти с 1,7% содержанием парафина трикозан $C_{23}H_{48}$ (истинная $T_{пл} = 47,6 \text{ } ^\circ\text{C}$) [170].

Причина этого обусловлена нахождением этих парафинов в растворенном состоянии, при котором температура их кристаллизации в углеводородных растворителях существенно смещается в область более низких температур [170]. К сожалению, данный факт не учитывается авторами многих работ (см. Рисунок 1.11) по вязкости нефтей, в результате наличие перегиба на температурной зависимости их вязкости в области температур $30\text{--}50 \text{ } ^\circ\text{C}$ традиционно объясняется плавлением парафинов в связи с близостью этих температур к температурам плавления ряда парафинов в объемной фазе [149,171-177] – рисунок 1.11.

То, что температуре перегиба температурной зависимости вязкости нефтяных систем в «Аррениусовских» переменных соответствует некий фазовый переход (ФП), признается всеми авторами таких исследований. Однако установление истинной физико-химической природы выявленного ФП, требует тщательного термодинамического анализа, что и является одной из основных задач настоящей диссертационной работы.

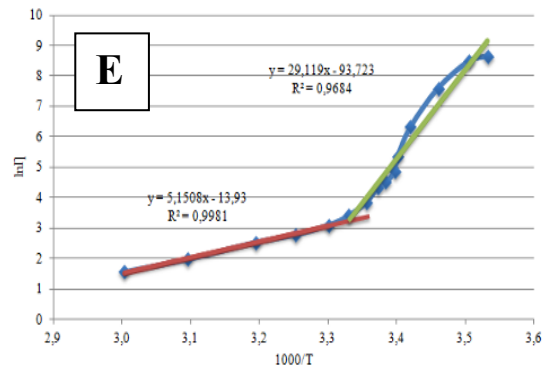
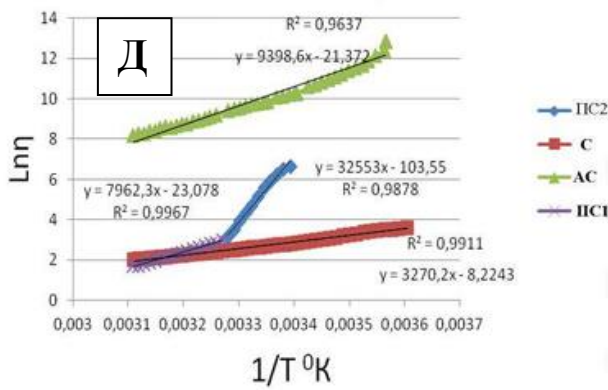
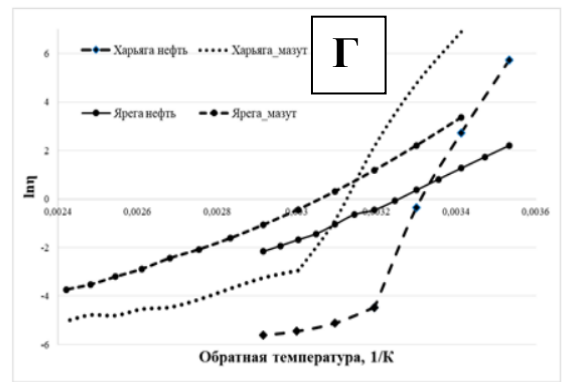
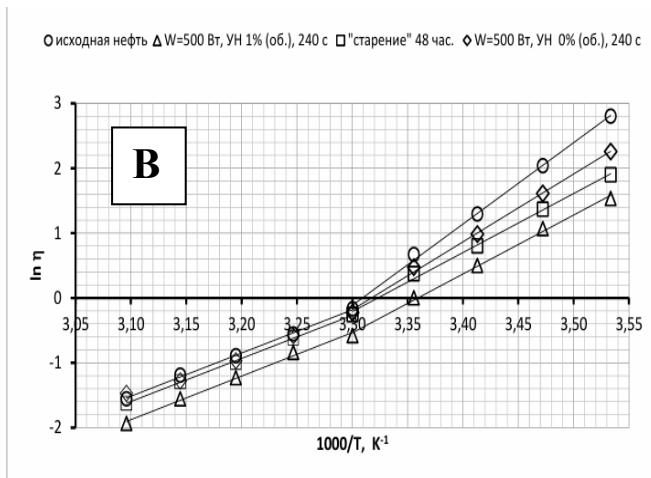
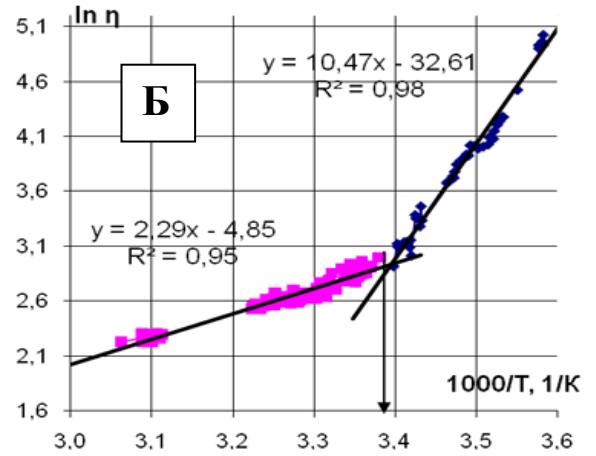
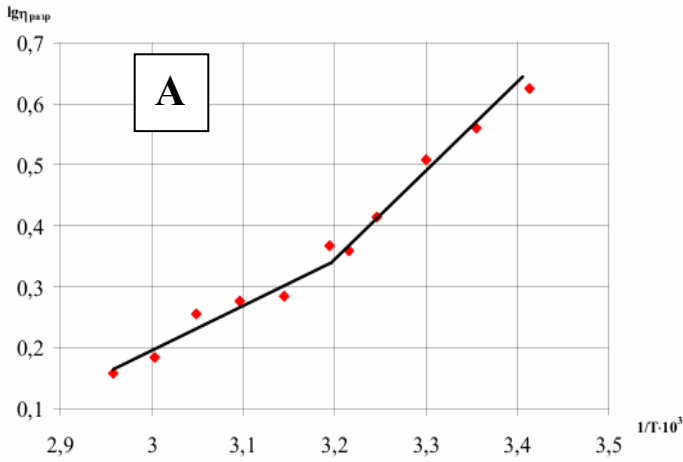


Рисунок 1.11 - Температурные зависимости вязкости НДС по данным авторов: А-[171], Б-[172], В-[173], Г-[149], Д- [174], Е-[175]

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

Анализ литературных источников позволяет сделать следующие выводы:

1. Исследования концентрированных МДС и НДС характеризуется фрагментарностью знаний и отсутствием комплексных теоретических основ, что сдерживает переход от эмпирического поиска к целенаправленному проектированию реагентов и управлению технологическими процессами.
2. Современные знания о процессе мицеллообразования, строения мицелл и их фазовых переходах, несмотря на обширные исследования, не способны исчерпывающе описать все аспекты этого явления. Отсутствует четкое обоснование даже типа происходящего при ККМ фазового перехода, что свидетельствует о недостаточной изученности термодинамических аспектов этого процесса.
3. Многокомпонентный состав нефтей затрудняет ее представление как НДС с частицами дисперсной фазы в квазикристаллическом состоянии, изменяющихся вследствие фазовых переходов в них. Возникновение различной надмолекулярной организации в нефтях (ассоциаты, комплексы, ССЕ) связывается с наличием в них асфальтенов и смол, однако единая модель описания НДС отсутствует.
4. Надмолекулярные структуры в нефтях и наличие в них компонентов со свойствами природных эмульгаторов (асфальтены, смолы, высокомолекулярные парафины) определяют образование и высокую устойчивость водонефтяных эмульсий посредством формирования структурно-механического барьера на границе раздела фаз.
5. Несмотря на множество существующих реологических моделей (Бингама, Кэссона, Гершеля-Балкли, Оствальда и др.), не существует единой модели, адекватно описывающей реологическое поведение ДС даже с твердыми частицами дисперсной фазы без фазовых переходов. Большинство моделей являются эмпирическими, и их параметры не имеют четкого физического смысла, связанного с молекулярными и надмолекулярными процессами.

6. Уравнение Эйринга позволяет теоретически связать макроскопические свойства (вязкость) с термодинамическими параметрами в ДС. Однако отсутствие достоверного метода расчета предэкспоненциального множителя «В» в уравнении Эйринга существенно ограничивает его практическое применение для определения энтропии активации вязкого течения (ΔS). Существующие методы расчета приводят к противоречивым результатам, вплоть до отрицательных значений ΔS , интерпретация которых остается дискуссионной.
7. Аномалии на температурных зависимостях вязкости ДС свидетельствуют о фазовых переходах, однако их истинная физико-химическая природа недостаточно изучена. Для ее установления требуется разработка комплексного подхода, учитывающего особенности надмолекулярной организации дисперсных систем.
8. Практическим следствием указанных фундаментальных проблем является доминирование эмпирического метода «проб и ошибок» в разработке товарных форм дезмульгаторов водонефтяных эмульсий, несмотря на их широкое применение. Отсутствуют надежные научные методы прогнозирования синергизма между компонентами ПАВ, что является основным сдерживающим фактором для целенаправленного создания новых реагентов. Современные подходы (HTS, DoE) частично решают проблему. Таким образом, обширная область для фундаментальных исследований остается открытой.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Исследование проводилось на двух типах объектов: нефтяных дисперсных системах (НДС), представленных пробами нефти различных месторождений РФ, а также мицеллярных дисперсных систем (МДС) в виде концентрированных, производимых различными фирмами 50%–100% жидких товарных форм поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их смесей.

1) Исследованные образцы нефтей месторождений РФ

Физико-химические свойства некоторых исследованных образцов нефти представлены в Таблицах 2.1-2.3.

Таблица 2.1- Сопоставление свойств образцов нефтей

Образец	Месторождение	Вязкость (мПа·сек), Т=25°С, $\nu=26,4 \text{ с}^{-1}$	Плотность(ρ), кг/м ³
Нефть №1	Муравленковское, ЯНАО, «Газпром-Муравленко»	16,5	849
Нефть №2	Усть-Тегусское; ООО «РН-Уватнефтегаз»	35	873
Нефть №3	Кичуйское, НГДУ «Елховнефть», Татарстан	64	911
Нефть №4	Майское; ХМАО, ООО «РН- Юганскнефтегаз»	46,3	-
Нефть №5	Протазановское, ООО «РН-Уватнефтегаз»	46,8	-
Нефть №6		58	-
Нефть №7	Западно-Салымское, ХМАО	45	877
Нефть №8	РНГ, месторождение Якутии	420	-

Таблица 2.2- Физико-химические свойства Усть-Тегусской нефти

№	ПАРАМЕТР	ЗНАЧЕНИЕ	
1	Плотность при 20°C, кг/м ³	886,5	
2	Динамическая вязкость при 20°C, мПа*с	43,49	
3	Молекулярная масса, г/моль	288,0	
4	Массовое содержание, %	серы	1,10
		смола силикагелевых	11,5
		асфальтенов	2,87
		парафинов	2,3
		мехпримесей	0,028
5	Содержание хлористых солей, мг/л	7,4	
6	Объемный выход фракций, %, при температурах	Температура начала кипения, °С	72,2
		100°C	2,5
		120°C	4,0
		150°C	8,5
		160°C	10,0
		180°C	13,0
		200°C	16,0
		220°C	18,0
		240°C	21,5
		260°C	24,0
		280°C	28,0
		300°C	32,0
		320°C	37,5
340°C	42,5		
360°C	57,5		

Таблица 2.3 – Состав нефти Западно -Салымского месторождения ПАО «Газпромнефть» и Усть-Тегусского месторождения ООО «РН-Уватнефтегаз».

Компонент	Массовая доля в образце нефти, %	
	Усть-Тегусского месторождения	Западно-Салымского месторождения
смолы	11,5	12,2
асфальтены	2,87	5,3
парафины	2,3	-

2) Исследованные образцы МДС

а) НПАВ: однокомпонентные реагенты с малым содержанием примесей (менее 2 %) и разной температурой плавления компонент: ~ 100% товарные формы **неонолов** (АФ 9-6, АФ 9-12) производства ОАО «Нижнекамскнефтехим», г.Нижнекамск (Таблица 2.4) ($T_{пл} \approx -20^{\circ}\text{C}$ для неонола АФ 9-16 и $T_{пл} \approx +15-20^{\circ}\text{C}$ для неонола АФ 9-12) и их 50% растворы в изопропанол; ~ 100% товарные формы **синтанолов** производства ООО «Завод синтанолов» ($T_{пл} \approx +15^{\circ}\text{C}$ для синтанолола АЛМ-3 и $T_{пл} \approx +5^{\circ}\text{C}$ для синтанолола АЛМ-7).

Таблица 2.4- Физико-химические свойства неонолов АФ 9-6 и АФ 9-12

№	Свойства	Неонол АФ 9-6	Неонол АФ 9-12
1	Внешний вид	Бесцветная прозрачная маслянистая жидкость	
2	Формула	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{H}$	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$
3	Молярная масса, г/моль	484	748
4	Плотность, кг/м ³	1027±3 при 40°С	1046±3 при 50°С
5	Температура кристаллизации	Минус 20°С	+(15±2)°С
6	Доля воды, не более %, масс	0,5	0,5
7	Доля полиэтиленгликоля, не более %, масс	1	1,5
8	Массовая доля основного вещества, не менее	98	98

Неонолы являются неионогенными ПАВ (оксиэтилированные моноалкилфенолы на основе тримеров пропилена), используются в составах моющих средств, а также с целью увеличения нефтеотдачи. Благодаря низкому содержанию примесей (1,5–2%) их жидкие при комнатной температуре товарные формы можно считать однокомпонентными (98%-ми реагентами).

Дополнительно исследовались их 50% спиртовые растворы (изопропанол), которые по концентрации подобны не только деэмульгаторам, но и образцам ряда нефтей по содержанию высокомолекулярных соединений, нелетучих вплоть до 360°C (например, в Усть-Тегусской нефти таких реагентов 42,5% - таблица 2.2).

Синтанолы АЛМ-3 и АЛМ-7 – смеси, представляющие собой оксиэтилированные высшие жирные спирты, используются как НПАВ в производстве моющих средств и косметических продуктов. Общая формула Синтанол АЛМ- $C_n H_{(2n+1)} O (C_2 H_4 O)$.

б) Неионогенные концентрированные реагенты, используемые в качестве компонентов деэмульгаторов водонефтяных эмульсий. Отобранные для исследования такие реагенты отечественного производства, (преимущественно производства ООО НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева), представлены в Таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Виды исследованных в данной работе реагентов с деэмульгирующей способностью ООО «НПП «МАКРОМЕР» им. В. С. Лебедева, г. Владимир

Реагенты	Химическая основа
Реапон 3Т	75% - алкоксилированная алкилфенольная смола, 25% - толуол (аналог Kemelix D 304 (309) Croda, Франция);
Реапон 10Т	~80% раствор в толуоле продукта оксиалкилирования конденсированной алкилфенольной смолы в присутствии нафталина (аналог Basorol 9955, BASF, Германия).
Реапон 19ТН	раствор продуктов оксиалкилирования конденсированных алкилформальдегидных смол в толуоле.
Реапоны 3ТН, 10ТН	аналоги Реапонов 3Т, 10Т.
Лапрол	6003-2Б

Исследованию подвергались товарные формы реагентов, которые готовились разбавлением производимых заводами 70%–100% концентратов растворителем (смесь спирта с углеводородом) до двух раз по массе. То есть активная часть в сопоставляемых товарных формах составляла 35%–50%.

Для сравнения проводились исследования реагентов импортного производства фирмы ICI Kemelix (Англия)/ Croda (Франция):

Kemelix D 308 (Молекулярный вес 3000, температура потери текучести 14 °С)

Kemelix D 513 (Молекулярный вес > 10000, температура потери текучести -13 °С)

в) Композиционные, промышленно производимые реагенты-деэмульгаторы, поставляемые на нефтяные месторождения России для обезвоживания нефтей: Рекод-118М, Дин-2Е, Эмальсотрон R2601-А, Dem 0114, Реапон Д-24.

2.2 Метод исследования размеров ассоциатов в МДС и НДС

В данной работе для определения размеров частиц в МДС и НДС использовали лазерный анализатор Zetatrac (США) с программным обеспечением «Microtrac FLEX 10.6.1» [178]. Корректность определения размеров частиц обеспечивается ежегодной поверкой лазерного анализатора размеров частиц Zetatrac в соответствии с документом «Анализаторы размеров частиц лазерные Nanotrac, Nanotrac Ultra, Zetatrac. МП 242- 101 2010», разработанным и утвержденным ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Для контроля точности измерений и калибровки лазерного анализатора Zetatrac в работе использовался стандартный образец – водная суспензия латексных частиц с сертифицированным размером 100 ± 1 нм.

Для оценки размеров частиц в НДС также использовался лазерный анализатор Zetatrac (США). Но поскольку прямое измерение в непрозрачной нефти размеров частиц невозможно вследствие недостаточного уровня сигнала, исследования проводились на ее растворах в авиационном керосине.

Авиационный керосин выбран в качестве модельного растворителя, поскольку он не содержит собственных ассоциатов размером более 0,6 нм (нижний порог чувствительности прибора).

Концентрацию раствора подбирали таким образом, чтобы обеспечить надежный сигнал от нефтяных ассоциатов: к 4 мл керосина добавляли 100 мкл НДС, что составляет 2,5% по объёму. Также проведена серия предварительных экспериментов по определению «области разбавления», в которой размеры ассоциатов стабилизируются и перестают зависеть от концентрации.

Процедура измерения размеров ассоциатов в НДС состояла из двух этапов. Предварительно выдержанный в заданных условиях образец НДС (для изучения влияния внешних факторов, таких как температура) вводили в авиационный керосин при 25 °С. Затем полученный раствор интенсивно перемешивали для гомогенизации, после чего сразу помещали в измерительную ячейку анализатора Zetatrac и запускали процесс измерения-регистрацию распределения частиц по размерам. Проведенная серия измерений показала, что полученные дисперсии стабильны в течение 2–3 минут, а значения размеров частиц демонстрируют высокую воспроизводимость, что подтверждает надежность методики.

2.3 Методика исследования межмолекулярных взаимодействий в НДС и НДС по реологическим экспериментам

Реологические свойства НДС и НДС изучали с помощью ротационного вискозиметра «Brookfield DV-II+Pro» (США) при скоростях сдвига $v=1-200 \text{ c}^{-1}$. Исследование реологических свойств НДС и НДС проводили в температурном диапазоне от 10 до 70 °С. Контроль и поддержание заданной температуры осуществляли с помощью циркуляционного термостата КРИО ВТ-101 (Россия), точность которого составляла $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Текущая температура контролировалась по встроенному цифровому индикатору. В качестве теплоносителя использовалась вода, которая циркулировала через рубашку измерительной ячейки. Полученные данные обрабатывали стандартными методами с применением MS Excel.

Для сопоставления состояний жидких дисперсных систем использовали температурную зависимость их динамической вязкости (μ) в диапазоне от 10 до 70 °С. Величину межмолекулярных взаимодействий в исследуемых жидкостях оценивали по энергии активации вязкого течения E , рассчитанной по уравнению (1.8), и по изменению энтальпии вязкого течения, найденной из уравнения Эйринга (1.20).

Применимость уравнения (1.8) для анализа межмолекулярных взаимодействий в жидкостях проверяли на примере чистых углеводородов, не имеющих фазовых переходов в диапазоне 20–100 °С, с использованием справочных данных [179].

Согласно данным на рисунке 2.1 экспериментальные значения в переменных $\ln(\mu)$ и $(1/T)$ аппроксимируются прямой линией с достоверностью 0,999 и в диапазоне температур 20-100°С не имеют точек перегиба.

Энергию активации вязкого течения E для исследуемых образцов рассчитывали по уравнению Аррениуса, используя угловой коэффициент линейных аппроксимаций зависимостей $\ln(\mu)$ от $1/T$, представленных на рисунке 2.2. Полученные значения E приведены в таблице 2.6.

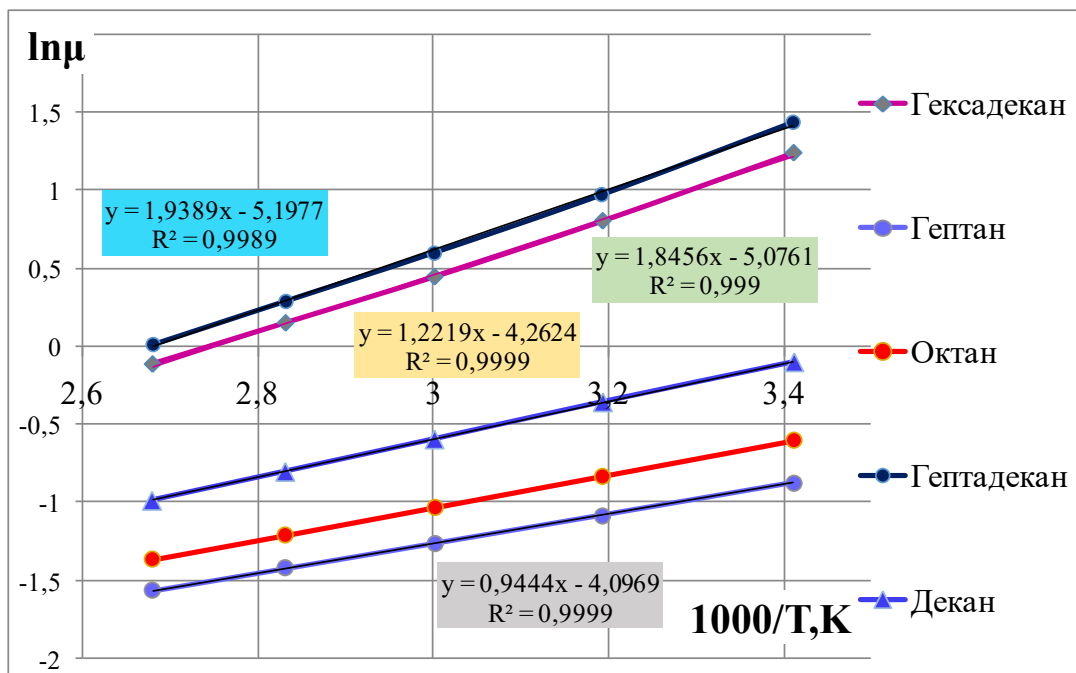


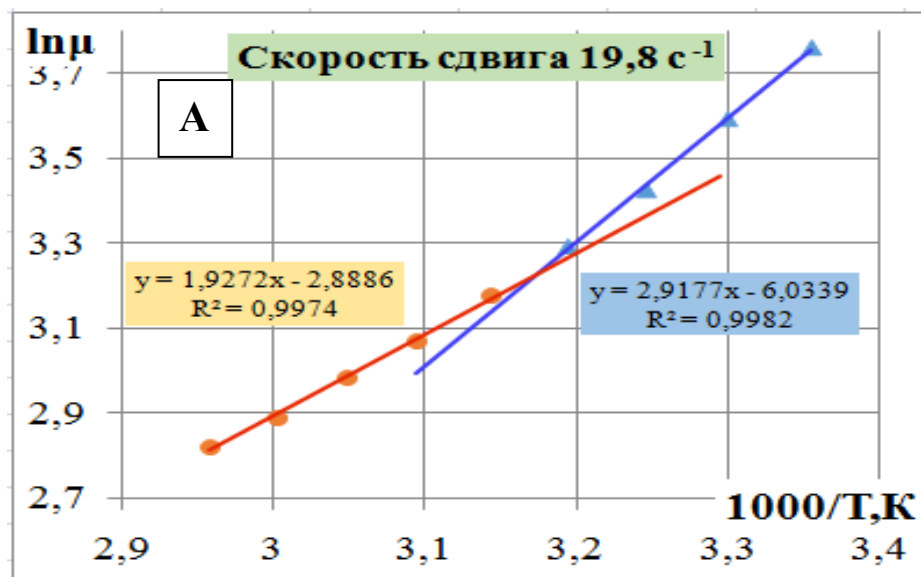
Рисунок 2.1 – Зависимости $\ln(\mu)$ от $(1/T)$ для углеводородов по справочным данным [179].

Таблица 2.6 - Энергии активации E вязкого течения жидких углеводородов в диапазоне температур 20-100°C

Название углеводорода	Уравнение	К	М, г/моль	E , кДж/моль
Гептадекан	$y = 1,9389x - 5,1977$	1,9389	240,48	16,12001
Гексадекан	$y = 1,8456x - 5,0761$	1,8456	226,44	15,34432
Декал	$y = 1,2219 - 4,2624$	1,2219	142,29	10,15888
Октан	$y = 1,0421x - 4,1605$	1,0421	114,22	8,664019
Гептан	$y = 0,9444x - 4,0969$	0,9444	100,21	7,851742

Рассчитанные значения E полностью согласуются с ожидаемым усилением межмолекулярных взаимодействий в чистых жидких углеводородах по мере повышения их молекулярной массы.

В отличие от данных чистых углеводородов без фазового перехода в области температур 20-100°C на температурной зависимости вязкости μ в переменных $\ln\mu$ и $(1/T)$ для НДС и МДС наблюдаются перегибы, которые указывают на скачкообразное изменение энергии активации E , а также энтальпии ΔH и энтропии ΔS активации вязкого течения – рисунок 2.8.



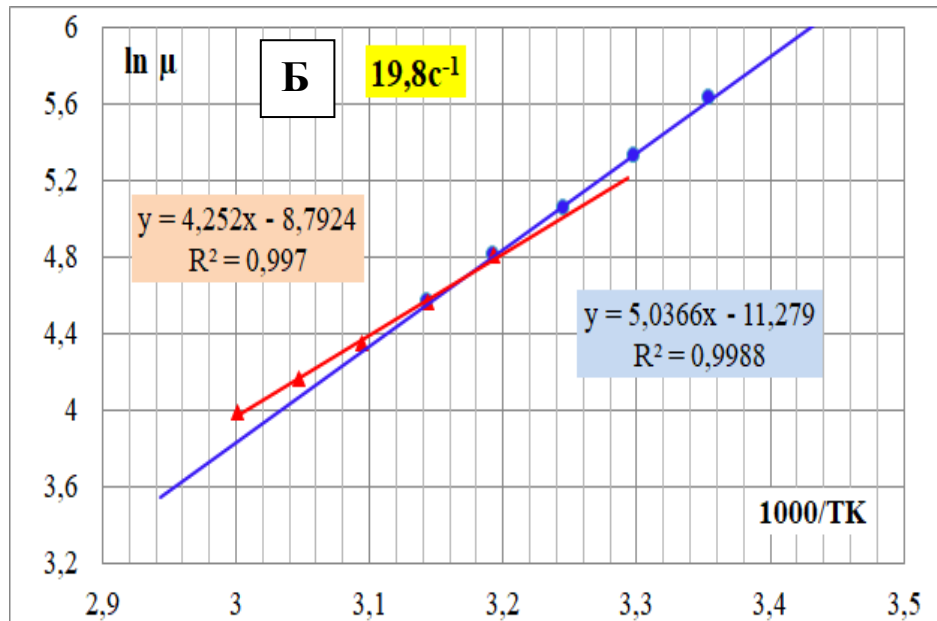


Рисунок 2.2– Зависимости $\ln(\mu)$ от $(1/T)$; А- для НДС на примере образца нефти Западно-Салымского месторождения; Б - для МДС на примере 100% неонола АФ 9-12 с малым содержанием примесей (2–5 мас%). Погрешность измерения вязкости на рисунке соответствует размерам точек на кривых.

2.5. Методика исследования эффективности товарных форм деэмульгаторов

Выявление корреляции между межмолекулярными взаимодействиями в МДС и НДС и технологическими процессами с их участиями проводилось на примере обезвоживания водонефтяных эмульсий различными реагентами-деэмульгаторами (ДЭ) в состоянии МДС. Эффективность ДЭ оценивали по стандартной методике определения скорости разрушения искусственных водонефтяных эмульсий методом «*Bottle Test*» («бутылочной пробы») [18,98].

Испытания ДЭ в работе преимущественно проводили на искусственных 50% водонефтяных эмульсиях, приготовленных на основе пробы нефти, отобранной на месторождении до стадии ввода реагентов, и модели пластовой воды (1,5–2%-ный раствор NaCl в дистиллированной воде). Устойчивые эмульсии получали интенсивным перемешиванием компонентов механической мешалкой в течение 10 минут при 1500–2500 об/мин и температуре 20 °С. При этой же температуре в приготовленные эмульсии вводили рассчитанное количество деэмульгатора. Дозировку товарных форм реагента осуществляли с помощью микрошприцев

ВЮНИТ, позволявших вводить объём от 0,1 до 20 мкл с шагом 0,1 мкл. Таким образом, во всех эксперимента моделировался применяемый на промыслах низкотемпературный ввод ДЭ в эмульсии в виде поставляемых на промысел их товарных форм с помощью дозирочных насосов.

Далее введенный деэмульгатор тщательно смешивали с эмульсией путем механического перемешивания в течении 5 мин при 300 об/мин для полного распределения реагента в водонефтяной эмульсии. После этого для моделирования реальных условий пробы термостатировали в основном при 40–50 °С (диапазон характерных температур подготовки нефти) в термостате LT-100.

Об эффективности ДЭ судили преимущественно по скорости удаления воды (динамики отстоя), определяемой по методу «бутылочной пробы», как объем отделившейся воды (%) за определенное время (порядка 2–3 часов) – пример приведен на рисунке 2.3.

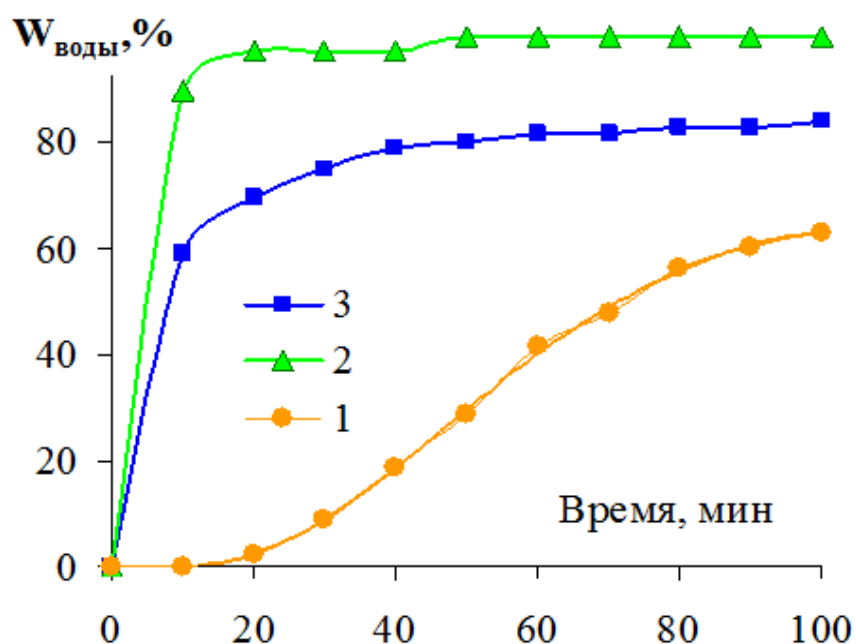


Рисунок 2.3-Кинетики разделения 50% водонефтяной эмульсии при $T=23^{\circ}\text{C}$ после ввода 50% растворов реагента Kemelix D312 на трех разных растворителях.

Максимальный объем выделившейся воды за одинаковое время свидетельствует о наибольшей эффективности деэмульгатора.

3. Экспериментальные исследования межмолекулярных взаимодействий и фазовых переходов в МДС и НДС

3.1 Обоснование подобия МДС и НДС по размерам частиц их дисперсной фазы

Ранее нефть традиционно рассматривалась как сложный молекулярный раствор углеводородов и гетероатомных соединений. Однако накопленный экспериментальный опыт позволил утверждать, что сырая нефть представляет собой сложную нефтяную дисперсную систему (НДС). Ключевым признаком, отличающим дисперсную систему от молекулярного раствора, является наличие фазовой границы раздела и, соответственно, диспергированных частиц.

Прямым экспериментальным подтверждением дисперсной природы нефтей являются данные по распределению частиц дисперсной фазы в них по размерам - рисунок 3.1, полученные по описанной в разделе 2.2 методике.

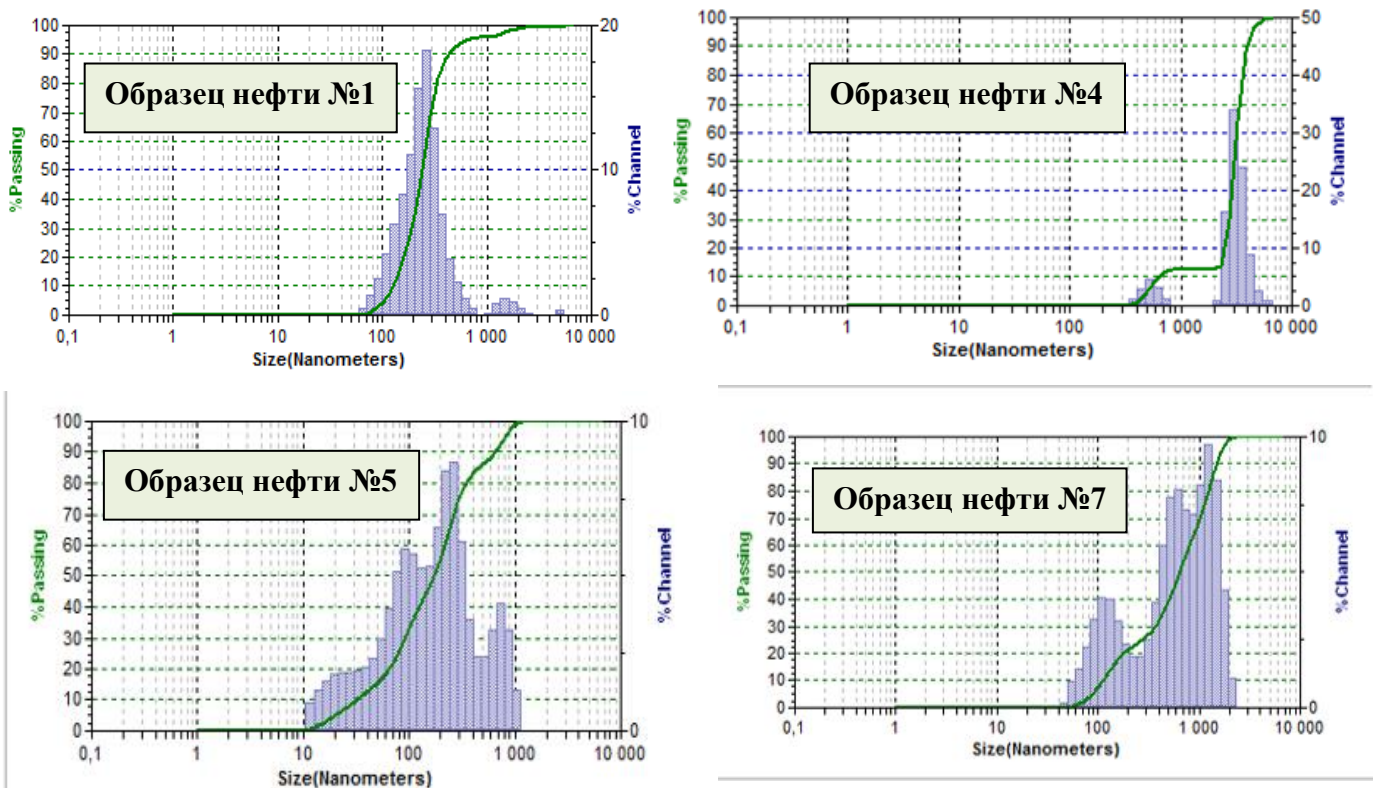


Рисунок 3.1- Пример распределения частиц по размерам частиц их дисперсной фазы для образцов НДС

В соответствии с рисунком 3.1 нефти характеризуются полидисперсным распределением частиц дисперсной фазы по размерам в нано- и микрометровом диапазоне.

Образец нефти №1 демонстрирует растянутое распределение в диапазоне 60,8–6540 нм с максимумом в области 424 нм. Образец нефти №7 имеет распределение в интервале 60,8 -3270 нм с максимумами при 118,8 нм, 525нм, 1225 нм. Образец нефти №4: 344–6540 нм с максимумом 3710 нм; образец нефти № 5-распределение от 10 до 818 нм с максимумами 69,5 нм, 239,8нм, 726нм.

Принадлежность концентрированных МДС к дисперсным системам в данной работе также доказывается наличием в них дисперсных частиц - рисунок 3.2.

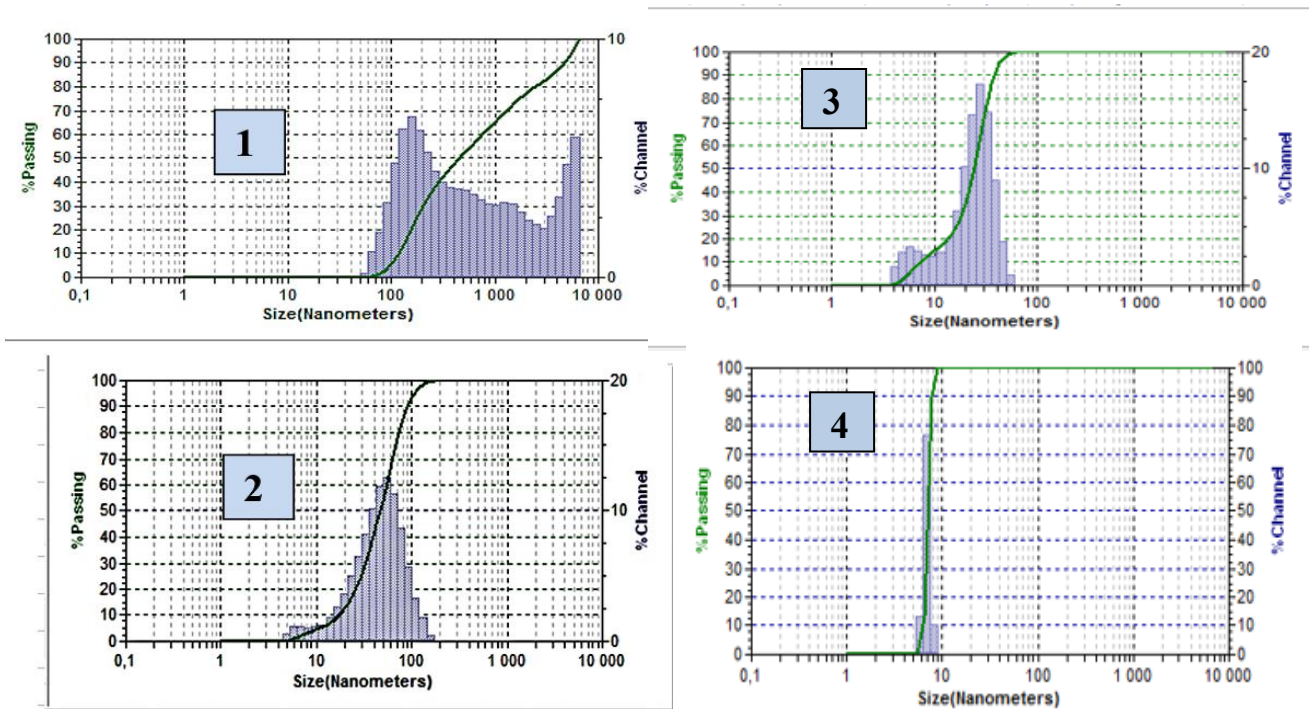


Рисунок 3.2 - Распределения частиц по размерам в 50% товарных формах деэмульгаторов «Рекод-118М» (1) и Separol WF-41 (2); 50% растворов смеси двух реагентов BASF с деэмульгирующим эффектом (3) и неанола АФ 9-12 (4).

Образец МДС-1 имеет распределение в области 51,1~6000 нм с максимумами 189,5нм и 5020нм. Образец МДС-2: 5–200 нм с максимумом~70нм. Образец МДС-3: 5-600нм с максимумом~26,2 нм . Образец МДС-4: 6–8 нм с максимумом 6,94нм.

Таким образом, внутри классов МДС и НДС наблюдается колоссальный разброс размеров частиц – от единиц нанометров до нескольких микрометров, что подтверждает их дисперсную природу.

Из сопоставления рисунков 3.1 и 3.2 следует подобие НДС и МДС по размерам частиц их дисперсной фазы, для которых наблюдается полидисперсное распределение по размерам в идентичном нано- и микрометровом диапазоне.

Для количественной оценки степени подобия применен критерий Колмогорова–Смирнова, который позволяет сравнить эмпирические функции распределения. Статистика критерия вычисляется как максимальное расхождение между кумулятивными функциями распределения двух выборок:

$$D = \sup_x | F_1(x) - F_2(x) |$$

где $F_1(x)$ и $F_2(x)$ – эмпирические функции распределения размеров частиц (по данным доли частиц, размер которых не превышает заданного значения).

Стандартный подход основан на сравнении D полученных значений с критическим $D_{\text{крит}}$, который позволяет проверить нулевую гипотезу о принадлежности двух выборок к одной генеральной совокупности. Однако в контексте данного исследования сравнение с $D_{\text{крит}}$ малоинформативно, поскольку наблюдается высокая гетерогенность образцов внутри групп НДС и МДС. В связи с этим для интерпретации результатов использован подход, основанный на сравнении межгрупповой изменчивости с внутригрупповой.

Были вычислены попарные отклонения Колмогорова–Смирнова для всех исследованных образцов внутри групп образцов НДС (рисунок 3.1) и образцов МДС (рисунок 3.2), а также между этими группами. Диапазон значений $D_{\text{внутригрупп}}$ внутри НДС составил 0,36–0,95. Диапазон значений $D_{\text{внутригрупп}}$ внутри МДС 0,60–0,99. Диапазон межгрупповых значений $D_{\text{межгрупп}}$ 0,48–0,93, что полностью укладываются в объединённый внутригрупповой диапазон (0,36–0,99). Максимальное межгрупповое различие (0,93) не превышает максимальное внутригрупповое различие для НДС (0,95) и незначительно (на 0,06) уступает максимальному различию внутри МДС (0,99). Минимальное

межгрупповое значение (0,48) попадает внутрь интервала внутри МДС (0,60–0,99) и выше минимума внутри НДС (0,36).

Таким образом, можно установить, что различия по размерам частиц дисперсной фазы между образцами НДС и МДС не превышают естественной изменчивости, наблюдаемой внутри образцов НДС и МДС.

3.2 Оценка межмолекулярных взаимодействий в НДС и МДС по величине энергии активации их вязкого течения, рассчитанной по уравнению Аррениуса-Френкеля.

Проведенные в данной работе исследования вязкости нефтей показали, что все изученные их образцы являются неньютоновскими жидкостями, что проявляется в снижении их вязкости с увеличением напряжения сдвига. Кроме того, у всех образцов нефти происходит уменьшение вязкости при повышении температуры. Указанные закономерности являются общими для исследованной выборки и соответствуют общепринятым представлениям о поведении НДС. Типичные реологические зависимости на рисунок 3.3–3.4 иллюстрируются на примере образца нефти №1.

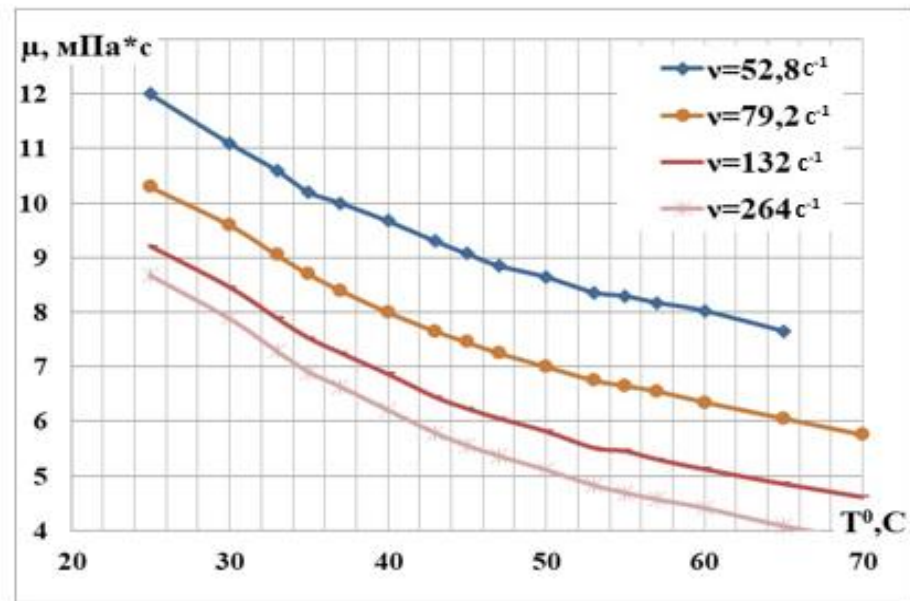


Рисунок 3.3 - Зависимость вязкости μ (мПа·сек) от температуры (T , °C) при различных скоростях сдвига v , c^{-1} для образца нефти №1

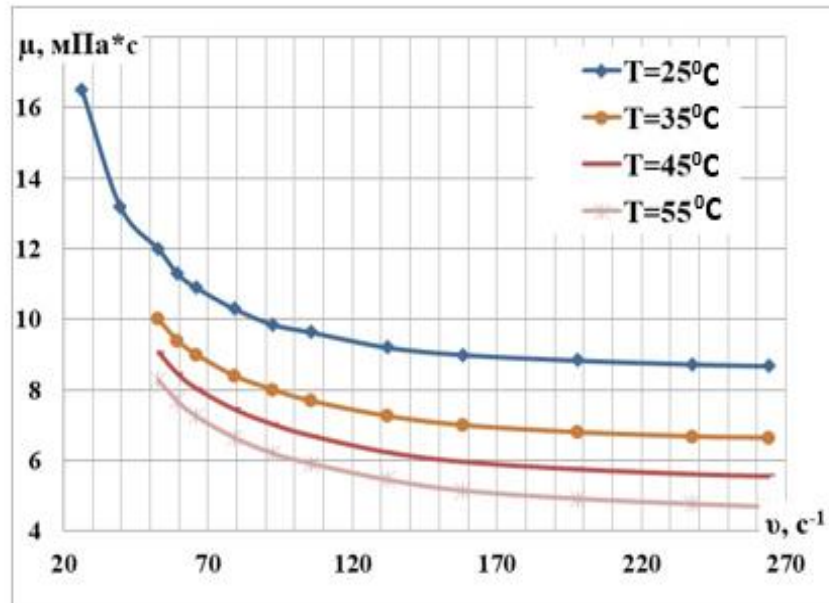


Рисунок 3.4 - Зависимости вязкости μ (мПа·сек) от скорости сдвига v, s^{-1} при разных температурах ($T, ^{\circ}C$) для образца нефти №1

Рисунок 3.5, на котором сопоставлены зависимости вязкости ряда исследованных МДС (композиционных ДЭ Эмалсотрон R2601-А и Рекод-118М, 50% товарных форм неонола АФ 9-6 и АФ 9-12, 30% товарная форма Лапрола 6003-2Б) и образцов нефти №4-5 от скорости сдвига v, s^{-1} при температуре $T=30^{\circ}C$, демонстрирует качественное подобие этих зависимостей.

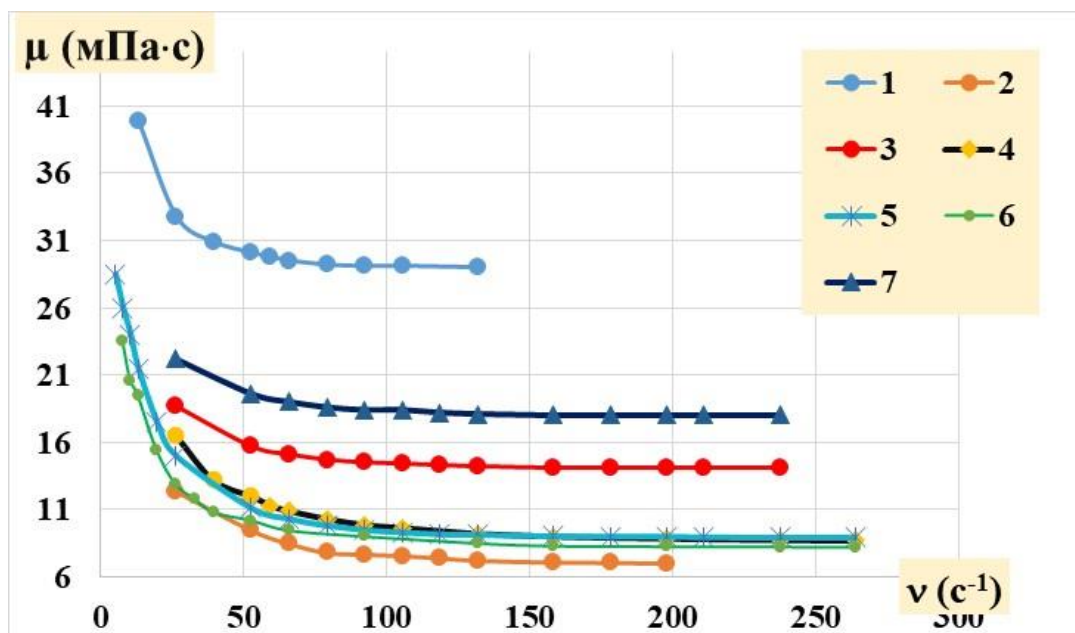


Рисунок 3.5 - Зависимости вязкости μ (мПа·сек) исследуемых жидких дисперсных систем от скорости сдвига v, s^{-1} при температуре $T = 25^{\circ}C$.

Как видно из рисунка 3.5, различие между зависимостями вязкости от скорости сдвига $\mu(v)$ для МДС и НДС имеет количественный характер и не превышает различие среди разных МДС.

Поскольку в большинстве исследований дисперсные системы принято анализировать по их реологическим кривым течения — зависимости напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига (v), — для ряда дисперсных систем получены аналогичные зависимости, представленные на рис. 3.6.

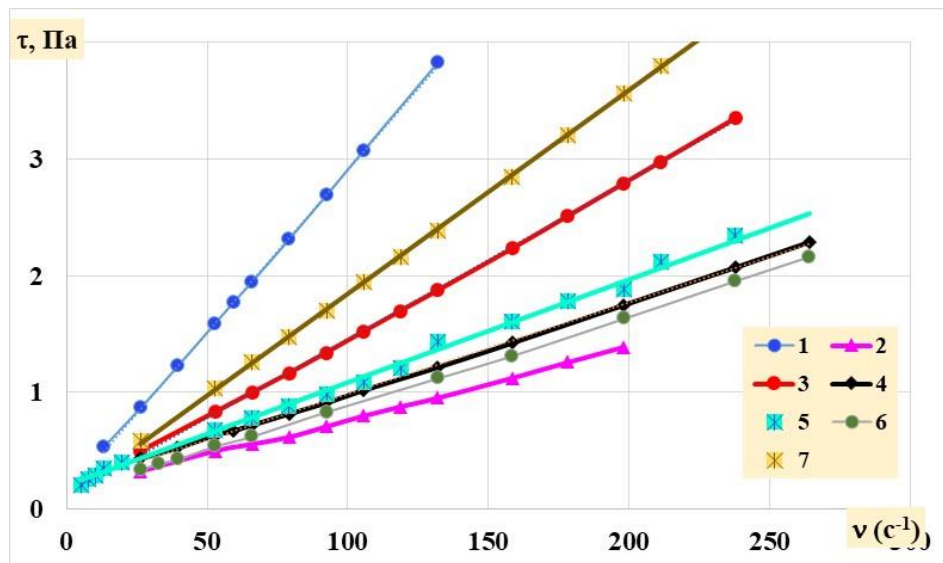


Рисунок 3.6 – Кривые течения $\tau(v)$ для некоторых исследуемых жидких ДС при температуре $T=25^{\circ}\text{C}$: 1–образца нефти №5, 2-3 композиционных деэмульгаторов Эмалсотрон R2601-А (2) и Рекод-118М (3); 4- образца нефти №4; 5- 6- 50% товарные формы неолола АФ 9-12 (5) АФ 9-6 (6) и 30% Лапрола 6003-2Б (7).

Все представленные на рисунке 3.6 кривые течения $\tau(v)$ демонстрируют поведение, характерное для идеальной пластичной неньютоновской жидкости, подчиняющейся уравнению Бингама. Это подтверждается высокой степенью линейности экспериментальных зависимостей напряжения сдвига τ от скорости сдвига v (достоверность $R^2 \geq 0,999$) с очень низким и практически идентичным для всех систем предельным напряжением сдвига τ_0 , не превышающим 0,2 Па.

Для верификации вывода, что различия между исследованными МДС и НДС по представленным на рисунках 3.5-3.6 параметрам носят количественный характер, проведен статистический анализ параметров реологической модели

Бингама. Оценка значений предельного напряжения сдвига (τ_0) и пластической вязкости (η_{pl} для всех исследованных образцов при температуре 25 °С, а также их 95% доверительные интервалы (ДИ) представлены в таблице 3.1. Обработка данных осуществлялась с помощью надстройки «Пакет анализа» в Excel для каждого исследуемого образца.

Таблица 3.1 – Статистические параметры модели Бингама для исследованных образцов при температуре 25 °С

Образец	τ_0 , Па	95% ДИ для τ_0 , Па	η_{pl} , мПа·с	95% ДИ для η_{pl} , мПа·с
Образец нефти №4	0,198	[0,179; 0,216]	7,86	[7,73; 7,99]
Эмальсотрон	0,142	[0,114; 0,171]	6,24	[6,01; 6,46]
Рекод-118М	0,082	[0,0606; 0,104]	13,6	[13,5; 13,8]
Неонол АФ9-12 (50%)	0,149	[0,128; 0,170]	8,19	[8,04; 8,35]
Лапрол 6003-2Б (30%)	0,0857	[0,0645; 0,107]	17,6	[17,4; 17,7]
Образец нефти №5	0,108	[0,0820; 0,134]	28,05	[27,72; 28,38]
Неонол АФ 9-6 (50%)	0,136	[0,121; 0,152]	7,60	[7,48; 7,72]

Анализ данных, приведенных в таблице 3.1, позволил сделать следующие выводы: Все значения τ_0 находятся в узком диапазоне 0,06–0,22 Па. Для подавляющего большинства образцов наблюдается статистически значимое перекрытие 95% доверительных интервалов. Так, интервалы для ДЭ Эмальсотрон (0,114–0,171), 50% товарной формы неонола АФ 9-12 (0,128–0,170) и неонола АФ 9-6 (0,121–0,152) и образца нефти №5 (0,082–0,134) взаимно перекрываются, что указывает на отсутствие значимых различий по этому параметру. Интервалы Рекод-118М и 30% товарной формы Лапрола 6003-2Б также перекрываются с образцом нефти №5. Даже для образца с наибольшим значением

(образец нефти №4), верхняя граница его интервала (0,216 Па) незначительно превышает 0,2 Па и практически достигает нижней границы интервала ДЭ Эмальсотрон (0,171 Па). Это расхождение, составляющее менее 0,02 Па, находится в пределах погрешности измерений и не противоречит общему выводу. Таким образом, по параметру τ_0 все исследованные образцы статистически значимо не различаются.

По пластической вязкости наблюдается ожидаемый количественный разброс. Однако разброс параметров внутри самого класса исследуемых НДС (образцы нефти №4: $\sim 7,9$ мПа·с и нефти №5: $\sim 28,1$ мПа·с) существенно больше, чем различия между некоторыми НДС и МДС. Например, образец нефти №4 по вязкости статистически ближе к неонолам АФ 9-6 и АФ 9-12 (7,6–8,2 мПа·с), чем к другому образцу нефти (№5). Таким образом, количественные различия не выходят за пределы естественной вариации, присущей как самому классу НДС, так и классу МДС.

Однако стандартный анализ зависимостей вязкости исследуемых жидких ДС от температуры $\mu(T)$ (рисунок 3.3); напряжения сдвига $\mu(\tau)$ (рисунки 3.4-3.5) и кривым течения $\tau(v)$ (рисунок 3.6) подтверждает неньютоновский характер их течения, но не позволяет судить по ним о происходящих в НДС и МДС физико-химических процессах, в частности структурных трансформациях при изменении температуры и сдвиговых воздействиях на них.

Структурные изменения в исследуемых дисперсных системах выявляются при анализе температурной зависимости их вязкости в «Аррениусовских координатах», то есть по зависимости логарифма вязкости $\ln(\mu)$ от обратной абсолютной температуры ($1/T, K$). *Достоинство такого анализа вязкости ДС заключается в возможности оценивать по экспериментальным данным значения энергии активации вязкого течения E , характеризующие в ДС межмолекулярные и межчастичные взаимодействия, то есть исследовать ДС на уровне межмолекулярных взаимодействий, очень чувствительных к происходящим в них структурным трансформациям.*

Пример температурной зависимости вязкости в координатах $\ln(\mu)$ от $1/T$ для образцов НДС и НДС представлены на рисунке 3.7.

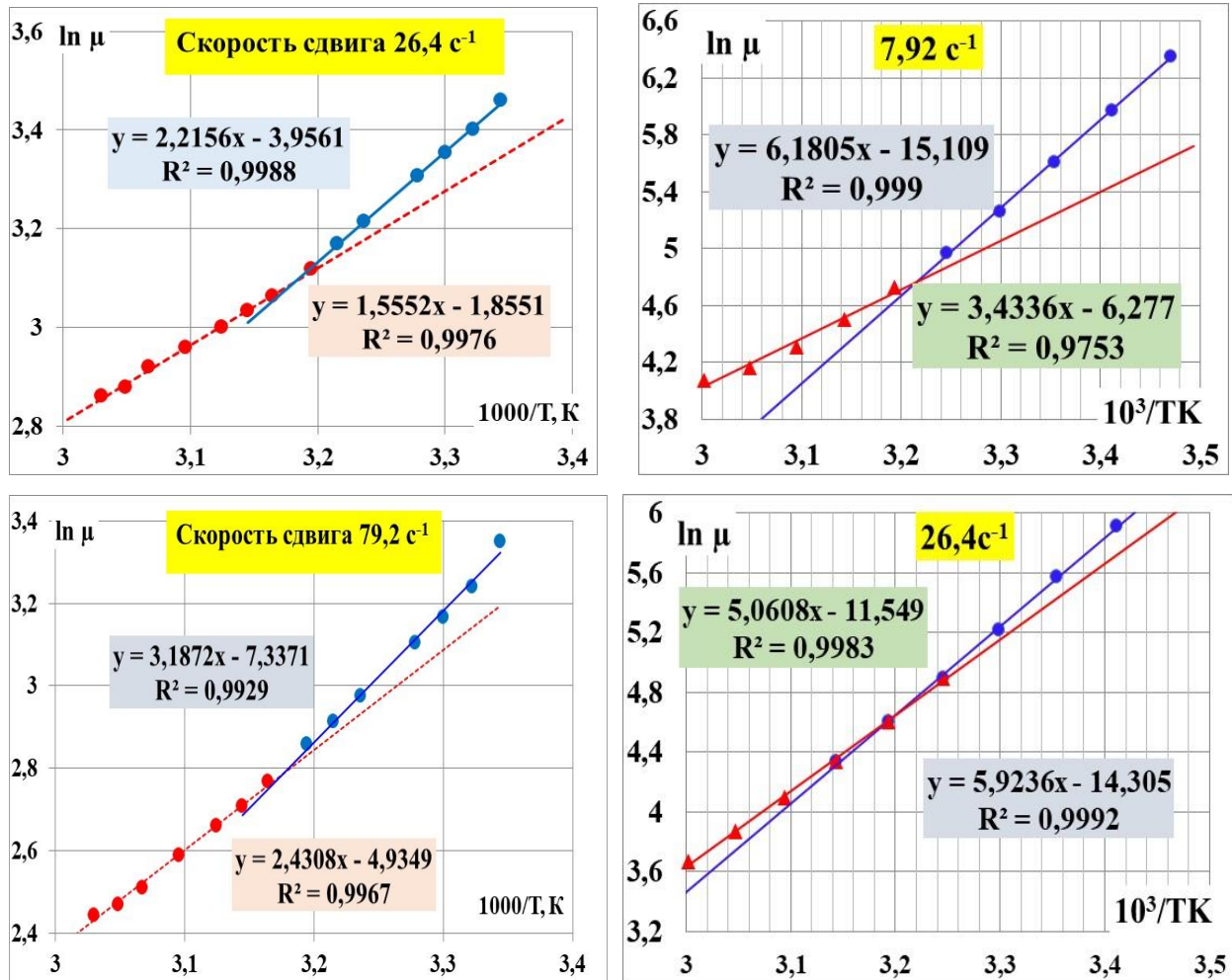


Рисунок 3.7 - Зависимости $\ln(\mu, \text{мПа}\cdot\text{сек})$ от $1/T, K$ при разных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ (c⁻¹): слева – НДС (образец нефти №6); справа- МДС (100% неонол 9-6 с малым содержанием примесей (2–5 мас%)).

Характерной особенностью для всех исследованных НДС и МДС является то, что в области относительно низких скоростей сдвига ($\dot{\gamma} \approx 20\text{--}70 \text{ c}^{-1}$) зависимости $\ln(\mu)$ от $1/T$ разбиваются на два линейных участка. Для демонстрации невозможности описания зависимостей $\ln \mu$ от $1/T$ для исследованных ДС единой прямой, каждая из линий тренда на рисунке 3.7 экстраполирована за пределы их температурных областей. Как видим, отклонения экспериментальных точек от экстраполированных прямых на рисунке 3.7 являются статистически значимыми.

Для количественного подтверждения наличия перегиба при $T^* \approx 45\text{C} \pm 10^0\text{C}$ применен классический тест Чоу (F-тест) в R-среде, позволяющий сравнить

качество аппроксимации экспериментальных данных единой линейной регрессией и двумя независимыми прямыми для областей $T < T^*$ и $T > T^*$. Значение F-статистики рассчитывалось по формуле:

$$F = \frac{(RSS_p - RSS_{ur})/k}{RSS_{ur}/(n_1 + n_2 - 2k)} \quad (3.1)$$

где RSS_p — сумма квадратов остатков *общей* модели (предполагает отсутствие сдвига), $RSS_{ur} = RSS_1 + RSS_2$ — сумма квадратов остатков отдельных моделей (учитывает сдвиг), k — количество оцениваемых параметров в регрессионной модели, включая свободный член, n — количество наблюдений.

Полученное значение F-статистики сравнивалось с критическим (табличным) значением распределения Фишера при уровне значимости $\alpha = 0,05$. Дополнительно рассчитывалось p-значение, позволяющее оценить вероятность наблюдать такое значение F-статистики при условии справедливости нулевой гипотезы об отсутствии структурного сдвига.

Значение F-статистики (Чоу) при $F_{кр} (\alpha=0.05) = 5,8$ для образца НДС (рисунок 3.7) ($v \approx 26,4 \text{ с}^{-1}$) составило $F = 45,7$, $p\text{-value} = 2,4 \cdot 10^{-6}$, для образца МДС ($v \approx 7,92 \text{ с}^{-1}$) (рисунок 3.7) $F = 79,5$, а соответствующее $p\text{-value} = 5,2 \cdot 10^{-6}$, что значительно ниже принятого уровня значимости $\alpha = 0,05$. Значения F-статистики (45,7 и 79,5) многократно превышают критическое значение 5,8. Это говорит о том, что разделение выборки на два температурных интервала объясняет вариацию данных значительно лучше, чем единая прямая. Малые значения p-value позволяют с практически полной уверенностью отвергнуть нулевую гипотезу об отсутствии структурного сдвига. Аналогичные результаты получены для всех исследованных образцов МДС и НДС.

Наличие перегиба на зависимостях $\ln(\mu)$ от $1/T$ при температуре T^* свидетельствует о скачкообразном изменении энергии активации вязкого течения E , а, следовательно, и межмолекулярных взаимодействий при этой температуре. Причем для большинства МДС и НДС значения T^* близки и лежат в интервале $45^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$.

Обнаружение данного перегиба при $T^* \approx 45\text{C} \pm 10^0\text{C}$ не является новым экспериментальным фактом и неоднократно отмечался в работах по исследованию НДС последних лет – смотри раздел 1.3.3. По нашей гипотезе, в более ранних исследованиях причиной того, что наличие перегиба на кривых $\ln(\mu)$ от $1/T$ при $T^* \approx 45^0\text{C} \pm 10^0\text{C}$ не выявлялось у НДС, является преобладание методики капиллярной вискозиметрии для исследования вязкости, которая согласно ГОСТ 33–2016 [180] является регламентированной для нефтей до сих пор.

Эту гипотезу подтверждает рисунок 3.8, который демонстрирует, что перегиб на зависимостях $\ln(\mu)$ от $(1/T)$ во многих НДС капиллярным методом действительно может не выявляться

Проведённый статистический анализ с использованием теста Чоу в R-среде подтверждает это наблюдение. Для зависимости, полученной капиллярным методом при $T^* \approx 45\text{C} \pm 10^0\text{C}$, тест не выявил статистически значимого изменения параметров регрессии: низкое значение F-статистики (3,7) при критическом уровне $F_{\text{кр}} = 5,78$ ($\alpha = 0,05$) и высокое p -value = 0,1 свидетельствуют о том, что разделение выборки на два линейных участка статистически не обосновано. Экспериментальные данные с высокой надёжностью описываются единой линейной регрессией на всём температурном диапазоне.

Причем наибольшее расхождение между полученными капиллярным и ротационным методами зависимостями наблюдается в области малых скоростей сдвига, при высоких скоростях это различие уменьшается. Полагается, что в капиллярном вискозиметре жидкость испытывает напряжения сдвига, достаточные для разрушения дисперсных частиц в НДС и МДС и, как следствие, искажению исходной структуры системы, что в ротационном вискозиметре достигается при больших скоростях сдвига (смотри далее раздел 3.4).

Статистический анализ с применением теста Чоу в R-среде подтверждает данную интерпретацию и позволяет количественно оценить влияние скорости сдвига на выявляемость структурных переходов.

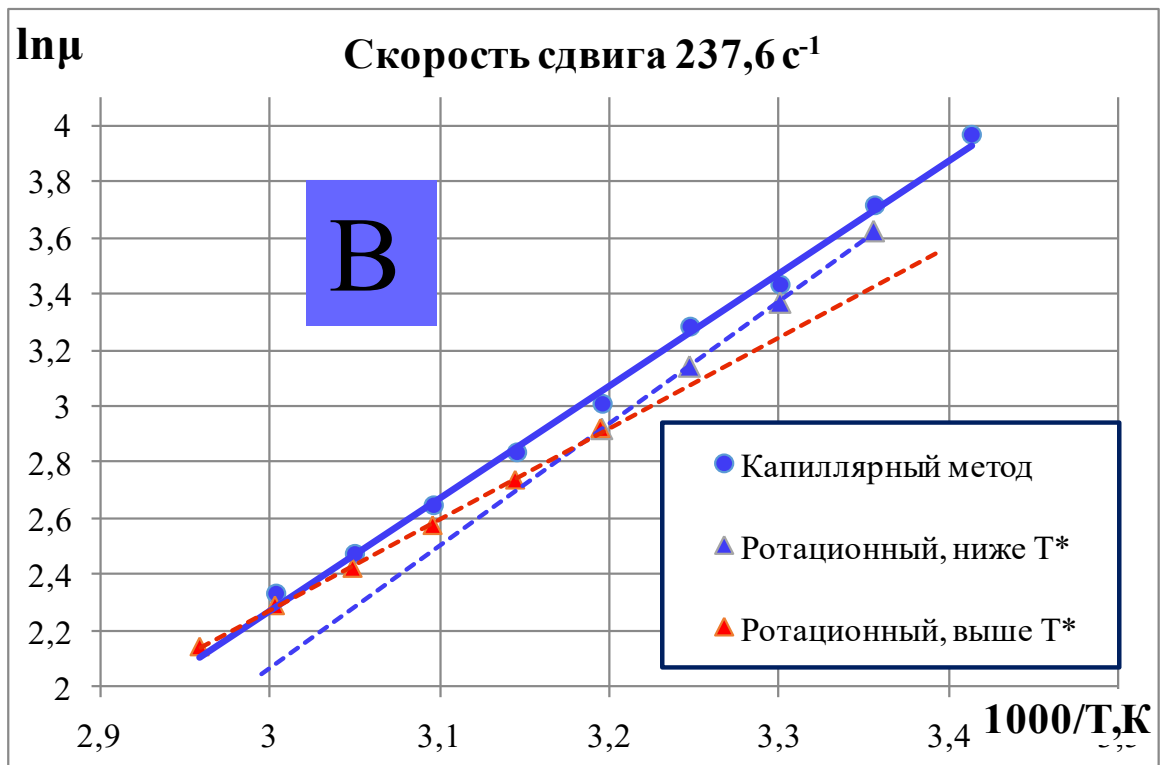
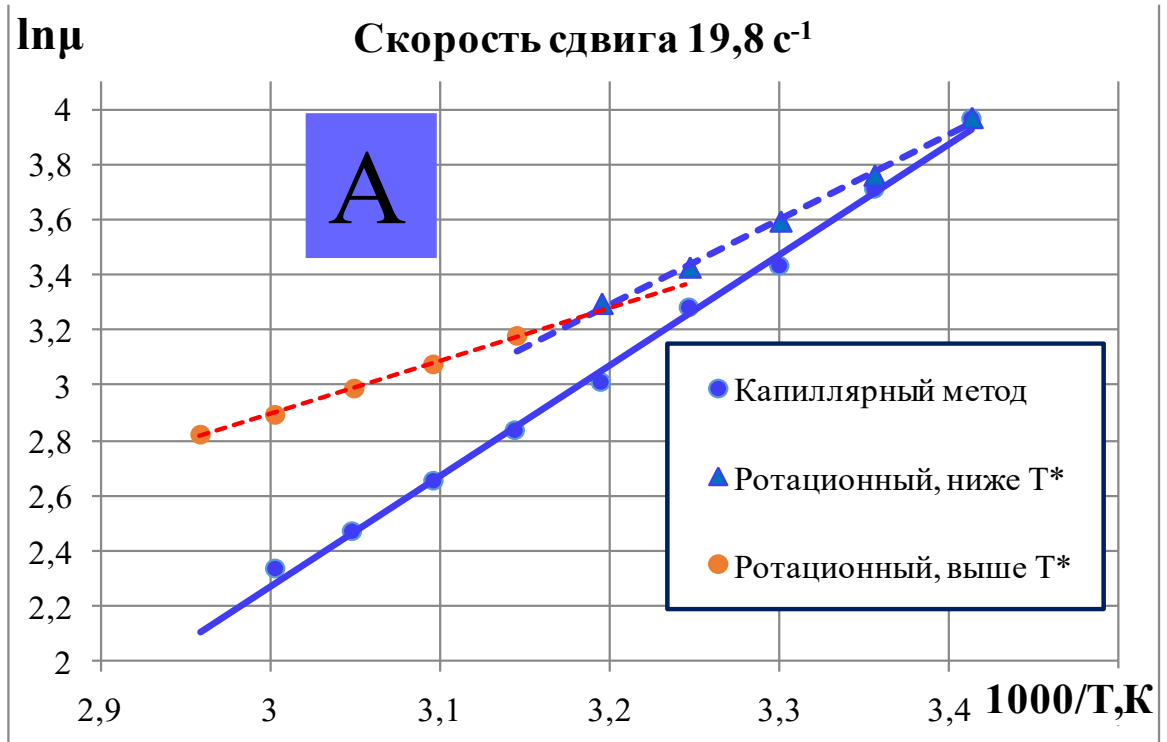


Рисунок 3.8 - Зависимости $\ln(\mu, \text{ мПа}\cdot\text{сек})$ от $1000/T$, полученные с помощью капиллярного и ротационного вискозиметров при скорости сдвига $19,8 \text{ c}^{-1}$ (А) и $237,6 \text{ c}^{-1}$ (В) на примере образца нефти №7.

При малой скорости сдвига $19,8\text{c}^{-1}$ ротационный метод фиксирует наличие статистически значимого структурного перехода: значение F-статистики составляет 123 при критическом уровне $F_{\text{кр}} = 5,78$ ($\alpha = 0,05$), а p-значение равно $5,59 \cdot 10^{-5}$. Именно в этой области расхождение с данными, полученными капиллярным вискозиметром максимально, поскольку последние соответствуют уже разрушенной структуре. При высокой скорости сдвига $237,6\text{c}^{-1}$ ротационный метод также создает напряжения, достаточные для разрушения дисперсных частиц, что сближает условия измерения в обоих методах. Как следствие, расхождение между ними сокращается, однако тест Чоу демонстрирует резкое возрастание значимости структурного перехода: F-статистика увеличивается до 422,81, а p-значение снижается до $2,65 \cdot 10^{-6}$. Наблюдаемое увеличение F-статистики обусловлено не возрастанием амплитуды самого перегиба, а существенным снижением случайного разброса экспериментальных данных в области высоких скоростей сдвига, вследствие чего остаточная дисперсия становится минимальной.

То, что при малых напряжениях и скоростях сдвига перегиб на зависимостях $\ln(\mu)$ от $1/T$ наблюдается не только в НДС, но и в концентрированных МДС, причем почти при идентичных значениях $T^* \approx 45^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, по-видимому, впервые установлено в наших работах [181-183]. Отметим также, что отсутствие такого перегиба замечено у образца практически не текучей нефти с вязкостью выше 3 000 мПа·с при $T=25^\circ\text{C}$ с очень стабильными частицами дисперсной фазы микронных размеров (рисунок 3.9).

Проведенный тест Чоу в R-среде не выявил статистически значимого изменения параметров регрессии при $T^* \approx 45^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. Так, для зависимости, полученной при скорости сдвига $6,6\text{c}^{-1}$, низкое значение F-статистики = 1,33 и высокое значение p-value = 0,32 свидетельствуют о том, что использование двух прямых статистически не обосновано, и экспериментальные данные адекватно описываются единой линейной регрессией.

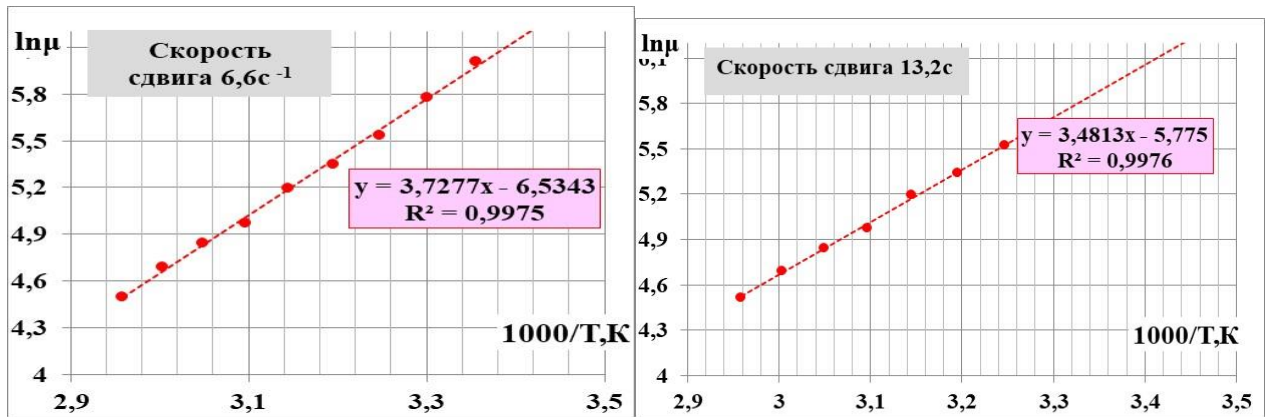


Рисунок 3.9 - Зависимости $\ln(\mu, \text{мПа} \cdot \text{сек})$ от $1000/T$ для образца нефти №7 (РНГ, Якутия) при скоростях сдвига $6,6 \text{ с}^{-1}$ (слева) и $13,2 \text{ с}^{-1}$ (справа).

Далее установлено, что качественное подобие НДС и МДС проявляется в зависимости от скорости сдвига рассчитанных по уравнению Аррениуса-Френкеля (1.8) значений энергии активации вязкого течения E . Оказалось, что при повышении скорости сдвига в области относительно малых значений (менее 100 с^{-1}), возможно как снижение, так и увеличение энергии активации вязкого течения E причем как при $T < T^*$, так и $T > T^*$ областях. Данный эффект подтверждают значения коэффициента « k » перед « x » в приведенных на рисунках 3.11–3.13 уравнениях линий тренда зависимостей $\ln(\mu)$ от $1/T$ на примере трех принципиально разных ДС по химсоставу, таблица 3.2, а также примеры на рисунке 3.10.

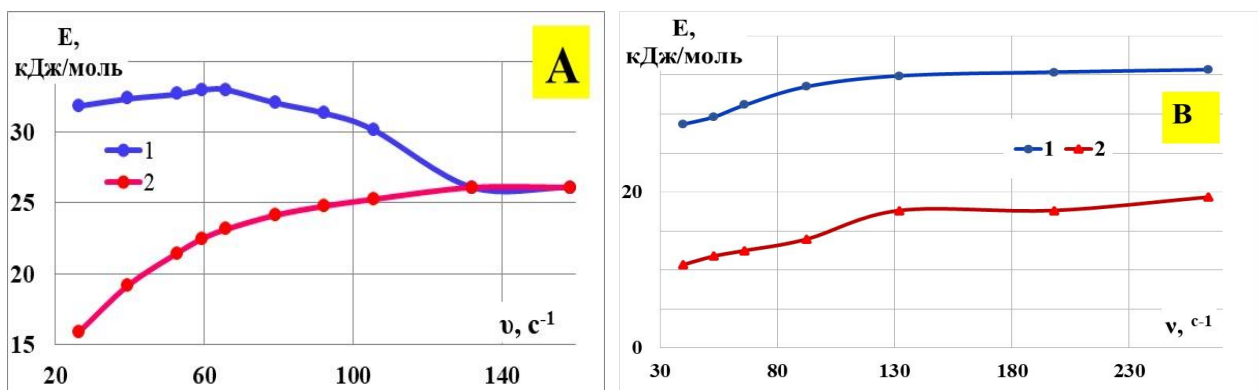


Рисунок 3.10 - Зависимости значений энергии активации E , рассчитанной по уравнению (1): 1 - при температурах $T < T^*$ » 2 – при $T > T^*$ на примере образца НДС- А (образец нефти №3) и МДС- Б (50% спиртовой раствор деэмульгатора Реапон 19ТН)

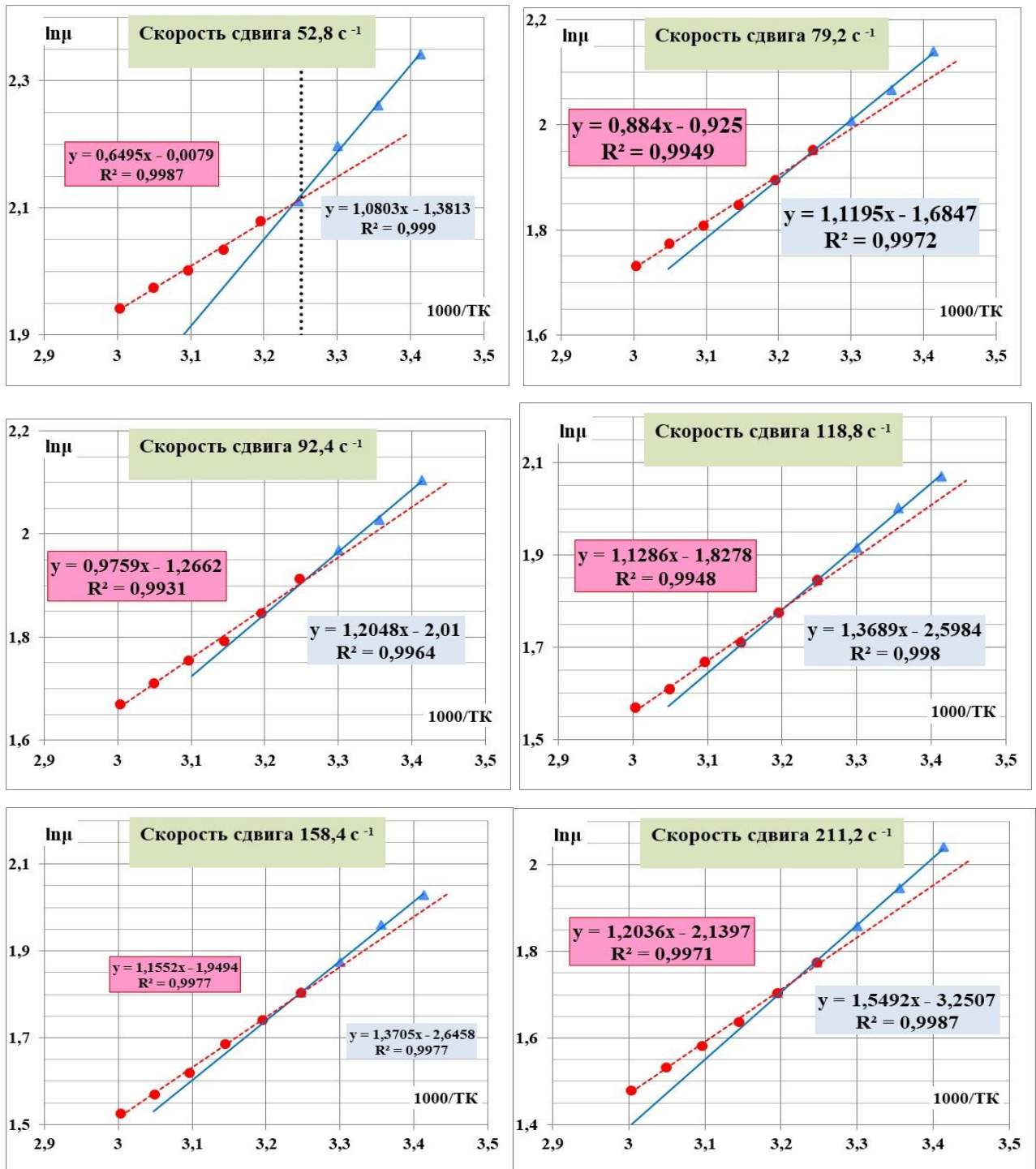


Рисунок 3.11 - Зависимости $\ln(\mu, \text{мПа}\cdot\text{сек})$ от $1000/T$ при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ для деэмульгатора Эмальсотрон R2601-А. Статистическая значимость различий углов наклона подтверждена для всего диапазона скоростей сдвига: расчётные значения F-статистики (от 50,3 до 38,2) значительно превышают критическое значение $F_{\text{кр}}(0,05)=5,14$, p-значения не превышают $3,9 \cdot 10^{-4}$.

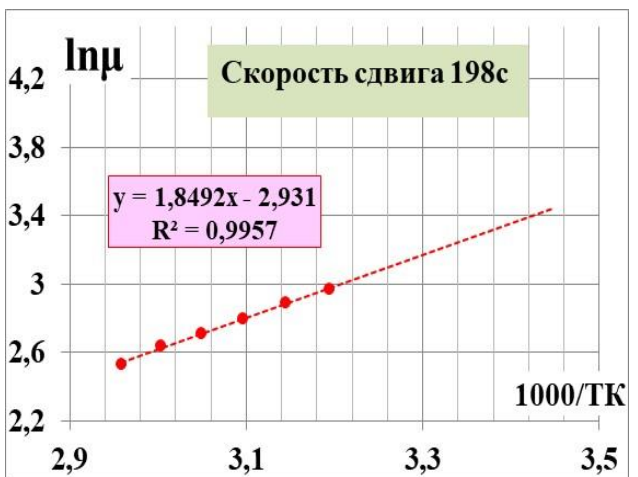
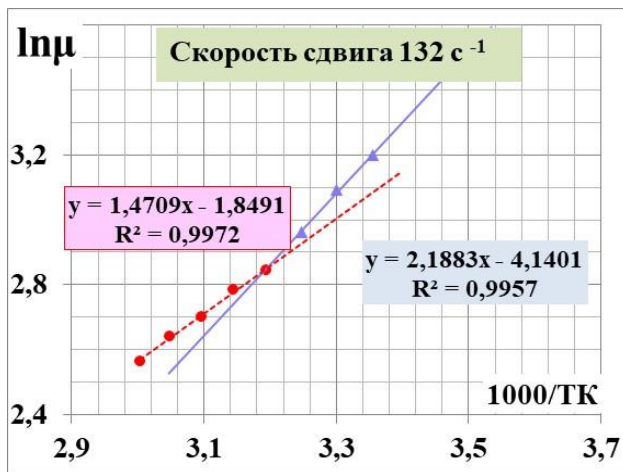
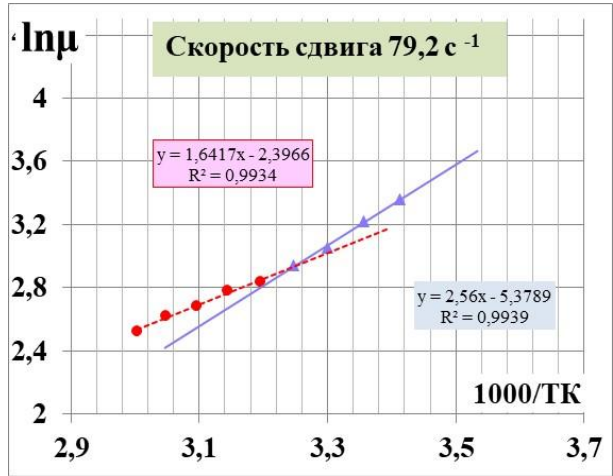
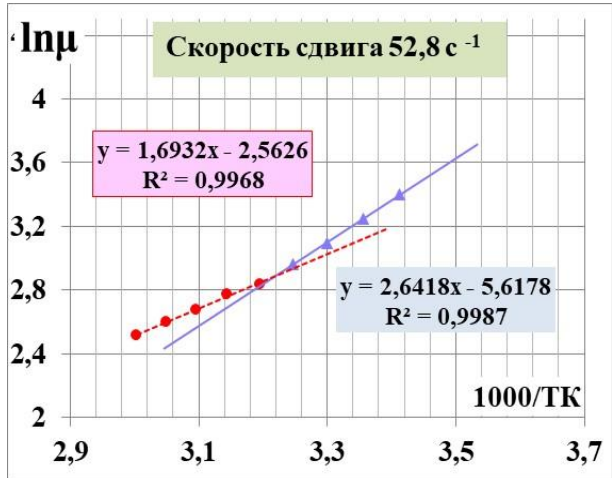
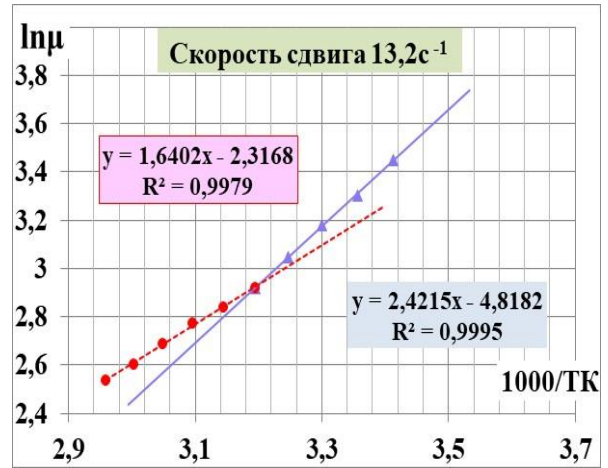
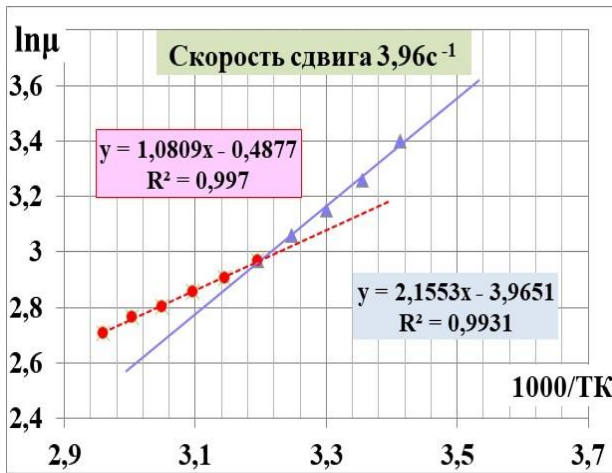


Рисунок 3.12 - Зависимости $\ln(\mu, \text{мПа}\cdot\text{сек})$ от $1000/T$ при различных скоростях сдвига v для 50% спиртового раствора деэмульгатора Реапон 19ТН. Статистическая значимость различий углов наклона подтверждена для почти всего диапазона скоростей сдвига: расчётные значения F-статистики (от 49,8 до 95,9) значительно превышают критическое значение $F_{\text{кр}}(0,05)=5,14$, p-значения $< 1,83 \cdot 10^{-4}$. При скорости сдвига 198c^{-1} : F-статистика=0,29, p-значение $\sim 7,73\text{e}-01$.

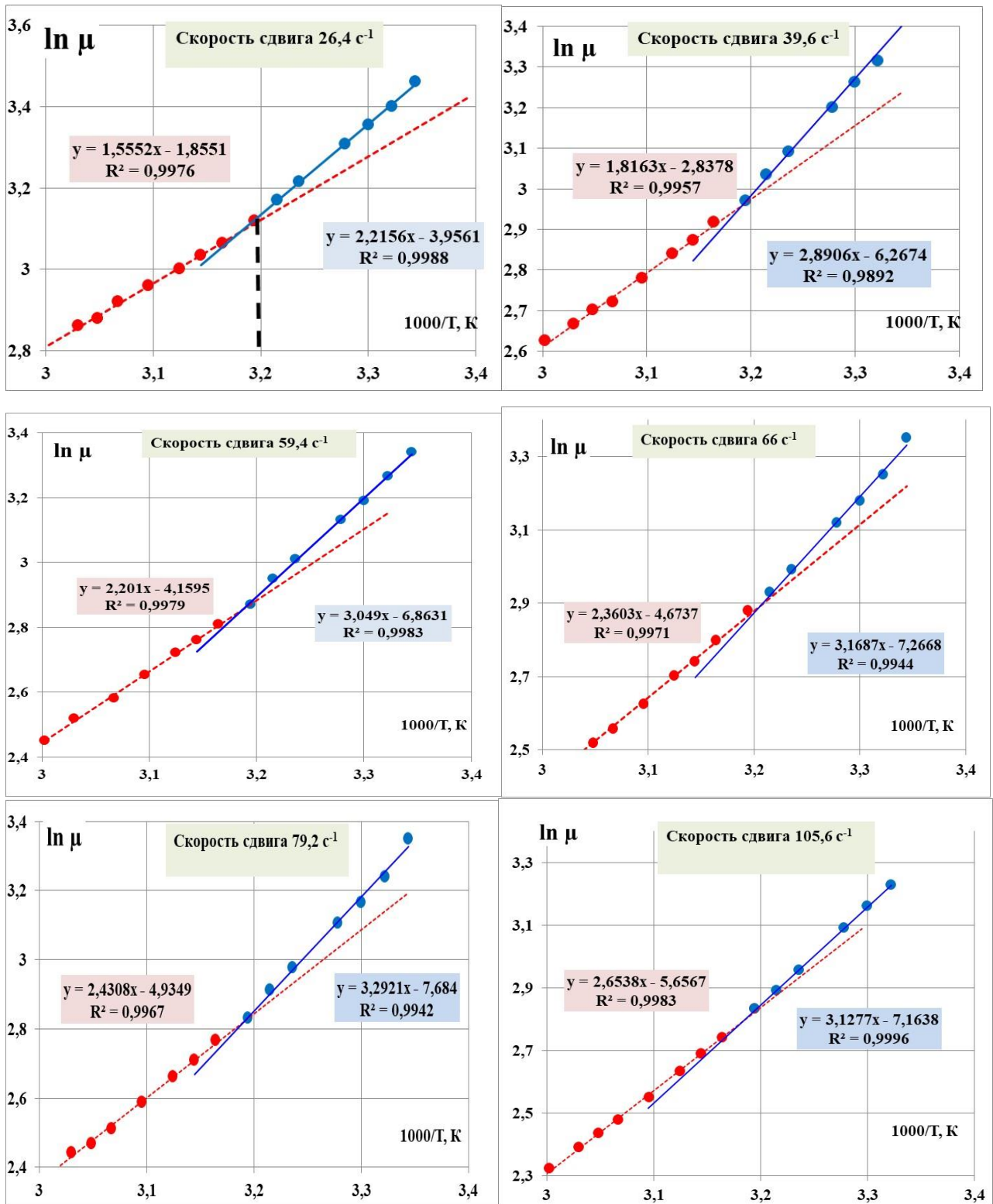


Рисунок 3.13 - Зависимости $\ln(\mu, \text{мПа}\cdot\text{сек})$ от $1/T$ для образца нефти №5 при разных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$. Статистическая значимость различий углов наклона подтверждена для всего диапазона скоростей сдвига: расчётные значения F-статистики (от 114,6 до 7,7) значительно превышают критическое значение $F_{\text{кр}}(0,05)=5,14$, p-значения не превышают $9,42 \cdot 10^{-3}$.

Таблица 3.2. Значения коэффициента k уравнения линий тренда в координатах Аррениуса ($\ln(\mu)$ от $1/T$) для исследованных образцов НДС и МДС в областях температур ниже $T < T^*$ и выше $T > T^*$ температуры фазового перехода

Объект	Скорость сдвига, с^{-1}	Значения коэффициента k	
		При $T < T^*$	При $T > T^*$)
Нефть №1 Муравленковское м-е	52,8	2,1	1,4
	79,2	2,4	1,7
Нефть №2 Усть-Тегусское м-е	13,2	4,8	2,7
	19,8	4,9	3,2
Нефть №3 Кичуйское м-е	52,8	3,9	2,6
	79,2	3,9	2,8
Нефть №4 Майское м-е	52,8	3,9	2,7
	79,2	4,0	3,0
Нефть №6 Протазановское м-е	52,8	2,9	2,2
	79,2	3,2	2,4
Нефть №7 Западно-Салымское м-е	52,8	3,8	2,5
	79,2	4,2	2,8
Деэмульгатор Эмалсотрон R2601-Ф	52,8	1,0	0,6
	79,2	1,1	1,0
Деэмульгатор Дин-2Е	52,8	1,5	0,9
	79,2	1,8	1,0
Деэмульгатор Рекод-118М	52,8	1,6	1,0
	79,2	1,9	1,3
50% спиртовый раствор Реапона 19 Тн	52,8	2,3	1,7
	79,2	2,6	1,7
50% раствор Реапона 19 Тн на бинарном растворителе	52,8	2,8	1,6
	79,2	2,8	1,7
Смесь 50% спиртовых растворов двух Ketelіx: D513 с D308	52,8	1,6	0,7
	79,2	1,9	0,8
75 % товарная форма Реапон 3Т	52,8	2,6	1,8
	79,2	3,0	2,0
75 % товарная форма Реапон 3ТН	52,8	2,8	1,9
	79,2	3,1	2,3
50% спиртовой раствор Неонола АФ 9-12	52,8	1,8	1,1
	79,2	2,3	1,4
50% спиртовой раствор Неонола АФ 9-6 50%	52,8	3,5	1,4
	79,2	4,0	1,7

Таким образом, общей особенностью исследованных ДС является наличие интервала скоростей сдвига, в котором энергия активации вязкого течения E определяемая по уравнению Аррениуса-Френкеля, возрастает с увеличением скорости сдвига. Однако согласно уравнению Аррениуса-Френкеля (1.8), увеличение энергии активации E с ростом скорости сдвига должно приводить к росту вязкости, что противоречит общепринятым экспериментальным данным, согласно которым вязкости всех исследованных образцов НДС и МДС независимо от температуры снижаются при повышении скорости или напряжения сдвига – смотри примеры на рисунке 3.5. В таком случае проведенное исследование приводит к выводу о наличии ограничений использования уравнения Аррениуса-Френкеля для описания температурной зависимости вязкости НДС и МДС. Как будет показано ниже, причиной этого является не учет в данном уравнении энтропийного фактора, который для НДС и МДС является очень значимым.

3.3 Исследование межмолекулярных взаимодействий и структурных трансформаций в НДС и МДС по термодинамическим параметрам

Единственным теоретическим обоснованным уравнением с четкой физико-химической природой всех компонентов, позволяющим оценить изменения энтропии в ДС при их вязком течении, является уравнение Эйринга (1.9–1.10). С целью выяснения принципиального отличия уравнения Эйринга от Аррениуса-Френкеля вновь сопоставим эти уравнения в логарифмическом виде.

В соответствии с уравнением Аррениуса-Френкеля (1.8) имеем:

$$\ln \mu = \ln C + E/RT \quad (3.2)$$

где C - предэкспоненциальный множитель уравнения, который слабо зависит от температуры и не зависит от скорости или напряжения сдвига

А согласно уравнению Эйринга (1.10) получаем:

$$\ln \mu = \ln B + \Delta G/RT = \Delta H/RT - (\Delta S/R - \ln B) = \Delta H/RT - A \quad (3.3)$$

где $A = \Delta S/R - \ln B$, B - предэкспоненциальный множитель уравнения.

Согласно (3.3), если экспериментальные данные для исследуемой жидкости удовлетворяют уравнению Эйринга, то, как и в случае уравнения Аррениуса-Френкеля, уравнения линий тренда этих данных в «аррениусовских переменных» $\ln \mu$ от $1/T$ должны иметь вид:

$$y = kx - A \quad (3.4)$$

При использовании уравнения Эйринга (3.3) для описания экспериментальных данных, по величине коэффициента « k » уравнения (3.4) находится изменение энтальпии $\Delta H = k \cdot R$, величина которой является некоторым аналогом энергии активации вязкого течения E в уравнении Аррениуса-Френкеля (3.1). Далее, с целью упрощения и в соответствии с рядом работ [148-151] будем условно полагать, что $E = \Delta H$. Но подчеркнем, что E не равно ΔG , как полагается, например, в [158].

Помимо ΔH уравнение (3.4) позволяет находить значения параметра « A », по которым можно оценивать изменения энтропии активации вязкого течения по соотношению:

$$\Delta S = R (A + \ln B) \quad (3.5)$$

Сложность расчетов ΔS обусловлена неопределенностью предложенных в литературе методик нахождения значений предэкспоненциального множителя « B » уравнения Эйринга (смотри выше в разделе 1.3.2 уравнения 1.12-1.14). То, что рассчитанные по предложенным в литературе методикам значения « B » могут отличаться на несколько порядков продемонстрировано в таблице 3.3 на примере 50%-раствора неонола АФ 9-12 с молярной массой $M = 0,748 \text{ кг/моль}$ и плотностью $\rho = 1042 \text{ кг/м}^3$ при температуре $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Вследствие этого значительно различаются и значения ΔS , причем не только по абсолютному значению, но даже по знаку – табл. 3.4, рисунок 3.12.

Таблица 3.3- Значения B и $\ln B$, рассчитанных разными методами

Метод определения	$B(\text{мПа}\cdot\text{с})$	$\ln B$
по Эйрингу	0,00055	-7,49
по Фросту при $T=313\text{K}$	0,02155	-3,83
по Тагер	0,1	-2,31

С теоретической точки зрения, отрицательное значение ΔS интерпретируется в литературе как уменьшение беспорядка в системе, что предполагает возникновение некоторой упорядоченной структуры в процессе течения жидкости [149]. Однако для МДС в виде 50% спиртового раствора неанола АФ 9–12 со сферическими мицеллами размером менее 10 нм, возникновение более упорядоченной структуры во время течения маловероятно. Это особенно справедливо для температурного режима $T > T^*$, когда тепловое движение частиц способствует дестабилизации системы.

На этом основании в данной работе *выдвигается гипотеза, что получение отрицательных значений энтропии активации ΔS в ряде работ [148-150,161,162] является следствием ограниченной применимости имеющихся в литературе методик расчета параметра «В», что подтверждают данные в табл. 3.3–3.4 и рис. 3.14.*

Таблица 3.4- Расчет ΔS от скорости сдвига для 50%спиртового раствора неанола АФ 9-12 при разных способах расчета значений В при $T < T^*$ и $T > T^*$

	ΔS Дж/(моль К) при $T < T^*$ по значениям В		
Скорость сдвига	В по Эйрингу	В по Фросту	В по Тагер
52,8	-30,61	-0,19	12,56
66	-23,99	6,41	19,17
79,2	-18,65	11,75	24,51
92,4	-16,11	14,29	27,05
105,6	-14,44	15,96	28,72
118,8	-12,21	18,19	30,95
132	-9,35	21,05	33,81
158	-7,08	23,32	36,03
178	-4,36	26,04	38,81
264	-3,12	27,28	40,04

	ΔS Дж/(моль К) при $T > T^*$ по значениям В		
Скорость сдвига	В по Эйрингу	В по Фросту	В по Тагер
52,8	-49,79	-19,39	-6,62
66	-42,39	-11,98	0,77
79,2	-38,42	-8,02	4,73
92,4	-37,17	-6,76	5,99
105,6	-34,76	-4,36	8,4
118,8	-31,68	-1,27	11,48
132	-29,55	0,85	13,61
158	-26,46	3,94	16,7
178	-23,99	6,41	19,17
264	-19,24	11,15	23,92

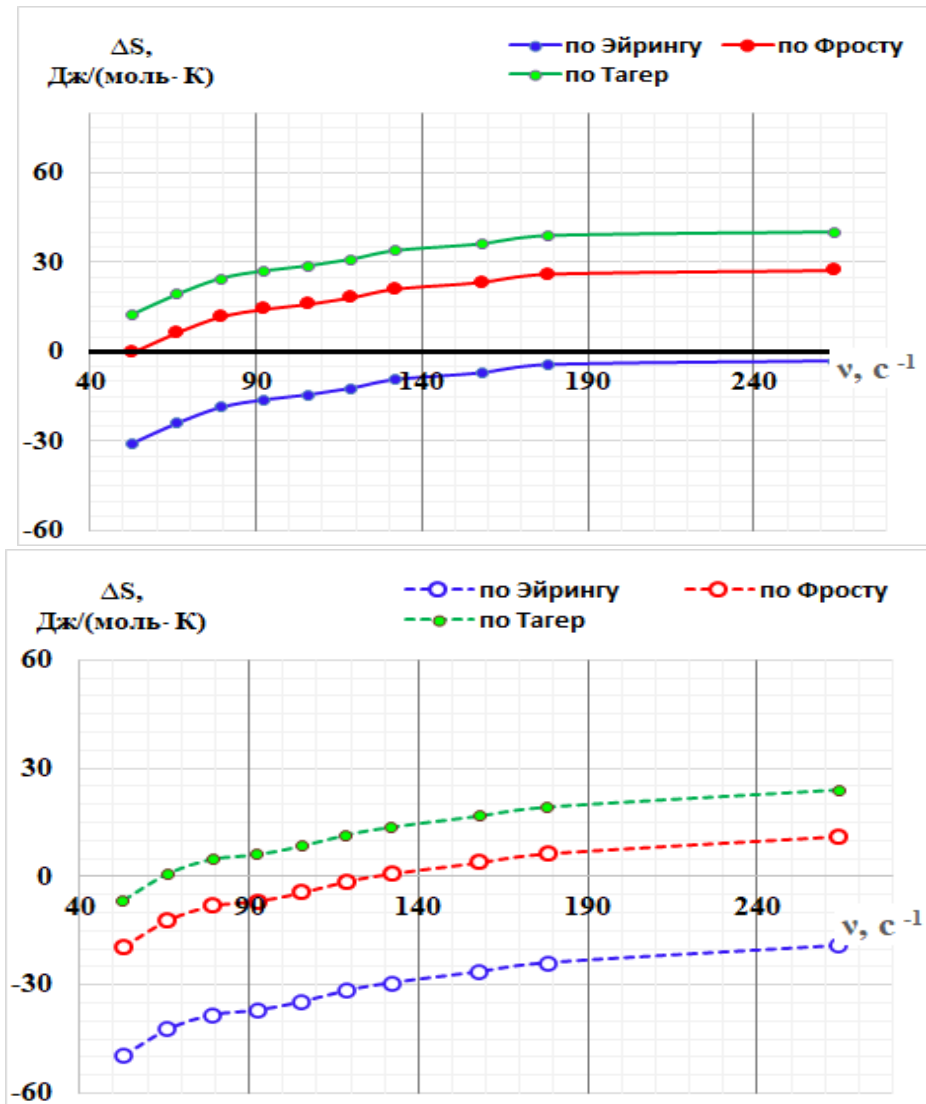


Рисунок 3.14- Зависимости ΔS от скорости сдвига для 50% неонола АФ 9-12 при разных способах расчета значений «В» при $T < T^*$ (вверху) и $T > T^*$ (внизу).

В данной работе для расчета предэкспоненциального множителя «В» в уравнении Эйринга использован **экспериментальный метод**, разработанный в [184] и основанный на так называемом компенсационном эффекте (КЭФ). В соответствии с данным методом необходимо провести измерение вязкости ДС в зависимости от двух факторов: *температуры и скорости сдвига*.

Тем самым для исследуемого объекта (НДС или МДС) при нескольких скоростях сдвига определялся набор коэффициентов k и A уравнений (3.4) линий тренда зависимостей $\ln(\mu)$ от $1/T$.

Пример такого набора приведен в табл. 3.5 для образца МДС в виде 50% спиртового раствора неонола АФ 9–12, а рисунок 3.15 демонстрирует, что зависимость представленных в табл. 3.5 значений $A = \Delta S/R - \ln B$ из (3.2) от $\Delta H = k \cdot R$ (k - параметр уравнения (3.3) из табл. 3.5), описывается уравнением:

$$A = \Delta S/R - \ln B = \beta \cdot \Delta H - A_0 \quad (3.6)$$

Таблица 3.5 - набор значений k и A уравнения (3.4) для 50% спиртового раствора неонола АФ 9-12 (k_1 и A_1 при $T < T^*$, k_2 и A_2 при $T > T^*$)

Скорость сдвига, с ⁻¹	k_1	A_1	k_2	A_2	$\Delta H_2 = k_2 \cdot R$ при $T > T^*$	$\Delta H_1 = k_1 \cdot R$ при $T < T^*$
52,8	1,8	3,8	1,1	1,5	9,3	15,4
66	2,1	4,6	1,3	2,4	11,4	17,2
79,2	2,2	5,2	1,4	2,8	12,4	18,6
92,4	2,3	5,5	1,5	3,0	12,7	19,3
105,6	2,4	5,7	1,6	3,3	13,4	19,8
118,8	2,5	6,0	1,7	3,7	14,3	20,4
132	2,6	6,4	1,8	3,9	14,9	21,2
178	2,7	6,9	1,9	4,6	16,5	22,7

Количественным подтверждением адекватности модели (3.6) служит проверка статистической значимости полученных коэффициентов регрессии и коэффициента детерминации (R^2).

Для строгого доказательства того, что линейная связь между переменными A и ΔH не является случайной, использован F -критерий Фишера. Суть проверки заключалась в сравнении факторной дисперсии с остаточной дисперсией. Расчеты выполнены в среде R — свободной программной среде для статистических вычислений и графики.

F -статистика рассчитывается как отношение факторной дисперсии к остаточной дисперсии:

$$F = \frac{SS_{reg}/df_1}{SS_{res}/df_2} \quad (3.7)$$

где $SS_{reg} = \sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2$ — факторная сумма квадратов; $SS_{res} = \sum(y_i - \hat{y}_i)^2$ — остаточная сумма квадратов; $df_1 = k$ — число степеней свободы для факторной

суммы квадратов, $df_2 = n - k - 1$ — число степеней свободы для остаточной суммы квадратов

Для исследуемой зависимости, получено значение F-статистика= 5401 при степенях свободы $df_1 = 1$, $df_2 = 14$, p-value (вероятность получить такое большое значение F при условии, что на самом деле связь отсутствует) $< 2.22e-16$. Критическое значение критерия Фишера $F_{\text{крит}} = 4,6$ при уровне значимости $\alpha = 0,05$. Поскольку F – статистика $> F_{\text{крит}}$, нулевая гипотеза о случайной природе связи отклоняется, и уравнение регрессии (3.6) признается статистически значимым на 95% доверительном уровне.

Дополнительным подтверждением надежности аппроксимации служит коэффициент детерминации $R^2=0,99$. Однако его высокая значимость не гарантирует полную адекватность модели. Поэтому проведен анализ остатков, для количественного подтверждения случайности которых применен критерий Аббе, позволяющий выявить наличие систематического тренда в ряду наблюдений.

Расчет значения критерия Аббе выполнен в среде Microsoft Excel по формуле:

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} (e_{i+1} - e_i)^2}{2 \sum_{i=1}^n e_i^2}, \quad (3.8)$$

где e_i — остатки модели (разность между экспериментальным и расчётным значениями зависимой переменной для i -го наблюдения); γ — значение критерия Аббе.

Для рассматриваемой выборки получено значение $\gamma = 0,72$. При критическом значении (табличном) $\gamma = 0,61$ ($n=16$, $\alpha=0,05$) условие $\gamma > \gamma_{\text{крит}}$ выполняется. Таким образом, линейная модель (3.6) может рассматриваться как приемлемое приближение для описания исследуемой зависимости в диапазоне варьирования факторов.

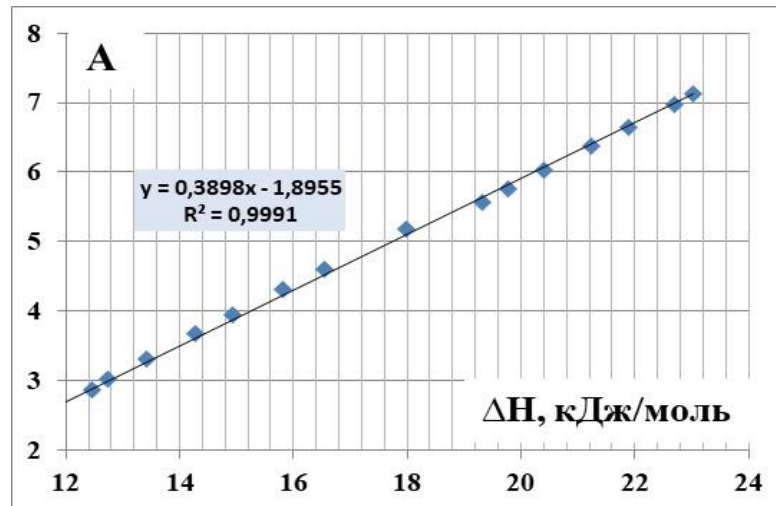


Рисунок 3.15 - Зависимость A от ΔH для 50% раствора неонола АФ 9-12

Из (3.6) следует, что:

$$A_0 = \ln B; \quad \Delta S/R = \beta \cdot \Delta H = A + A_0 \quad (3.9)$$

Тогда из представленного на рисунке 3.13 уравнения для 50% - неонола АФ 9–12 получаем, что для этого реагента $\beta = 0,3898$ (моль/кДж) = $3,898 \cdot 10^{-4}$ (моль/Дж), величина $A_0 = 1,8955 = \ln B$ (мПа·с). В таком случае $B = 6,65$ мПа·с, что существенно больше представленных в таблице 3.3 значений « B », рассчитанных для этого реагента другими методами. Для $B = 6,65$ мПа·с значения ΔS оказываются только положительными в полном соответствии с работой [162] - рисунок 3.16.

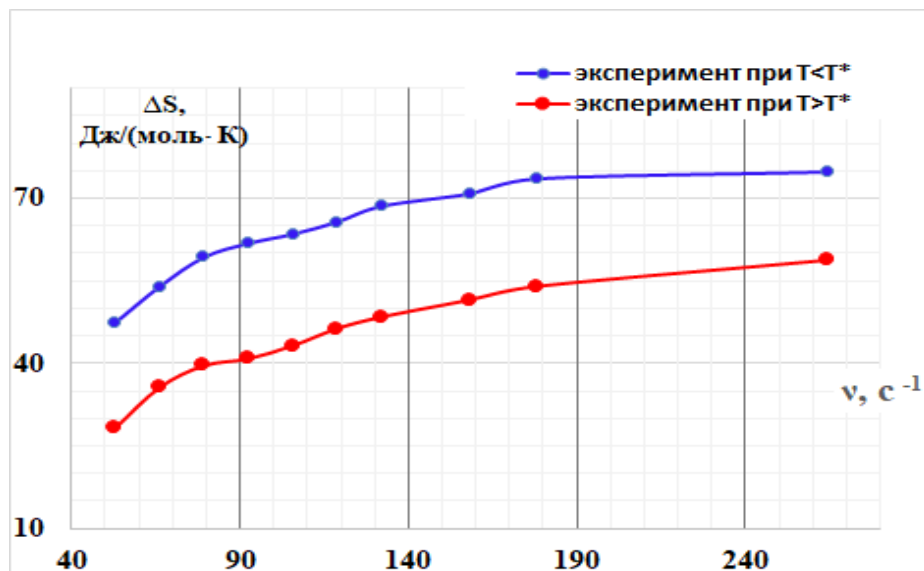


Рисунок 3.16 - Зависимость изменения энтропии активации вязкого течения ΔS от скорости сдвига на примере 50%- спиртового раствора неонол АФ 9-12 по экспериментальному значению $B = 6,65$ мПа · с.

Причем то, что величина ΔS должна быть *только положительна* для любых НДС и МДС вытекает из соотношения $\Delta S/R = \beta \cdot \Delta H$ в (3.9), в котором оба параметра (β и ΔH) всегда положительны.

С учетом соотношения (3.9), выражение для изменения потенциала Гиббса можно представить в виде:

$$\Delta G/RT = (\Delta H/RT - \Delta S/R) = \Delta H (1 - \beta RT)/RT \quad (3.10)$$

Из (3.10) следует, что при $T^{**}=1/\beta R$ величина $\Delta G=0$. Следовательно,

$$\beta = 1/RT^{**} \quad (3.11)$$

Тогда

$$\Delta G/RT = (\Delta H /RT - \Delta S/R) = \Delta H (1 - \beta RT)/RT = \Delta H (1 - T/T^{**})/RT \quad (3.12)$$

Согласно проведенному по (3.11) расчету, найденному выше значению коэффициента $\beta=3,898 \cdot 10^{-4}$ (моль/Дж) для МДС в виде 50% спиртового раствора неонола АФ 9-12 соответствует температура $T^{**}=308,6\text{K}=35,5^\circ\text{C}$, которая, как показано на рисунке 3.17, с хорошей точностью совпадает с температурой T^* , при которой наблюдается перегиб температурной зависимости вязкости этой МДС в «Аррениусовских» переменных.

Для математического подтверждения обнаруженного эффекта и объективного определения температуры структурного перехода T^* в R- свободной программной среде для статистических вычислений и графики реализован алгоритм поиска неизвестной точки разрыва (SupF-тест), а затем проверена классическим тестом Чоу (как проверочный инструмент) для фиксации значимости найденной точки.

То, что показанное на рисунке 3.17 равенство температур T^* и T^{**} не случайно, а является общим свойством МДС и НДС демонстрирует рисунок 3.18.

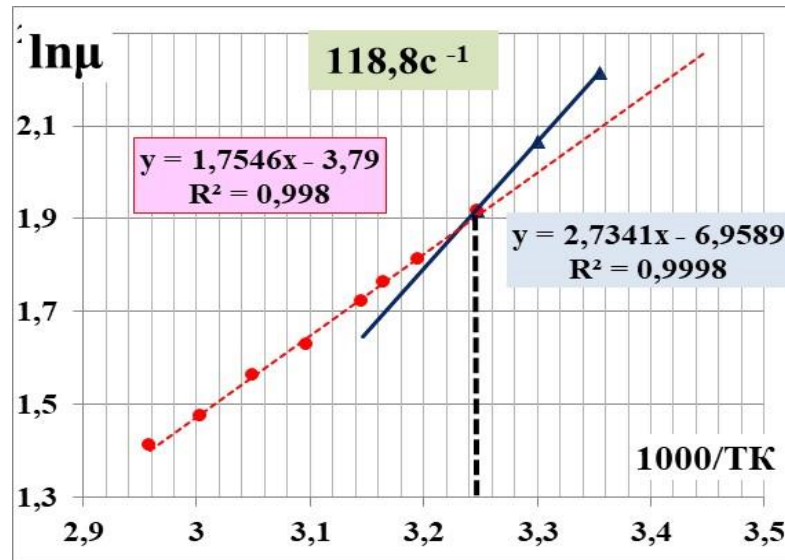


Рисунок 3.17- Температурная зависимость $\ln(\mu, \text{ мПа}\cdot\text{сек})$ вязкости для 50% спиртового раствора неолола АФ 9-12 при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 118,8 \text{ с}^{-1}$. Вертикальной пунктирной линией отмечена температура T^{**} .

Применение SupF-тест и классического теста Чоу в среде R позволило зафиксировать структурный переход:

- для 50% спиртового раствора неолола АФ 9-12» при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 118,8 \text{ с}^{-1}$ при $T^* \sim 36^\circ\text{C}$: supF-статистика=ЧоуF- =97,5 ($F_{\text{кр}}(\alpha=0.05)=5,14$), p-значение (Чоу)= $1.13\text{e-}04$;
- для ДЭ «Реапон 3ТН» при $T^* \sim 39,5^\circ\text{C}$ при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 39,6 \text{ с}^{-1}$: supF-статистика= Чоу F-статистика =96,6 ($F_{\text{кр}}(\alpha=0.05) = 5,14$), p-значение (Чоу)= $2.73\text{e-}05$;
- для ДЭ «Эмальсотрон R2601-А» при $T^* \sim 37,7^\circ\text{C}$ при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 52,8 \text{ с}^{-1}$: supF-статистика=Чоу F-статистика=100,6 ($F_{\text{кр}}(\alpha=0.05) = 5,78$), p-значение (Чоу)= $2.43\text{e-}05$;
- для образца нефти №3 при $T^* \sim 45^\circ\text{C}$ при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 26,4 \text{ с}^{-1}$: supF-статистика=Чоу F-статистика =225,4 ($F_{\text{кр}}(\alpha=0.05) = 4,25$), p-значение (Чоу)= $1.66\text{e}08$;
- для образца нефти №7 при $T^* \sim 39^\circ\text{C}$: supF-статистика=Чоу F-статистика=69,8 ($F_{\text{кр}}(\alpha=0.05) = 5,78$), p-значение (Чоу)= $1.15\text{e-}03$.

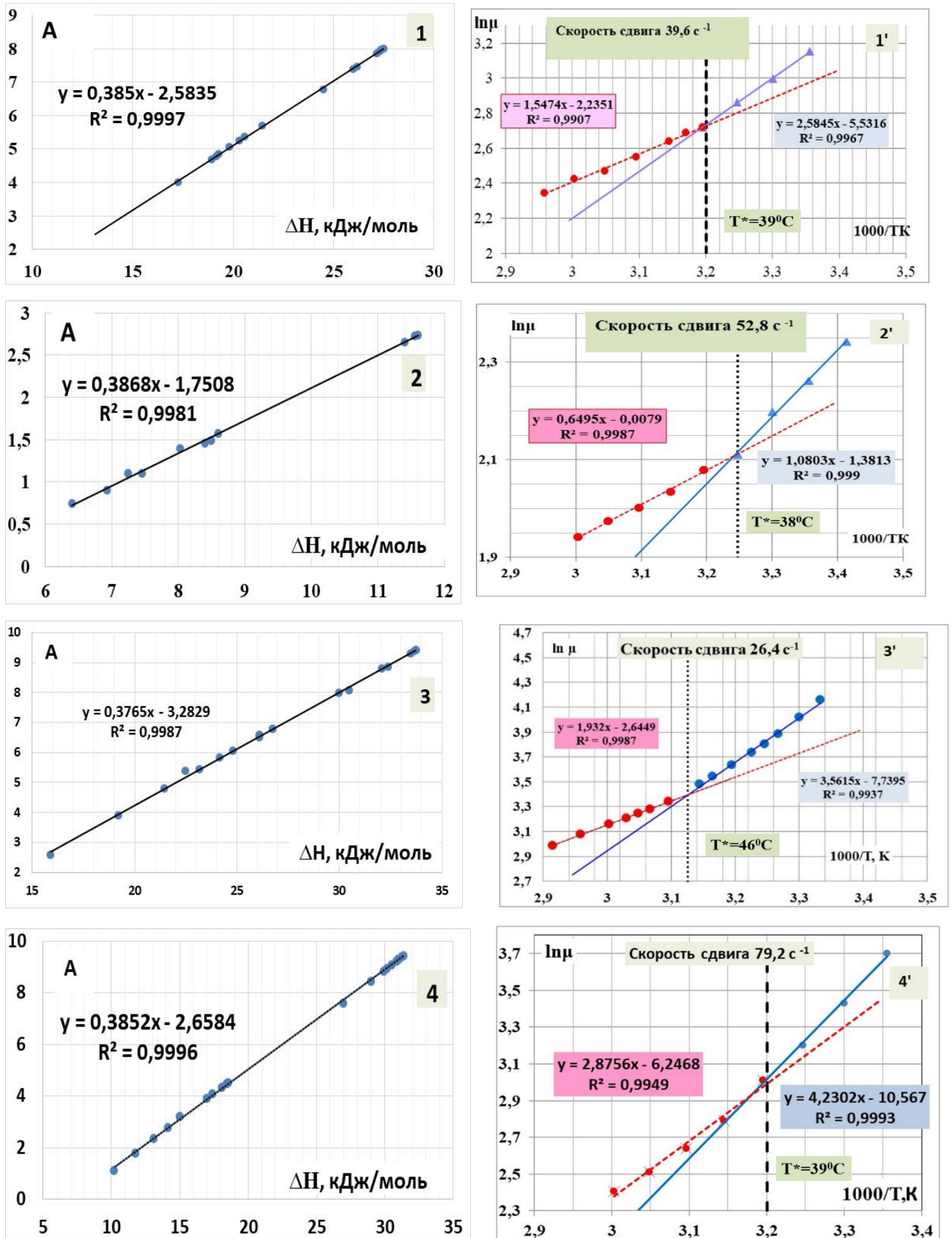


Рисунок 3.18 - Зависимости A от ΔH (слева) и $\ln \mu$ от $1/T$ (справа) для: 1- ДЭ «Реалон 3ТН»; 2- ДЭ «Эмальсотрон R2601-А»; 3-образец нефти №3; 4 –образец нефти №7. Вертикальными пунктирными линиями отмечена температура T^{**} .

Представленные на рисунке 3.18 линейные зависимости $A(\Delta H)$ фактически являются следствием известного в литературе так называемого компенсационного эффекта (КЭФ) [157,158,166-168]. В литературе наличие КЭФ в жидком объекте подтверждают линейной зависимостью между ΔH и ΔS , при этом ΔS находят по значениям предэкспоненциального множителя « B » уравнения Эйринга, рассчитанным по одному из описанных в разделе 1.3.2 методов. Именно таким образом получена линейная зависимость между ΔH и ΔS в работе [158] (смотри рисунок 1.8), а также ряде других работ [161,163,165,168]. Но полученные таким образом зависимости фактически не представляют интереса, на что указывается в [157].

В данной работе именно на эффекте КЭФ основывается экспериментальный способ нахождения параметра « B ». Все полученные выше соотношения основываются на линейной зависимости $A(\Delta H)$, где $A = \Delta S/R - \ln B$, то есть наблюдается линейная зависимость и между ΔH и ΔS .

На основании соотношений (3.10) и (3.12) выявляется еще один, причем более простой, но при этом более точный способ нахождения « B », который сводится к определению температуры T^* , при которой, согласно выше сказанному, $\Delta G=0$. Поэтому вязкость ДС оказывается равным предэкспоненциальному множителю « B » уравнения Эйринга не при $T \rightarrow \infty$, как полагается ранее во многих работах по МДС и НДС, например, в [158], а при температуре $T=T^*$, то есть:

$$B = \mu \text{ при } T = T^* \quad (3.12)$$

Важным следствием проведенного исследования является установление ключевой роли компенсационного эффекта (КЭФ) в реологии НДС и МДС. На основании КЭФ удастся объяснить характерное для этих систем снижение вязкости с ростом скорости сдвига, которое наблюдается несмотря на происходящее при этом увеличение энтальпии активации (ΔH), связанное с распадом частиц их дисперсной фазы на более мелкие агломераты [184].

Исследование показало, что под действием сдвиговых деформаций изменения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) активации вязкого течения,

определяющих вязкость НДС и МДС, таковы, что влияние роста ΔH на вязкость компенсируется пропорциональным увеличением ΔS . Полученное в работе соотношение $\Delta S = \beta R \Delta H$ позволяет установить, что при температуре $T = T^*$ энтальпийный и энтропийный вклады полностью компенсируются ($\Delta G=0$). А при $T > T^*$ величина $\Delta G < 0$, что, согласно классической термодинамике, указывает на возможность самопроизвольного перехода дисперсной системы в более стабильное равновесное состояние, соответствующее меньшему размеру частиц.

На основе уравнений (3.9) и (3.12) удалось провести расчеты всех трех термодинамических параметров вязкого течения жидких ДС: ΔG , ΔH и ΔS . Температурные зависимости ΔG , ΔH и ΔS на примере образцов МДС и НДС приведены на рисунках 3.19-3.20. Согласно полученным экспериментальным данным (рисунки 3.19-3.20) видим, что при температуре T^* значения ΔH и ΔS у обоих ДС претерпевают скачкообразное изменение, при этом потенциал Гиббса изменяется монотонно, непрерывно и почти линейно, что согласно классической теории фазовых переходов характерно для фазовых переходов как первого, так и второго рода на макроуровне. В чем суть фазового перехода при T^* на микроуровне рассмотрим в следующем разделе.

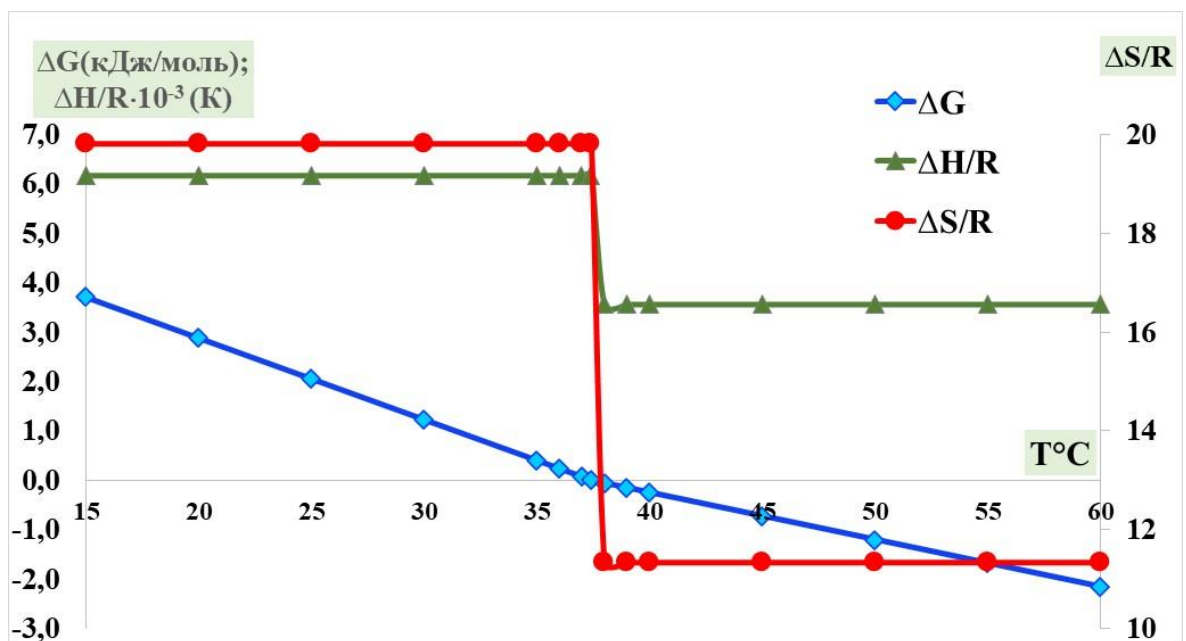


Рисунок 3.19– Температурные зависимости термодинамических параметров ΔG , ΔH и ΔS для 100% спиртового раствора неолола АФ 9-12 с малым содержанием примесей (2–5 мас%)

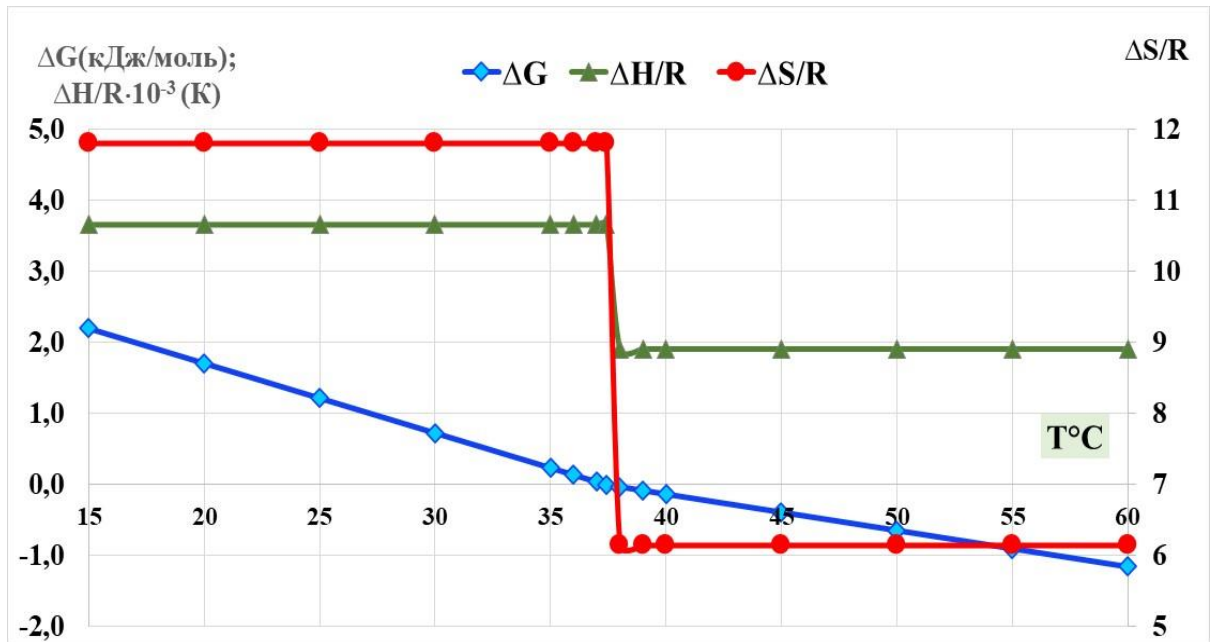


Рисунок 3.20 – Температурные зависимости трех термодинамических параметров вязкого течения ΔG , ΔH и ΔS для образца нефти №3.

3.4 Фазовый переход в НДС и МДС при $T^* \approx 45^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ и его природа

Наиболее важным следствием установленного подобия НДС и МДС является близость значений температуры перегиба $T^* \approx 45^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ на зависимостях $\ln(\mu)$ от $1/T$, что указывает на общность структурных преобразований в этих системах при достижении T^* .

Отметим, что перегиб зависимостей $\ln(\mu)$ от $1/T$ при $T^* \sim 45^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ во всех работах НДС однозначно интерпретировался возникновением фазового перехода [148-151, 171-177]. А причиной его возникновения полагалось плавление содержащихся в НДС парафинов вследствие близости температуры их плавления с T^* . Поэтому прежде всего, на примере НДС необходимо оценить влияние парафинов на их зависимости $\ln(\mu)$ от $1/T$, а на примере однокомпонентных МДС с малым содержанием примесей (2–5 мас%) выяснить влияние их температуры плавления на температуру T^* .

3.4.1 Исследование влияния парафинов на температуру T^* в НДС

В качестве объекта исследования использовали образец нефти №7 с исходным содержанием парафинов около 2%. Для изучения влияния парафинов на

температуру T^* в исходный образец вводили дополнительные количества парафинов с разными температурами плавления (табл. 3.6). Результаты исследования приведены на рисунке 3.21.

Таблица 3.6- Свойства вводимых в нефть парафинов.

Название парафина	Химическое строение	$T_{\text{плавления}}, ^\circ\text{C}$
Октадекан (C18)	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	28,2
Нефтяной парафин		55

Представленные на рисунке 3.21 экспериментальные данные демонстрируют сложный и неоднозначный характер влияния парафинов на реологические свойства НДС.

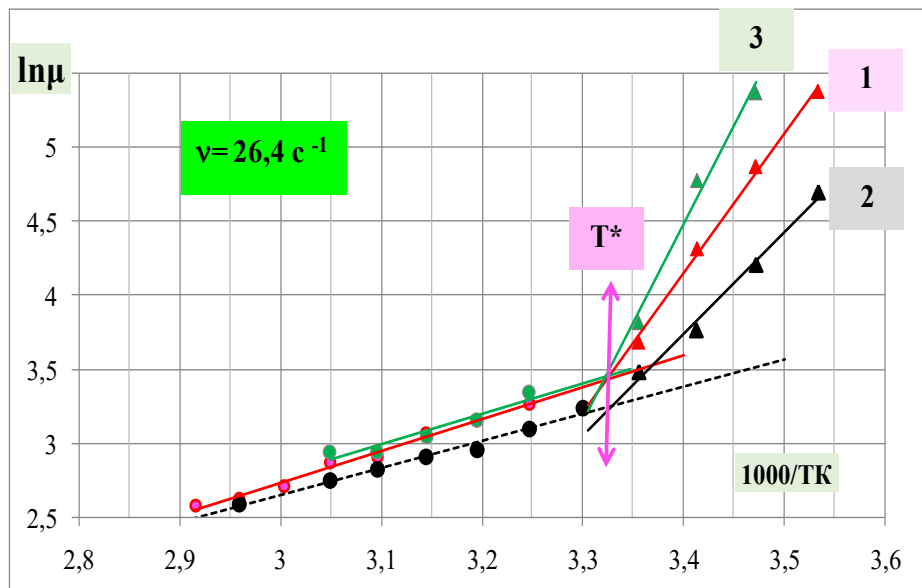


Рисунок 3.21 –Зависимости $\ln(\mu, \text{мПа}\cdot\text{сек})$ от $1/T(K)$ при $v=26,4 \text{ c}^{-1}$ для исходного образца Западно-Салымской нефти (1) и с введенным в него 20% октадекана (C18) с $T_{\text{пл}} \sim 18^\circ\text{C}$ и молярной массой 254г/моль (меньше средней M нефти) (2), а также с 5% нефтяного парафина с $T_{\text{пл}} \sim 55^\circ\text{C}$.

Стоит отметить, что наиболее существенное изменение вязкости происходит при температурах ниже T^* . Причем добавление низкомолекулярного парафина (C18) с молярной массой 254г/моль и $T_{\text{пл}} = 28.2^\circ\text{C}$ снижает вязкость образца нефти. Данный эффект можно объяснить тем, что молярная масса (254

г/моль) этого парафина оказывается ниже средней молярной массы исходной нефти (~310 г/моль). Поэтому он фактически действует как растворитель для тяжелых компонентов нефти и снижает общую вязкость системы.

Добавка высокомолекулярного парафина (Нефтяной парафин, $T_{пл} = 55^{\circ}\text{C}$) с молярной массой выше средней молярной массы нефти, наоборот, повышает вязкость нефти за счет увеличения вязкости дисперсионной среды и увеличения размеров частиц в НДС. Этот эффект полностью соответствует фундаментальным принципам физической химии: в гомологическом ряду алканов вязкость и энергия активации вязкого течения растут с увеличением молекулярной массы – рисунок 2.8.

Однако добавление даже 20% парафинов, независимо от температуры их плавления, не изменило температуру T^* , при которой наблюдается перегиб на зависимостях $\ln(\mu)$ от $1/T$. Это убедительно указывает на то, что рассматриваемый в данной работе ***фазовый переход при $T^* \approx 45^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ в НДС не связан с плавлением/кристаллизацией парафинов.*** Полученный результат хорошо согласуется с данными, полученными в работе Евдокимова И.Н. [170], согласно которым перегиб на зависимостях $\ln(\mu)$ от $1/T$, обусловленный плавлением или кристаллизацией парафинов, наблюдается при значительно более низких температурах (ниже 0°C).

3.4.2 Исследование влияния температуры плавления компонент в НДС на температуру T^*

На примере четырех однокомпонентных реагентов с малым содержанием примесей (менее 2 %): неонолов с разной температурой плавления ($T_{пл} \approx -20^{\circ}\text{C}$ для неонола АФ 9–6 и $T_{пл} \approx +15-20^{\circ}\text{C}$ для неонола АФ 9-12) и синтанолов ($T_{пл} \approx +15^{\circ}\text{C}$ для синтанолола АЛМ-3 и $T_{пл} \approx +5^{\circ}\text{C}$ для синтанолола АЛМ-7) проведено исследование их температурной зависимости вязкости - рисунок 3.22 -3.23.

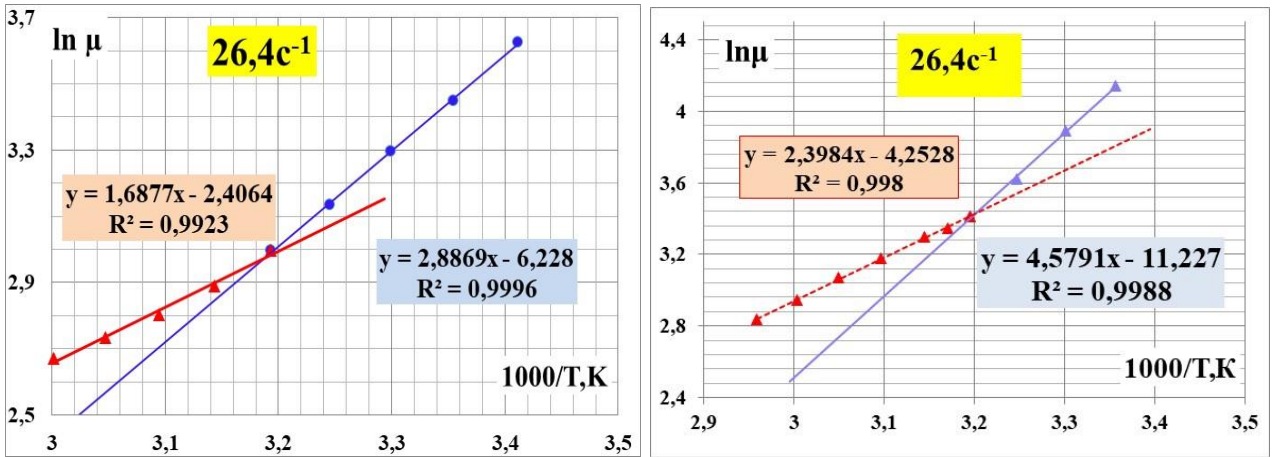
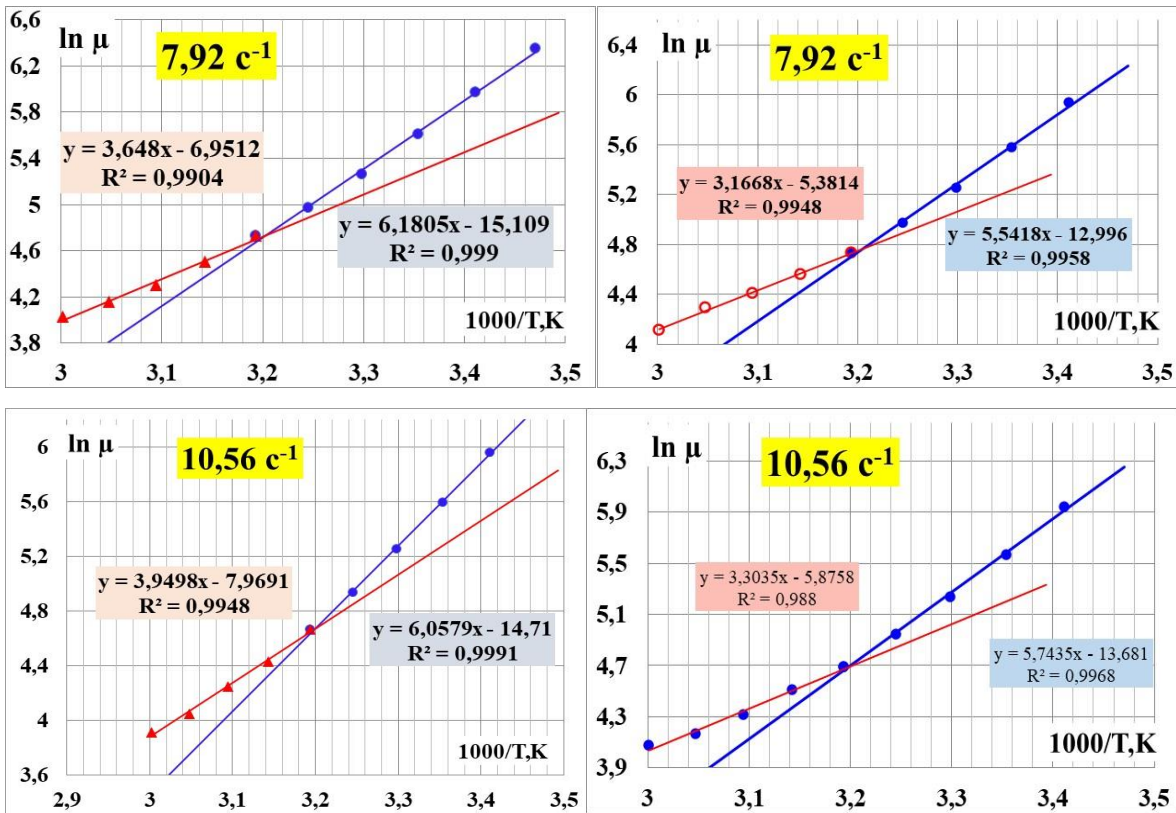


Рисунок- 3.22 Сопоставление зависимостей $\ln \mu$ от $1/T$ для однокомпонентных синтанолов АЛМ-3(слева) и АЛМ-7 (справа) при скорости сдвига $26,4(c^{-1})$.

Как оказалось, несмотря на отличие температур плавления исследованных реагентов, значение температуры $T^{**} \approx (39 \pm 2)^\circ C$ оказалось почти идентично с экспериментальной погрешностью.



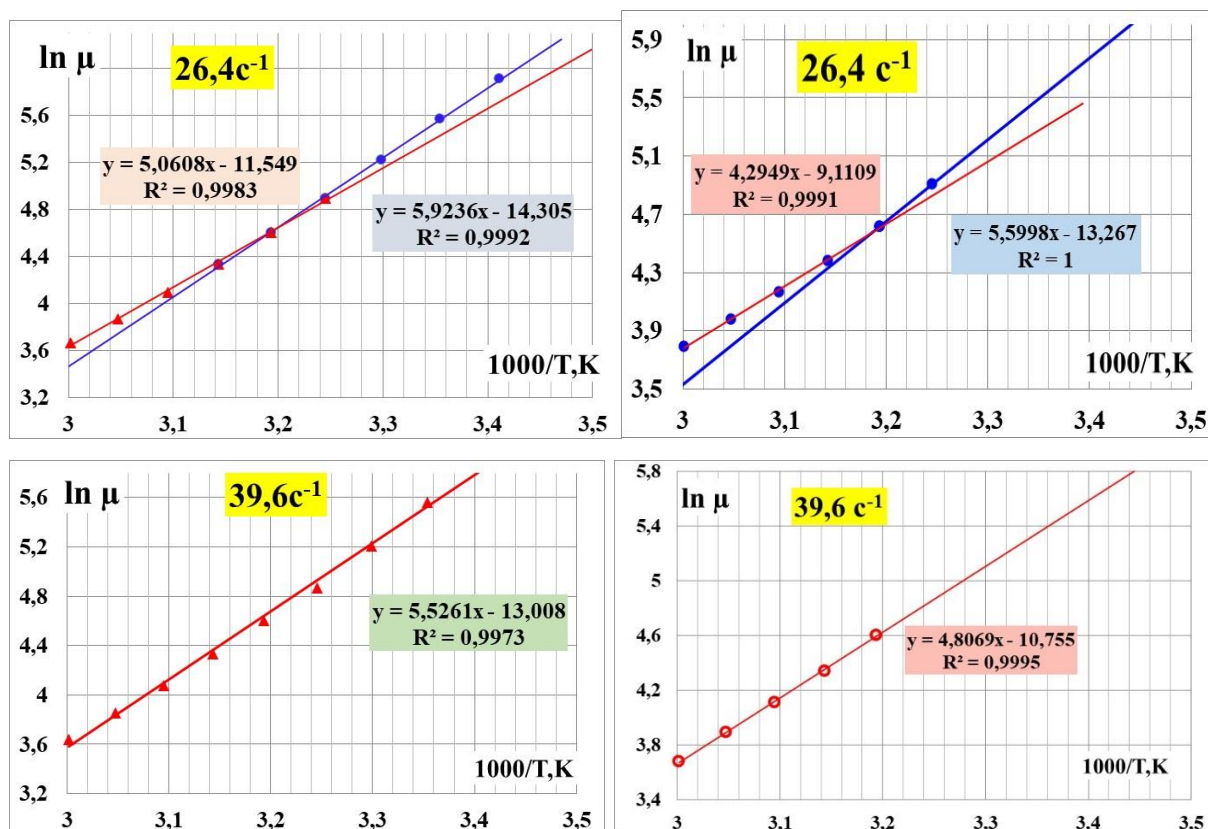


Рисунок- 3.23 Сопоставление зависимостей $\ln \mu$ от $1/T$ для однокомпонентных (менее 2% примесей) 100% товарных форм неололов АФ 9-6 (слева) и АФ 9-12 (справа) при различных скоростях сдвига v (c^{-1}).

Для проверки статистической значимости наблюдаемого структурного перехода при температуре $T^* \approx 45^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ (скорости сдвига $26,4 \text{ c}^{-1}$) применены supF-тест и классический тест Чоу, реализованные в среде R. Для синтанола АЛМ-3 точка структурного сдвига зафиксирована при $T^* \sim 39^{\circ}\text{C}$. SupF-тест подтвердил наличие разрыва на высоком уровне значимости supF F-статистика=22,6, классический тест Чоу дал аналогичное значение F-статистики, р-значение (Чоу)= $9,18 \cdot 10^{-3}$, что существенно превышает критическое значение $F_{\text{кр}} (\alpha=0.05) = 5,14$. Для синтанола АЛМ-7 при $T^* \sim 39,5^{\circ}\text{C}$ supF F-статистика=Чоу F-статистика =70,4 ($F_{\text{кр}} (\alpha=0.05) = 5,78$), р-значение (Чоу)= $1,13 \cdot 10^{-3}$. Для неолола АФ 9-6 с малым содержанием примесей (2–5 мас%) (100% товарная форма) при $T^* \sim 39,3^{\circ}\text{C}$ supF F-статистика=Чоу F-статистика =151,93 ($F_{\text{кр}} (\alpha=0.05) = 5,78$), р-значение (Чоу)= $1,81 \cdot 10^{-4}$. Для неолола АФ 9-12 с малым содержанием примесей

(2–5 мас%) (100% товарная форма), при $T^* \sim 39,5^\circ\text{C}$ supF F-статистика=Чоу F-статистика =433, ($F_{\text{кр}}(\alpha=0.05) = 6,9$), p-значение (Чоу)= $7,13\text{e-}03$.

Кроме того, фазовый переход в МДС оказался малочувствительным и к изменению их доли в МДС. Так, в 50%-м спиртовом растворе неонола АФ 9-12 этот перегиб незначительно (на $\approx 5^\circ\text{C}$) смещается в область более низких температур по сравнению с их 98%-й формой, что следует из сопоставления экспериментальных данных- рисунок 3.23 и 3.24. Статистическая обработка результатов с помощью supF -теста и классического теста Чоу в среде R подтверждает наличие достоверного структурного перехода при близких температурах: для 50% раствора неонола АФ 9–12 T^* фазового перехода $\sim 37^\circ\text{C}$ supF F-статистика= Чоу F-статистика =59,1, ($F_{\text{кр}}(\alpha=0.05) = 5,14$), p-значение (Чоу)= $7,82\text{e-}04$.

Таким образом на примере МДС выясняется, что температура плавления их компонент и даже химсостав оказывает незначительное влияние на температуру T^* фазового перехода в них. Причем проведенный эксперимент показал, что фазовый переход при $T^* \sim (45 \pm 10)^\circ\text{C}$, которым обусловлен перегиб зависимости $\ln\mu$ от $(1/T)$, наблюдается и при отсутствии в МДС компонент с температурой плавления $T_{\text{пл.}} \sim T^*$

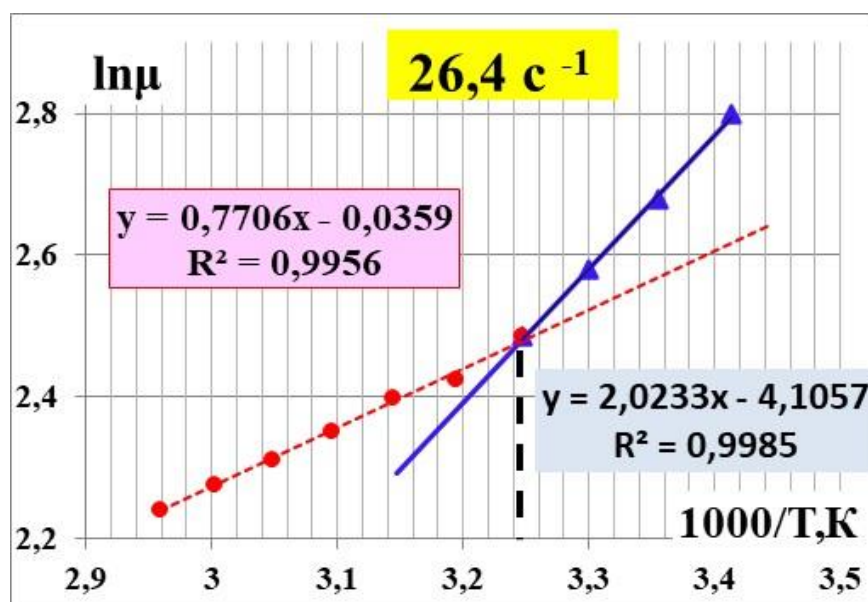


Рисунок 3.24 - Зависимость $\ln(\mu, \text{мПа} \cdot \text{сек})$ от $1/T$ для 50% раствора неонола АФ 9–12 на изопропиловом спирте при скорости сдвига ν - $26,4 \text{ c}^{-1}$

3.4.3 Природа фазового перехода при T^*

Концентрированные МДС в литературе фактически не исследовались, поэтому в литературе отсутствует и рассмотрение сути фазового перехода в них при T^* . А интерпретация этого фазового перехода в НДС плавлением парафинов в них, как показано выше, не находит подтверждения. Поэтому анализ механизма обнаруженного фазового перехода в НДС и концентрированных МДС имеет высокую научную значимость. (Практическая значимость этого фазового перехода будет рассмотрена в следующем разделе).

Установленная универсальность фазового перехода при $T^* \sim (45 \pm 10)^\circ\text{C}$ для столь различных систем, как НДС и МДС, однозначно указывает на то, что его природа не связана с фазовыми переходами индивидуальных компонент (плавлением парафинов в НДС или компонент МДС), а является свойством дисперсной системы в целом. Поскольку это подобие наблюдается несмотря на различие химического состава НДС и МДС, а также строения их частиц, предполагается, что выявленный эффект обусловлен подобием *типа* частиц в них, которыми в данных ДС являются самоорганизованные структуры в виде лабильных частиц псевдофазы из их молекул.

Одну из ключевых особенностей фазового перехода при T^* в таких ДС демонстрируют представленные на рисунке 3.25 экспериментальные данные.

Согласно рисунку 3.25 фазовый переход при T^* действительно можно интерпретировать как плавление, но не парафинов или других компонентов ДС, а частиц ее дисперсной фазы. Данный вывод следует из сопоставления размеров частиц дисперсной фазы в НДС при $T < T^*$ и $T > T^*$ на вставках рисунка 3.25, которые при $T > T^*$ существенно уменьшаются.

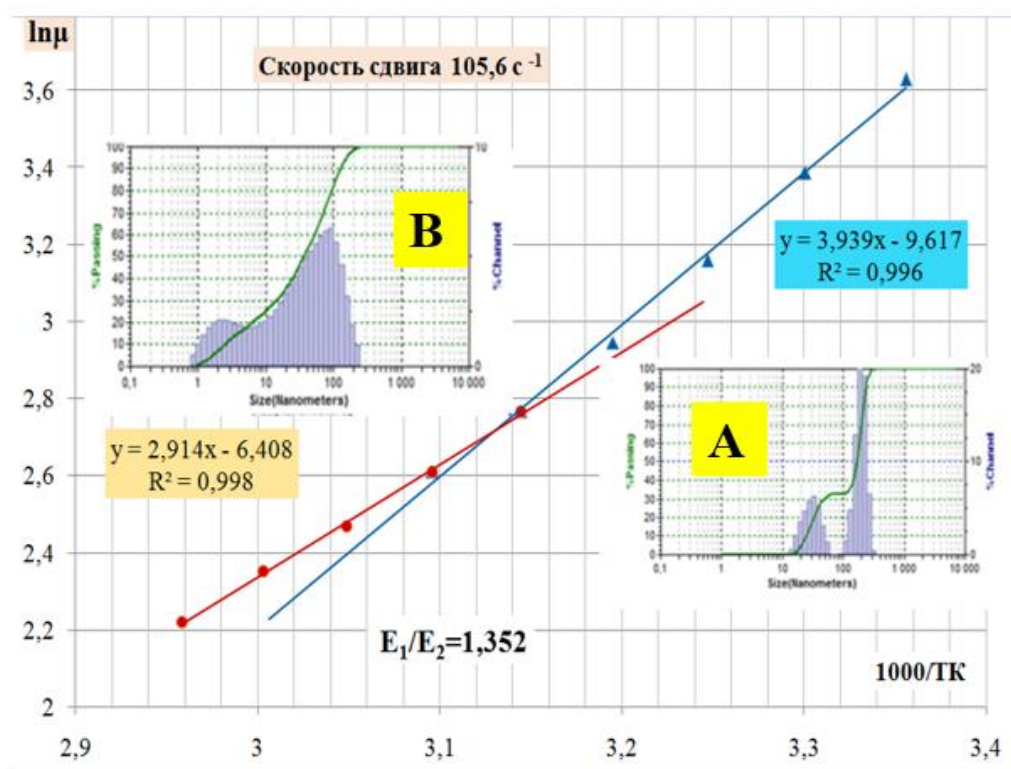
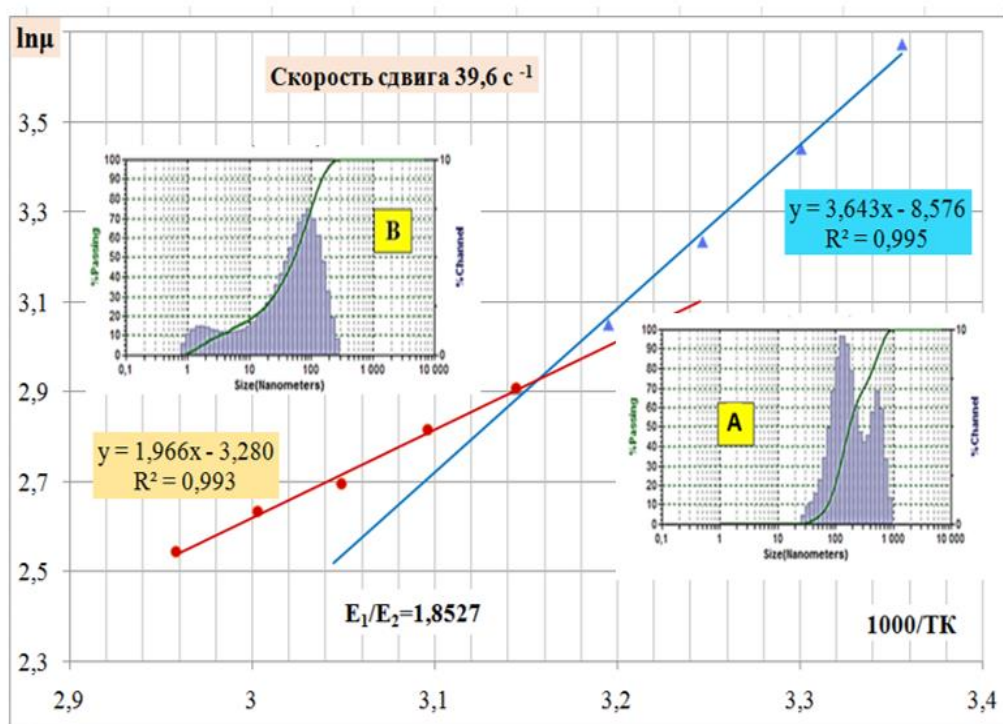


Рисунок 3.25 – Зависимости логарифма вязкости $\ln(\mu, \text{мПа}\cdot\text{сек})$ от обратной температуры ($1/T$) образца НДС (нефть №7) при двух скоростях сдвига $39,6 \text{ с}^{-1}$ (вверху) и $105,6 \text{ с}^{-1}$ (внизу). На вставках указаны распределения частиц в данной НДС по размерам при температурах $T < T^*$ (справа от кривых) и $T > T^*$ (слева от кривых).

Как видно из рисунка 3.26, при $T > T^*$ в МДС происходит значительное уменьшение размеров частиц, аналогичное наблюдаемому в НДС.

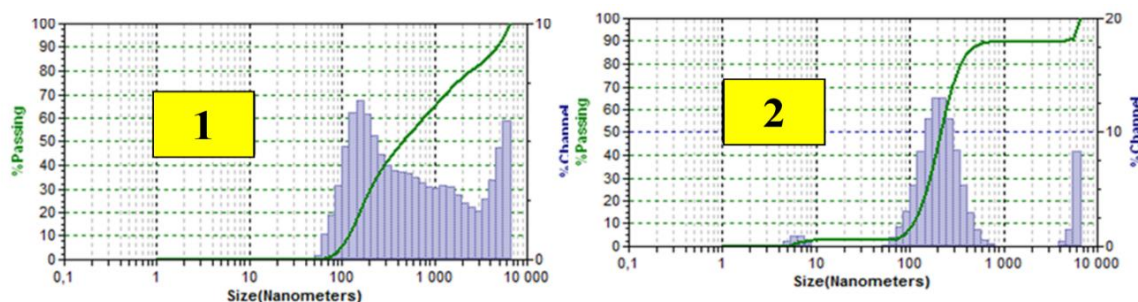


Рисунок 3.26 – Пример распределения частиц по размерам в образце МДС (деэмульгатор Рекод 118М) при $T < T^*$ (1) и $T > T^*$ (2).

Анализ рисунка 3.25 также показывает, что с ростом скорости сдвига разница между значениями ΔH при $T < T^*$ и $T > T^*$ для НДС уменьшается, на это указывает сближение угловых коэффициентов («к» при «х») в уравнениях линейной линии тренда зависимостей $\ln(\mu, \text{мПа}\cdot\text{сек})$ от обратной температуры ($1/T$).

Кроме того, увеличение скорости сдвига приводит к уменьшению размеров частиц дисперсной фазы в обеих температурных областях: как в низкотемпературной $T < T^*$, так и в высокотемпературной $T > T^*$.

Основываясь на полученных экспериментальных данных, можно предположить, что механическое сдвиговое воздействие оказывает на надмолекулярную структуру НДС и МДС эффект, аналогичный тепловому воздействию при $T > T^*$. Поскольку причиной наблюдаемого уменьшения размеров частиц дисперсной фазы в обоих случаях, вероятно, является деструкция надмолекулярных образований, индуцируемая либо повышением температуры выше T^* , либо приложением сдвига.

Для проверки данной гипотезы размеры частиц дисперсной фазы НДС сопоставляли при одной и той же температуре до и после сдвигового воздействия. Воздействие осуществляли в ротационном вискозиметре, выдерживая образец в течение 10 минут при различных заданных скоростях сдвига.

Рисунок 3.27 демонстрирует, что сдвиговые механические воздействия действительно способны существенно изменять размеры частиц дисперсной фазы, причем этот эффект более значителен при $T < T^*$. При $T > T^*$ достигается почти предельно возможного значения изменение размеров частиц за счет фазового перехода при T^* , поэтому сдвиговые деформации при $T > T^*$ могут незначительно усилить его эффект.

Таким образом представленные на рисунках 3.25- 3.27 экспериментальные данные демонстрируют возможность управления фазовым состоянием системы не только термическим, но и механическим способом, что может иметь важное практическое значение.

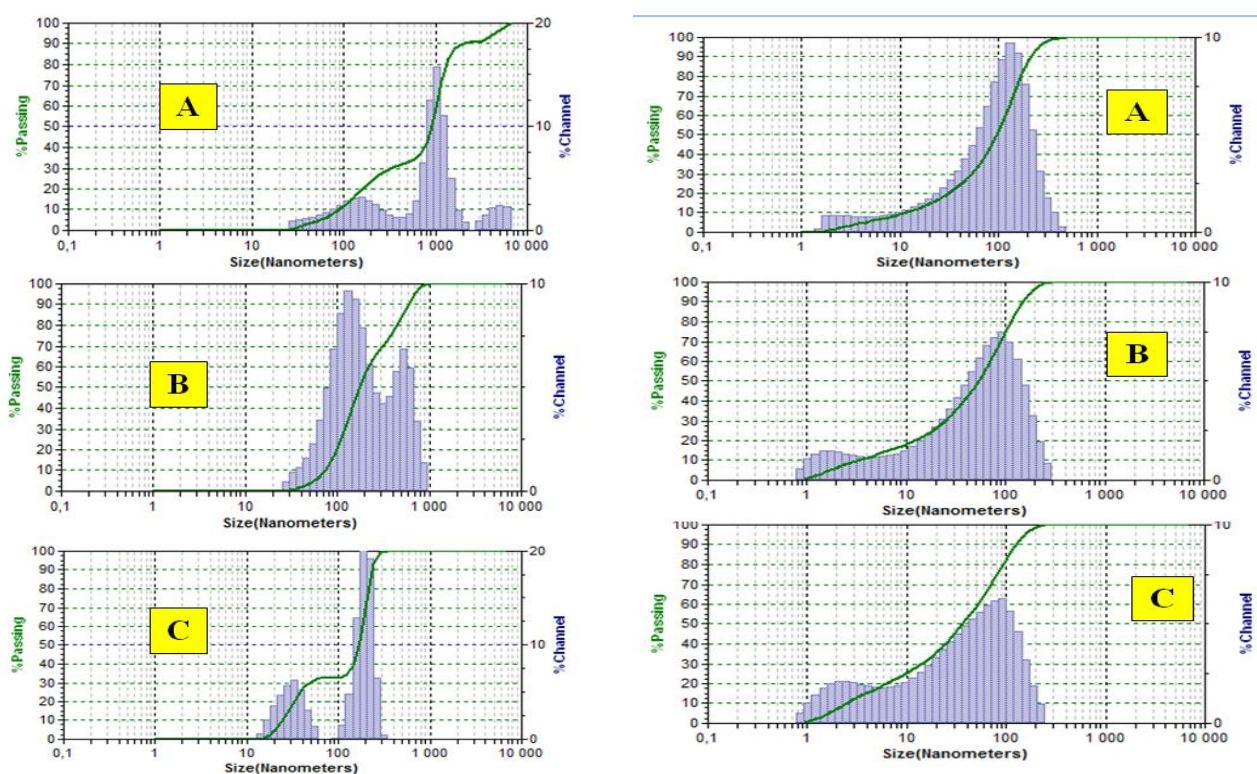


Рисунок 3.27 - Распределение частиц по размерам в нефти Усть-Тегусского месторождения до (А) и после 10 минутного нахождения в ротационном вискозиметре Brookfield DV-II+Pro при скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ 39,6 c^{-1} (В) и 105 c^{-1} (С). Слева – при температуре 26°C $< T^*$; справа - при 60°C $> T^*$.

Суть происходящих при этом в МДС или НДС процессов демонстрирует рисунок 3.28, на котором представлены снимки частиц ПАВ в водном растворе

деэмульгатора, полученные с помощью атомно-силового зондового микроскопа «Интегра-Аура» [86].

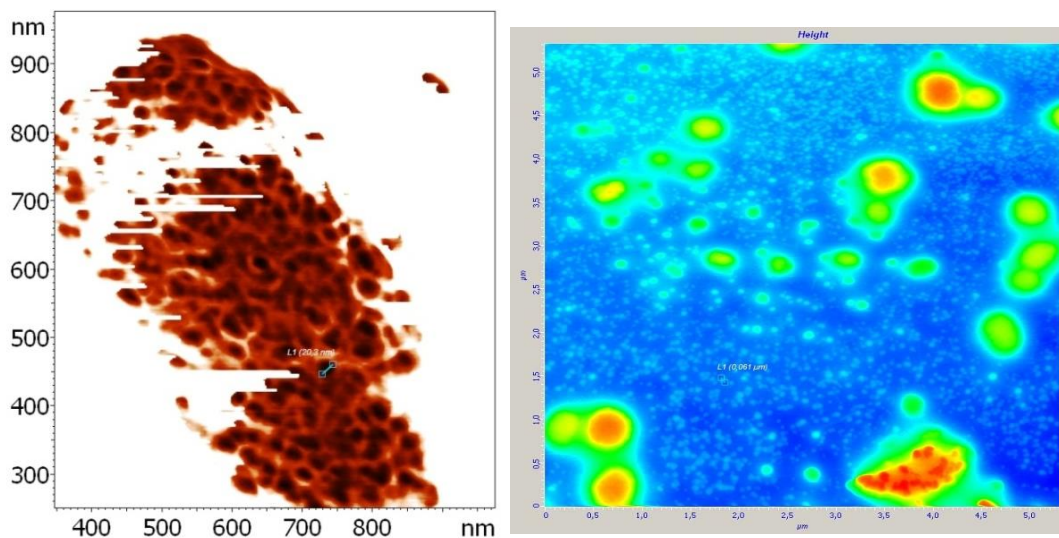


Рисунок 3.28 - Изображения частиц ПАВ в водном растворе ДЭ (концентрация 200 мг/л), полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ): слева – частица размером ~ 1 мкм; справа – мицеллы (~ 20 – 60 нм) и более крупные частицы (до 1 мкм) [86].

На представленных снимках видно, что исследованная МДС содержит как мелкие мицеллы размерами 20–60 нм, так и крупные частицы диаметром до 1 мкм. При детальном рассмотрении (справа) становится очевидно, что эти крупные квазикристаллические образования представляют собой агрегаты, состоящие из множества более мелких структурных единиц. Поскольку энергия взаимодействия между этими единицами существенно ниже, чем внутри них, то агрегат демонстрирует склонность к распаду при достижении критических значений температуры (T^*) или напряжения сдвига (τ^*), что и объясняет наблюдаемое разрушение структуры под термическим или механическим воздействием.

Таким образом температура T^* представляет собой температуру, при которой тепловая энергия молекул становится достаточной для разрушения энергии ассоциации, удерживающей надмолекулярные структуры, что проявляется в скачкообразном изменении ΔH , а, следовательно и энергии активации вязкого

течения E в НДС. Уникальностью фазового перехода при T^* является то, что его температура $T^*=1/\beta R$ определяется коэффициентом в выражении (3.5) для компенсационного эффекта.

Согласно классической теории фазовых переход различают макроскопические фазовые переходы I и II рода по разрыву первой ($\partial G / \partial T = -S$) или второй ($\partial^2 G / \partial T^2 = -C_p / T$) производной потенциала Гиббса соответственно.

Однако наши эксперименты показывают, что в исследуемых ДС при температуре T^* наблюдается одновременный скачкообразный разрыв обеих температурных производных потенциала Гиббса при постоянном давлении ($p = 10^5$ Па). О разрыве первой производной свидетельствует обнаруженный скачок энтропии ΔS : $(\partial G / \partial T)_p = -S$. Скачок второй производной проявляется в наблюдаемом скачке энтальпии ΔH и, как следствие, теплоёмкости C_p $\partial^2 G / \partial T^2 = -(\partial S / \partial T)_p = -(\partial H / \partial T)_p / T$. При этом сам потенциал Гиббса изменяется непрерывно и монотонно (рисунки 3.19-3.20), что соответствует поведению при фазовых переходах обоих родов на макроуровне.

Таким образом, фазовый переход в МДС и НДС, регистрируемый по перегибу температурной зависимости их вязкости в координатах $\ln \mu$ от $1/T$, представляет собой особый тип фазового перехода, не описываемый классической макроскопической теорией фазовых переходов. Его фундаментальным отличием является одновременное скачкообразное изменение энтальпии (ΔH) и энтропии активации вязкого течения (ΔS), связанных соотношением $\Delta S = \beta R \Delta H$, при непрерывном монотонном изменении термодинамического потенциала Гиббса ΔG .

Полученные данные обнаруживают сходство с фазовым переходом в МДС при КKM. Согласно литературным данным [1, 2], переход при КKM также характеризуется двойственной природой, сочетая в себе признаки переходов I и II рода, что подтверждает возможность существования такого специфического типа фазовых переходов.

Отметим, что фиксировать данный фазовый переход в НДС и МДС по перегибу зависимости $\ln \mu$ от $1/T$ следует при напряжениях сдвига $\tau < \tau^* \approx 10$ Pa [122,141]. При

$\tau > \tau^*$ эти перегибы исчезают, поскольку под воздействием значительных сдвиговых деформаций происходит распад лабильных частиц дисперсной фазы в НДС и МДС практически в той же степени, что и при их нагреве до $T > T^*$.

3.5 Контролируемое применение НДС и МДС в технологических процессах

Поскольку большинство исследованных в данной работе МДС состояли из реагентов с деэмульгирующим эффектом, а также промышленно производимые многокомпонентные товарные формы деэмульгаторов (ДЭ), поставляемые на нефтепромыслы России, то проведенные фундаментальные исследования имеют ключевое значение, прежде всего, для оптимизации и развития технологий в нефтегазовой отрасли, в частности, для процесса получения товарной обезвоженной нефти, то есть для термохимического процесса на установках подготовки нефти (УПН).

3.5.1. Влияние фазового перехода в НДС и МДС при T^* на термохимический процесс подготовки нефти

Влияние фазового перехода в нефтях (НДС) при температуре $T^* = (45 \pm 10)^\circ\text{C}$ на термохимический процесс их обезвоживания на УПН с использованием ее нагрева и ввода специальных реагентов – деэмульгаторов (ДЭ) обусловлено изменением состояния при T^* как самой НДС, так и используемого ДЭ в состоянии МДС.

Обычно полагается, что скорость и степень обезвоживания нефти будет тем выше, чем до более высокой температуры будет подогреться водонефтяная эмульсия на УПН вследствие снижения ее вязкости при повышении температуры. Однако для многих высоковязких нефтей с повышенным содержанием смол и асфальтенов, чрезмерное повышение температуры может оказаться негативным. Убедительный пример некорректного подбора температурного режима работы УПН демонстрирует рисунок 3.29 на примере месторождения Западно-Сибирского региона России, на котором поступающая на УПН водонефтяная эмульсия с $T \sim$

40°C и примерно 90% обводненностью на основе нефти со сравнительно низкой вязкостью (~20мПа·сек при 20°C), обезвоживается ее нагревом до 70°C и с использованием высокой дозировки деэмульгатора (до 70г/т нефти) [185]. Как видим данная эмульсия при температуре 40°C, соответствующей T^* для ее нефтяной фазы, способна практически полностью разделяться и без деэмульгатора (эксперимент 1 на рисунке 3.29). Некорректно подобранный ДЭ ускоряет процесс разделения эмульсии на начальном этапе, а на конечном – снижает, в результате необходимая степень обезвоживания нефти не достигается (эксперимент 2 на рис. 3.29). Попытка повысить степень обезвоживания нефти повышением температуры привела к отрицательному эффекту – резко снизилось качество подготовки не только нефти, но и воды (эксперименты 3–4 на рисунке 3.29).

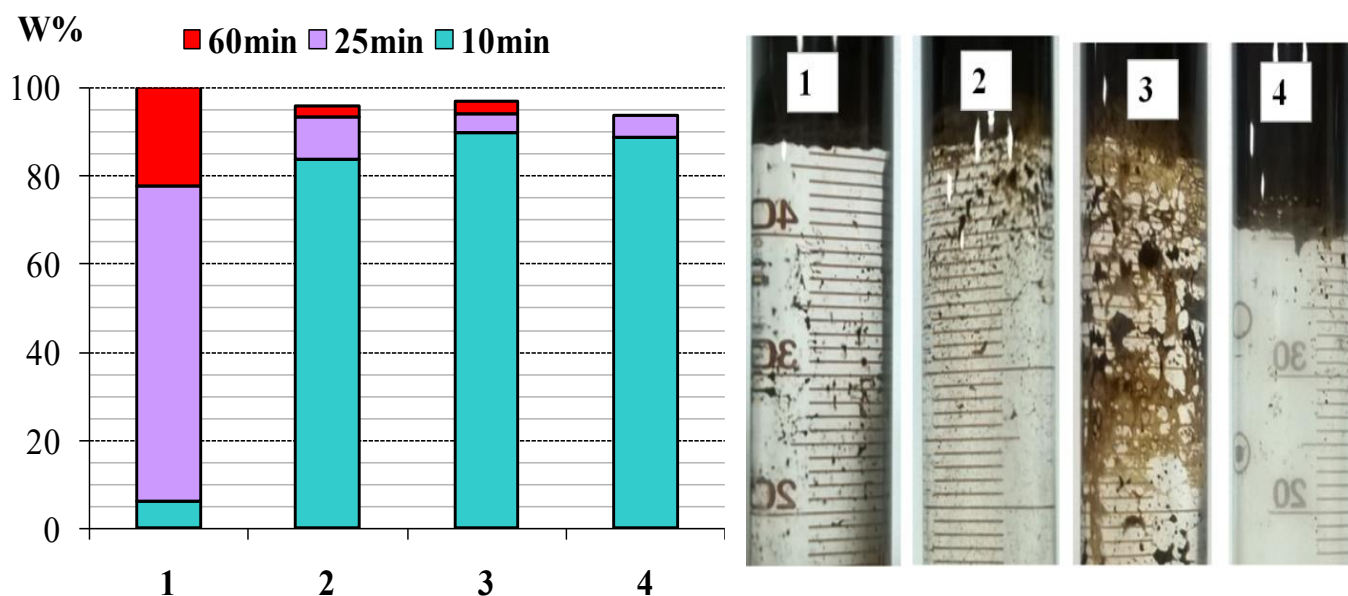


Рисунок 3.29 – Слева: диаграммы выделения воды из 50% водонефтяной эмульсии при температуре $40^{\circ}\text{C} \approx T^*$ для ее нефтяной фазы (эксперименты 1 и 2) и $T=70^{\circ}\text{C} > T^*$ (эксперименты 3 и 4): 1 и 3 - без ДЭ; 2 и 4 с используемым на месторождении ДЭ и его рабочим расходом 70г/т. Справа: - фото внешнего вида эмульсий в экспериментах 1-4 через 2 часа их разделения.

То, что оптимальная температура для обезвоживания нефти равна T^* (превышение T^* возможно, но не более, чем на 5°C), демонстрирует рисунок 3.30 на примере образца нефти №4 при использовании двух разных деэмульгаторов. А то, что для используемой в этом эксперименте нефти оптимальная температура обезвоживания соответствует $T^* = 50^\circ\text{C}$ этой нефти, подтверждает рисунок 3.31.

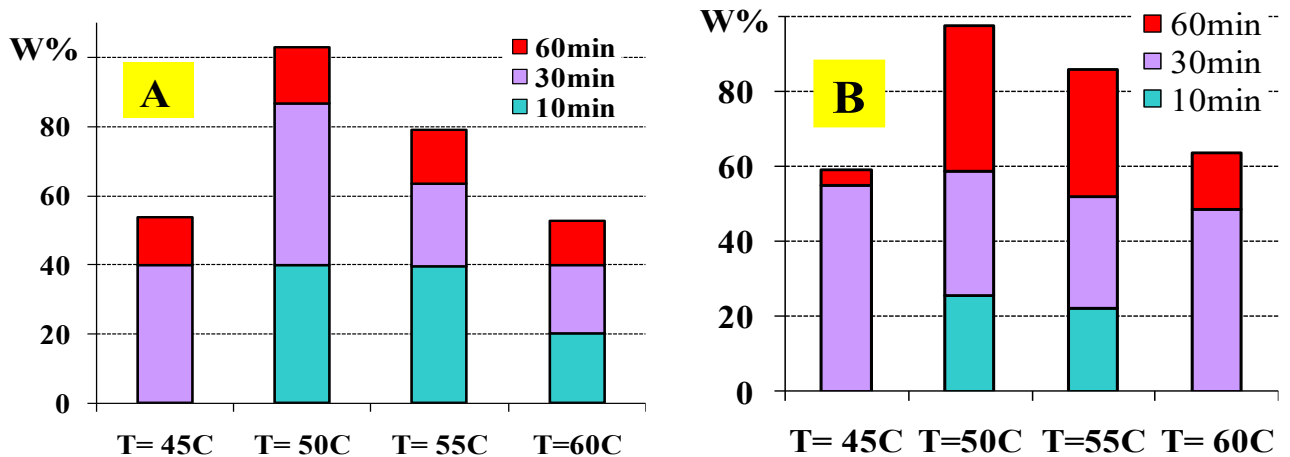


Рисунок 3.30- Диаграммы выделения воды из водонефтяной эмульсии на основе образца нефти №4 (Майское месторождение) при температуре ниже и выше температуры $T^* = 50^\circ\text{C}$ для данной нефти после ввода деэмульгаторов: А- Рекод 118М; В – Дин-2Е

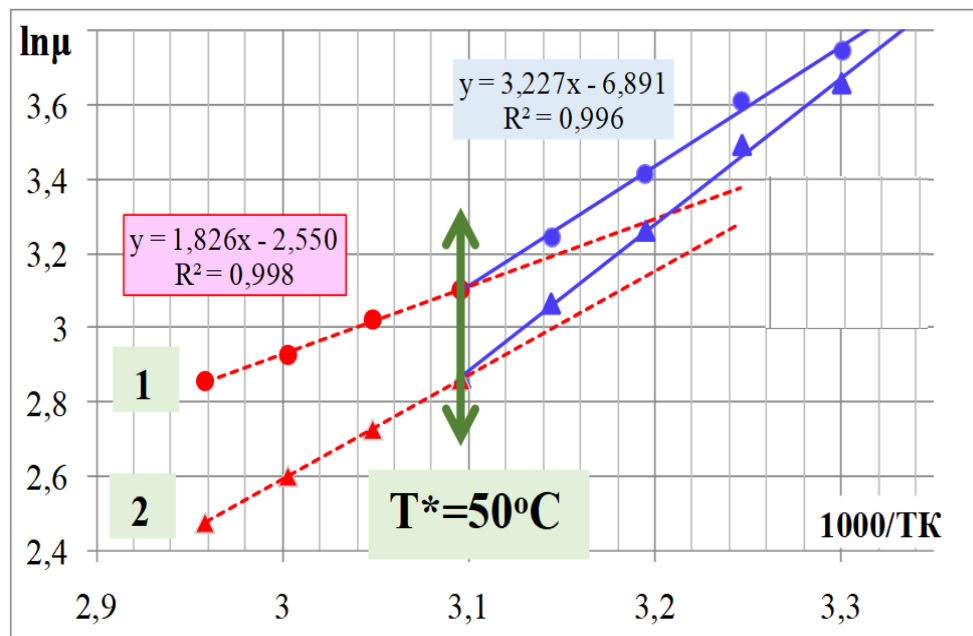


Рисунок 3.31 - Температурные зависимости вязкости для образца нефти №4 при скорости сдвига $\dot{\gamma}$: $26,4\text{c}^{-1}$ (1) и $52,8\text{c}^{-1}$ (2).

Причиной выявленного эффекта является то, что при $T < T^*$ часть полярных природных эмульгаторов (смола и асфальтены) находится в связанном состоянии внутри частиц дисперсной фазы нефти и почти не влияет на стабильность водонефтяной эмульсии. Вследствие плавления частиц дисперсной фазы при T^* , сопровождающегося резким уменьшением размеров этих частиц, значительная часть находящихся внутри этих частиц природных эмульгаторов переходит в дисперсионную среду НДС, что приводит к повышению стабильности водонефтяных эмульсий при $T > T^*$.

Еще одна так называемая «причина» наличия оптимальной температуры обезвоживания нефти обусловлена резким снижением вязкости эмульсии при $T = T^*$, что продемонстрировано на рисунках 3.32-3.33 на примере почти образца высоковязкой нефти №8 месторождения Якутии (вязкость $420 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ при $T = 25^\circ \text{C}$). Как видим, вязкость водонефтяной эмульсии из данной нефти резко (почти на порядок) снижается при температуре $T^* = 45^\circ \text{C}$. Причем дальнейшее повышение температуры на вязкость эмульсии влияет очень незначительно, поэтому греть эмульсии до таких температур не имеет смысла.

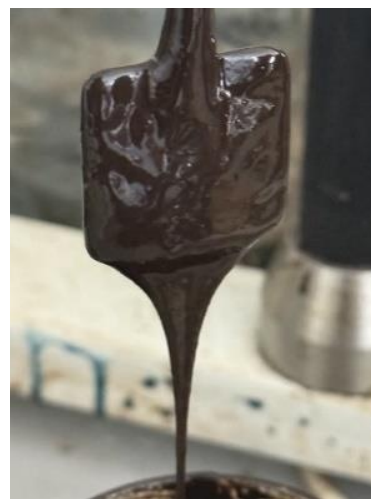
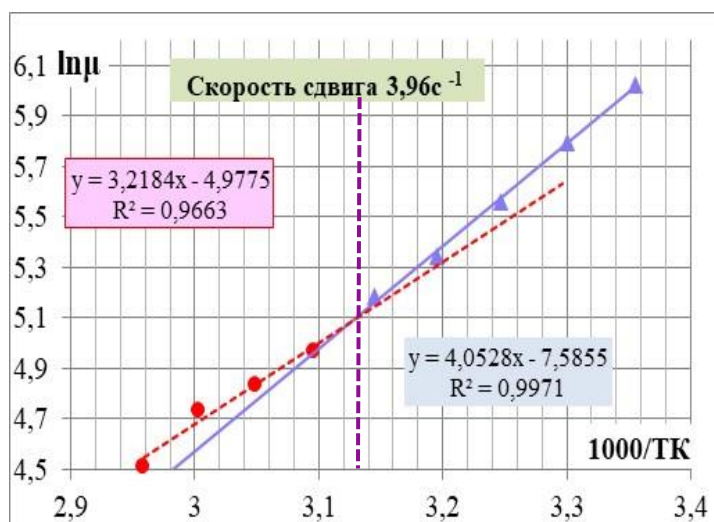


Рисунок 3.32 - Температурная зависимость вязкости для образца высоковязкой нефти №8 (на фото справа) при скорости сдвига $3,96 \text{ с}^{-1}$. Вертикальной пунктирной линией отмечена $T^* = 45^\circ \text{C}$.

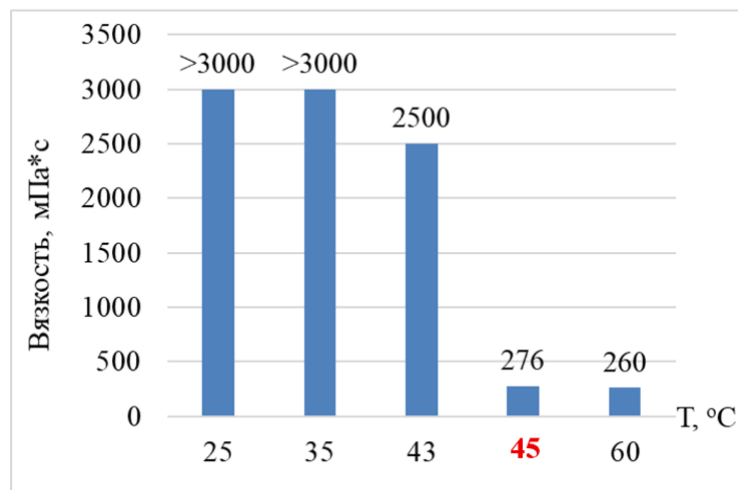


Рисунок 3.33 Зависимость вязкости искусственной 50% водонефтяной эмульсии на основе нефти №8 (смотри рис. 3.32) от температуры.

Поскольку фазовый переход при T^* наблюдается не только в НДС, но и в МДС, которыми являются все исследованные нами деэмульгаторы, возникает вопрос о его влиянии на эффективность.

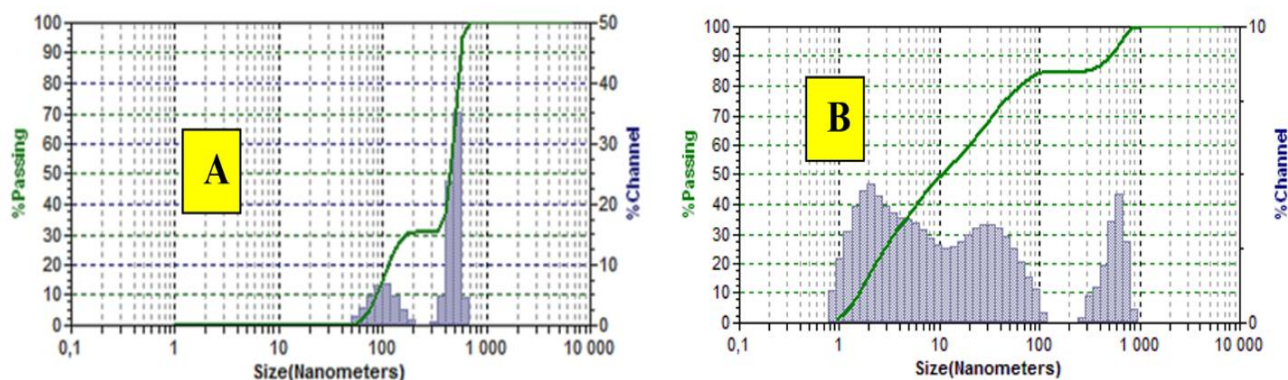


Рисунок 3.34 - Распределение размеров частиц в МДС (товарной форме ДЕМ-0114): - при $T = 13^{\circ}\text{C} < T^*$; В - при $T = 50^{\circ}\text{C} > T^*$

Проведенные на примере деэмульгатора ДЕМ-0114 исследования показали, что при $T < T^*$ реагент находится в состоянии с надмолекулярными структурами в квазикристаллическом состоянии с преимущественным размером частиц ~ 522 нм (рисунок 3.34-А). Это достаточно типичное состояние МДС на основе промышленных деэмульгаторов в низкотемпературной области. Согласно рисунку 3.34-В при нагреве ДЭ до $T = 50^{\circ}\text{C} > T^*$, происходит распад его агрегатов на гораздо

более мелкие частицы. А поскольку при данной массе вводимого в эмульсию ДЭ, число его частиц, в виде которых он в ней оказывается, обратно пропорционально кубу его диаметра, то представленному на рисунке 3.34-В снижению размеров частиц ДЭ при $T=50^{\circ}\text{C} > T^*$ соответствует увеличение частиц ДЭ в эмульсии на несколько порядков. А это должно обеспечивать значительный рост его эффективности.

Для подтверждения значимости этого эффекта образцы товарной формы деэмульгатора ДЕМ-0114 перед вводом в эмульсию предварительно выдерживались при температуре выше ($+50^{\circ}\text{C}$) и ниже ($+13^{\circ}\text{C}$) температуры фазового перехода T^* . Согласно рисунку 3.35 ввод в эмульсию идентичной дозировки ДЭ, выдержанной предварительно при $T=13^{\circ}\text{C} < T^*$, при которой размеры частиц ДЭ приведены на рисунке 3.34-А, существенно ниже, чем для образца с меньшими размерами частиц (рисунок 3.34-В), достигнутыми его выдержкой при повышенной $T=50^{\circ}\text{C} > T^*$.

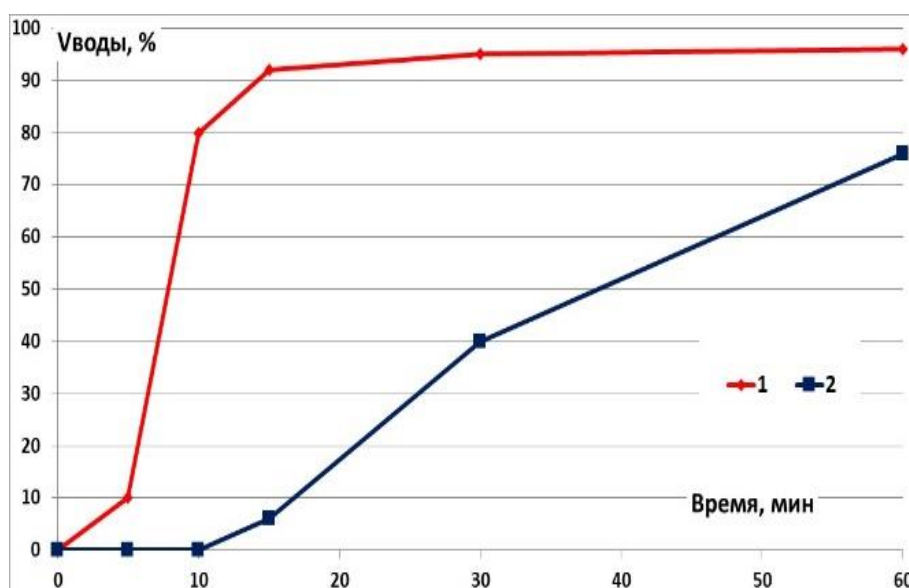


Рисунок 3.35 - Кинетика разделения водонефтяной эмульсии деэмульгатором ДЕМ-0114 при 25°C в зависимости от температуры предварительной выдержки его образца: 1-при 50°C , 2-при 13°C .

Следовательно, для достижения максимальной эффективности ДЭ необходимо обеспечение оптимального температурного режима не только подготовки нефти, но и нахождения ДЭ перед вводом с учетом фазового перехода в нефти и ДЭ. Это положение подтверждается инструкциями производителей, например, для ДЭ Difron 9426 рекомендуется предварительный его нагрев до 40-55°C [186]. Но на большинстве месторождений России эта температура в зимнее время поддерживается в лучшем случае на уровне 15-20°C.

В связи с вышесказанным учет фазовых переходов в МДС должен стать обязательным элементом технологии подбора и применения деэмульгаторов, что является необходимым условием для повышения технико-экономических показателей процессов подготовки нефти.

3.5.2. Анализ на примере деэмульгаторов влияния межмолекулярных взаимодействий в МДС на их технологическую эффективность

Согласно техническим требованиям к ДЭ, вязкость является их критическим параметром, лимитирующим технологичность их применения, и не должна превышать 600 мПа·с при температурах до минус -50°C. Данное требование обусловлено способностью дозирочных насосов обеспечивать бесперебойную подачу реагента в продукцию скважин.

Однако из проведенных в данной работе экспериментов следует, что значимость исследования вязкости ДЭ гораздо выше, поскольку по ним можно предсказывать и их эффективности. В частности, параметром, определяющим эффективность ДЭ является энергия активации его вязкого течения ($E=\Delta H$), которая, в свою очередь определяется межмолекулярными и межчастичными взаимодействиями в МДС, которыми являются все ДЭ – таблица 3.7.

Таблица 3.7 Значения энергии активации E для исследованных образцов НДС и МДС в областях температур ниже $T < T^*$ и выше $T > T^*$ температуры фазового перехода

Объект	Скорость сдвига, c^{-1}	Значения E	
		При $T < T^*$	При $T > T^*$)
Нефть №1 Муравленковское м-е	52,8	17,8	11,5
	79,2	20,3	14,2
Деэмульгатор Эмалсотрон R2601-Ф	52,8	9	5,4
	79,2	9,2	8,6
Деэмульгатор DIN-2E	52,8	12,5	7,9
	79,2	15,0	8,6
Деэмульгатор Рекод-118М	52,8	13,7	8,9
	79,2	16,5	11,1
50% раствор Реапона 19 Тн на бинарном растворителе	52,8	23,7	13,4
	79,2	23,9	14,5
Смесь 50% спиртовых растворов Kemelix: D513 с D308	52,8	13,8	5,8
	79,2	16,0	6,7
75 % товарная форма Реапон 3Т	52,8	22,2	15,2
	79,2	25,1	17,2
75 % товарная форма Реапон 3ТН	52,8	24,0	15,8
	79,2	26,0	19
Деэмульгатор Dem 0014	52,8	7,7	8,6
	79,2	8	8,6

Наличие корреляции величины $E = \Delta H$ с эффективностью ДЭ подтверждает сопоставление представленных в таблице 3.7 значений $E = \Delta H$ нескольких ДЭ с их эффективностью на рисунке 3.36, согласно которым ДЭ с наибольшим значением $E = \Delta H$ обладают и более высокой эффективностью. Тем самым выявляется, что определяющим фактором эффективности реагентов являются межмолекулярные взаимодействия в них, о которых можно, в частности, судить по величине энергии активации вязкого течения $E = \Delta H$.

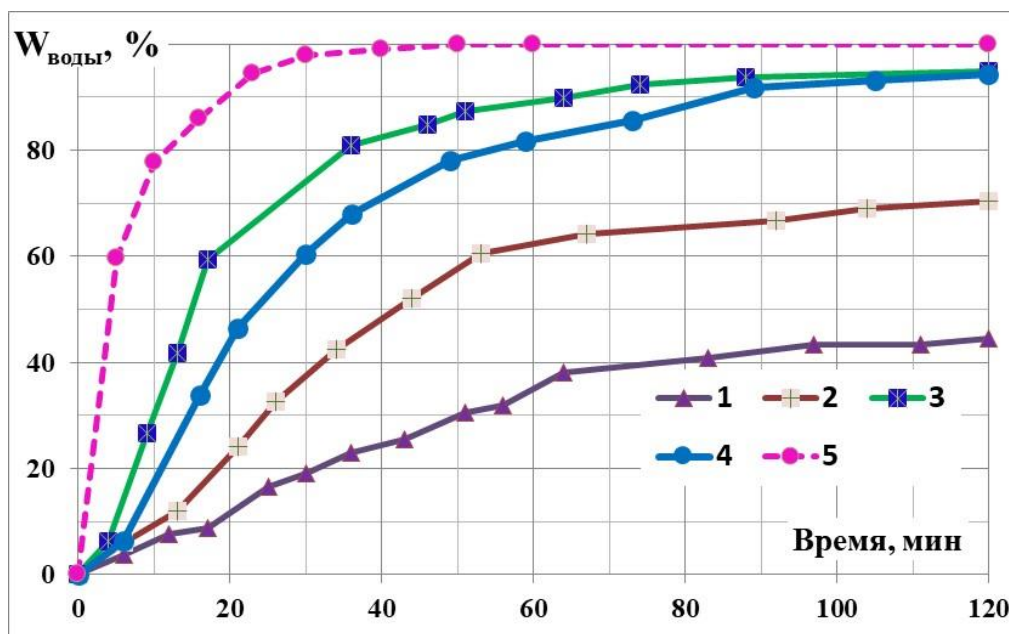


Рисунок 3.36- Динамики выделения воды при 40°C из водонефтяной эмульсии на основе образца нефти №1 после ввода ДЭ с дозой 100 г/т нефти: 1 - Эмалсотрон R2601-Ф; 2- Дин-2Е; 3- Рекод-118М; 4- Смесь 50% спиртовых растворов Ketelix: D513 с D308; 5- 50% раствор Реапона 19 Тн на бинарном растворителе

Отметим, что еще одним способом оценки межмолекулярных взаимодействий в ДЭ является, так называемый индуктивный диэлектрический метод, разработанный в [187]. Данный метод является методом неразрушающего контроля за системами с самоорганизованными структурами, поскольку их параметры измеряются в слабых вихревых электрических полях с напряженностью на несколько порядков меньше. Возможности этого метода для исследования ДЭ рассмотрены в ряде работ [87,188-191], в том числе и в соавторстве с автором данной диссертационной работы [192-198]. Параметром, характеризующим межмолекулярные взаимодействия в реагентах в данном методе, является величина тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). В частности, данный метод позволяет выяснить причину гораздо более высокой деэмульгирующей эффективности

Реапона 3Тн по сравнению с Реапоном 3Т (по величине $E=\Delta H$ эти реагенты различаются незначительно- табл.3.7) - рисунок 3.37-3.38.

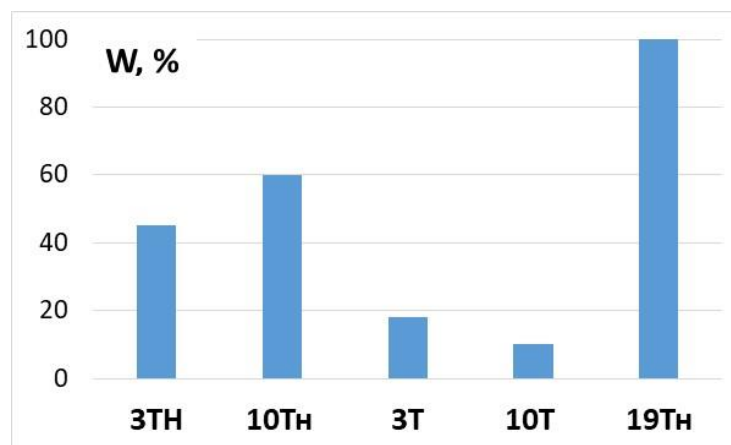


Рисунок 3.37- Динамики выделения воды из при 50°С из водонефтяной эмульсии на основе образца нефти №1 после ввода 100 г/т реагентов серии Реапон 3Т,10Т и их модификаций 3Тн,10Тн и 19 Тн.

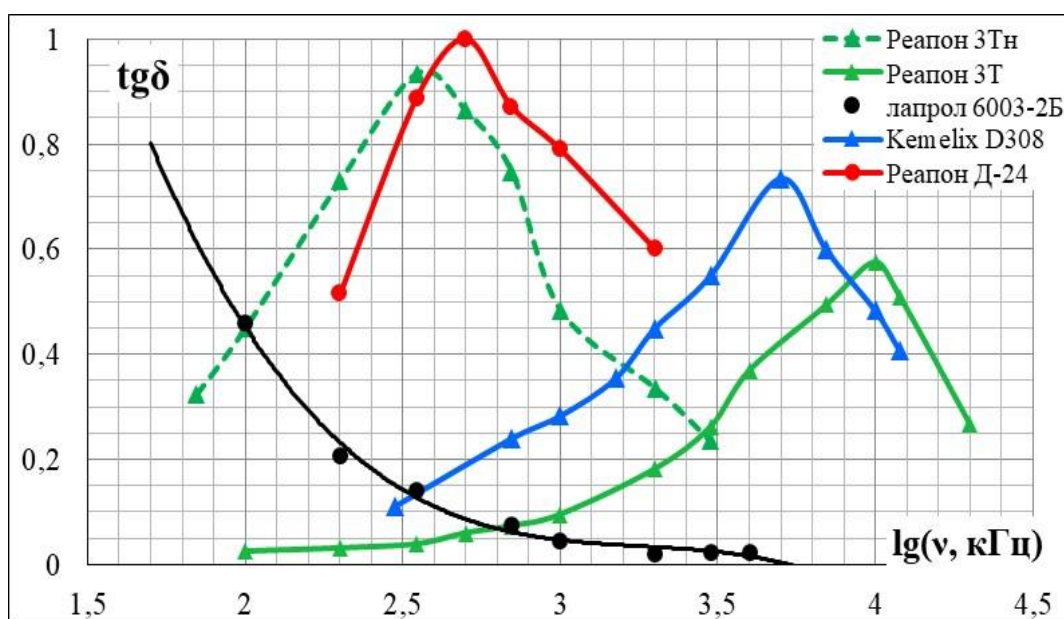


Рисунок 3.38- Частотные зависимости tgδ исследованных товарных форм реагентов

В данной работе этот диэлектрический метод решено не рассматривать, поскольку подобие МДС и НДС им не выявляется (максимумы tgδ в НДС наблюдаются в области частот в десятки и сотни раз меньших по сравнению с МДС).

Тем не менее, совокупность реологических и диэлектрических исследований ДЭ позволяет установить фундаментальную закономерность: технологические и функциональные характеристики ДЭ определяются энергией межмолекулярных взаимодействий в состоянии их МДС.

Величина межмолекулярных взаимодействий в МДС деэмульгаторов определяет еще один фактор, который определяет их эффективность при промысловых испытаниях. Суть проблемы демонстрирует рисунок 3.39, согласно которому возможны две противоположные зависимости степени обезвоживания нефти от интенсивности перемешивания ДЭ с водонефтяной эмульсией.

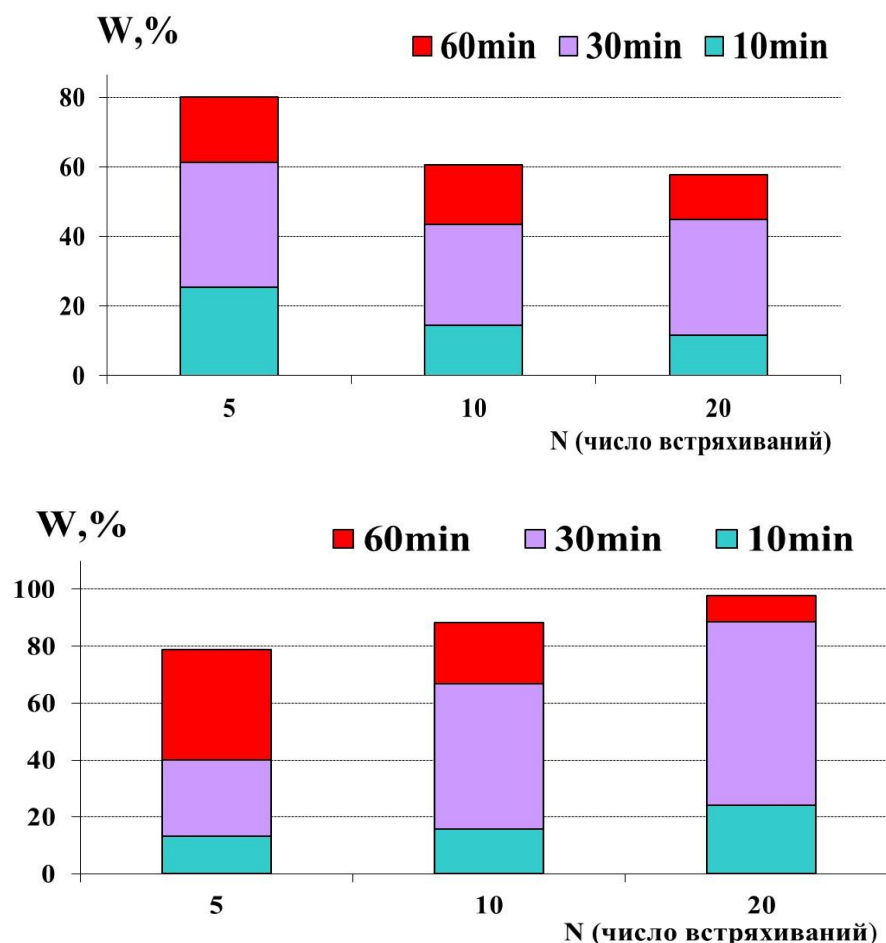


Рисунок 3.39- Две возможные зависимости деэмульгирующей способности реагентов от интенсивности их перемешивания с водонефтяной эмульсией на примере деэмульгаторов Эмалсотрон R2601-Ф (сверху) и 50% раствора Реапона 19Тн на бинарном растворителе (снизу).

Как оказалось, в зависимости от межмолекулярных взаимодействий в его товарной форме ДЭ и вязкости нефти влияние интенсивности перемешивания ДЭ с водонефтяной эмульсией на деэмульгирующую способность ДЭ имеет неоднозначный характер.

Для ДЭ со слабыми взаимодействиями (например, ДЭ на спиртовых растворителях с низкими значениями энергии активации E или $\text{tg}\delta_{\text{max}}$) увеличение интенсивности их перемешивания с водонефтяной эмульсией из маловязких нефтей приводит к снижению эффективности вследствие переэмульгирования. Напротив, у ДЭ с сильными межмолекулярными связями (такого как 50% раствор Реапона 19 Тн) наблюдается противоположный эффект: их эффективность, особенно в случае высоковязких нефтей, возрастает при повышении интенсивности их перемешивания с водонефтяными эмульсиями. Выявленный эффект объясняет, почему в промысловых условиях, где качественное диспергирование реагента в высоковязком потоке часто не достигается, ДЭ с более сильными межмолекулярными взаимодействиями зачастую не реализуют свой потенциал.

3.5.3. Природа положительного синергетического эффекта в смесях МДС

Положительный синергетический эффект в смесях ПАВ проявляется в том, что комбинация из нескольких компонентов превосходит по эффективности действие каждого из них в отдельности. В литературе это явление связывают с образованием в смеси ПАВ ассоциированных комплексов, обладающих повышенной межфазной активностью и, как следствие, повышенной эффективностью по сравнению с компонентами смеси [68].

Выявление смесей реагентов с сильным положительным синергетическим эффектом особенно злободневно при разработке высокоэффективных деэмульгаторов (ДЭ), поскольку индивидуальные реагенты осуществить обезвоживание высоковязких нефтей не способны. Однако вплоть до настоящего времени мировая практика подбора составов ДЭ заключается в повсеместном использовании эмпирических методов. Ярким примером такого подхода являются

рекомендации компании BASF (2020 г.), предлагающей комбинировать наиболее эффективные индивидуальные компоненты в разных соотношениях (например, 1:1, 1:2, 1:1:1 и т.д.). Подобная методика, будучи трудоемкой и не гарантирующей успеха, не позволяет целенаправленно создавать высокоэффективные деэмульгаторы, что особенно актуально в условиях роста доли трудноразделимых высоковязких нефтяных эмульсий.

Научное обоснование природы синергизма впервые предложено в работах [88,96], где эффективность деэмульгатора связали с его способностью образовывать в углеводородной фазе критическую наноэмульсию с размером частиц коацерватной фазы d_0 в нанодиапазоне [86]. Однако дальнейшее развитие этого подхода показало, что ключевым фактором является состояние ДЭ не в разбавленном растворе, а непосредственно в его товарной форме [88].

Природа синергизма в МДС, в данной работе, заключается в целенаправленном формировании в концентрированной товарной форме (40-60% раствор) новых многокомпонентных ассоциатов из молекул смешиваемых МДС (ПАВ и растворителя). В случае образцов МДС это не просто сближение их частиц, аддитивное смешение индивидуальных мицелл компонентов, а процесс молекулярной реорганизации, приводящий к возникновению устойчивых надмолекулярных структур с принципиально новыми свойствами.

Данный процесс управляется межмолекулярными взаимодействиями между разнородными молекулами ПАВ в растворителе. При оптимальном подборе компонентов эти взаимодействия приводят к более плотной упаковке молекул, что выражается в значительном уменьшении размера их ассоциатов:

$d_{\text{max_смеси}} \ll \sum \frac{d}{2}_{\text{max_компонентов}}$. Если $d_{\text{max_смеси}} < 100$ нм, то смесь реагентов оказывается в состоянии жидкого нанокompозита с повышенной эффективностью. На рисунке 3.40 (А) реализация данного случая представлена на примере смеси 50% спиртовых растворов двух Ketelix (№1–D308, №2–D513) с 30% содержанием D308 в смеси, для размеров d_{1+2} ассоциатов в которой выполняется условие: $d_{1+2} \ll \frac{(d_1 + d_2)}{2}$.

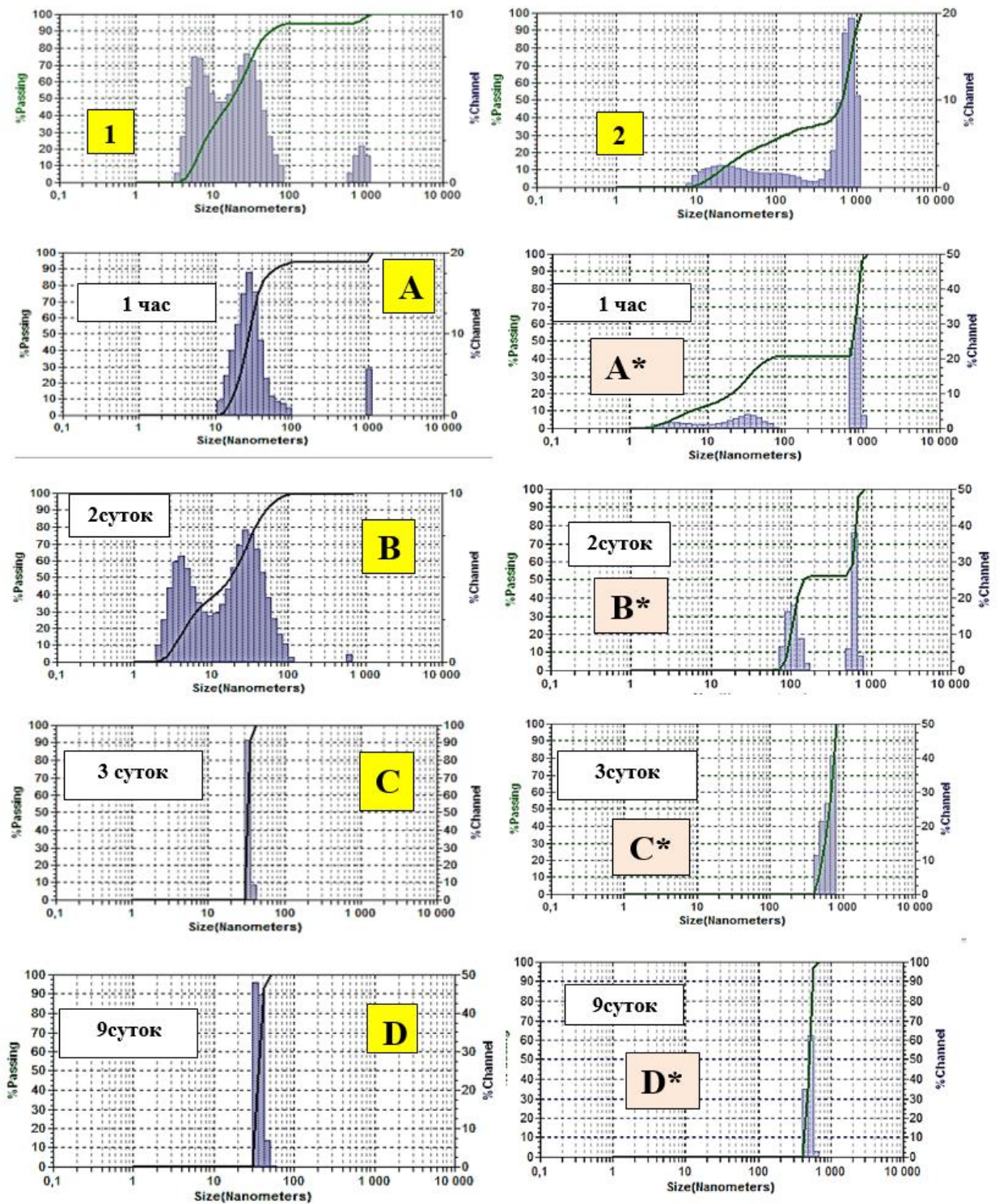


Рисунок 3.40- Распределение по размерам частиц ассоциатов из молекул двух реагентов Kelmelix D308 (№1) и D513 (№2), а также в их смесей с 30% (A-D) и 50% (A*-D*) содержанием D308 в смеси через различное время после изготовления смеси.

Альтернативный случай наблюдается в смеси этих же реагентов, но с 50% содержанием D308 в смеси, в которой образуются ассоциаты с размером d_{1+2} , напротив, существенно превышающим среднюю сумму размеров исходных ассоциатов $\frac{(d_1+d_2)}{2}$, то есть: $d_{1+2} \gg \frac{(d_1+d_2)}{2}$ - рисунок 3.40 (A*). Рисунок 3.41 демонстрирует, что деэмульгирующая способность смеси из двух реагентов оказывается выше лучшего реагента (положительный синергетический эффект) в первом случае, в котором размеры ассоциатов в смеси оказываются меньше по сравнению со средней суммой диаметров частиц исходных компонент $d_{1+2} \ll \frac{(d_1+d_2)}{2}$. А во втором случае, в которой произошло, наоборот, увеличение размера ассоциатов $d_{1+3} \gg \frac{(d_1+d_3)}{2}$, деэмульгирующая способность смеси оказалась ниже даже худшего реагента в этой смеси (отрицательный синергетический эффект).

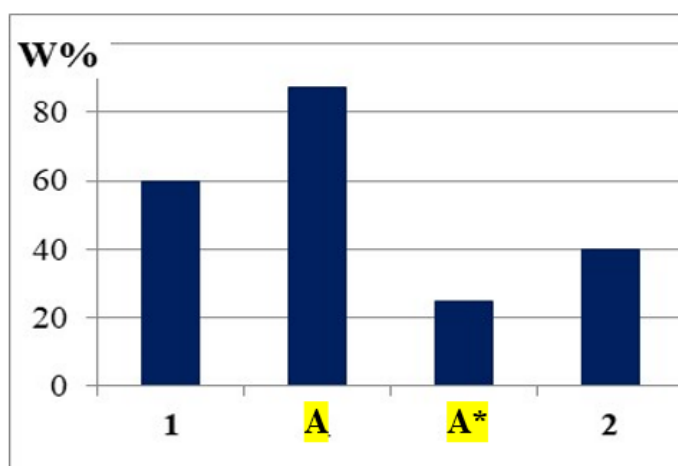


Рисунок 3.41- Сопоставление степени разделения водонефтяной эмульсии по количеству воды W%, выделившейся из нее через 1 час после ввода 60г/т нефти двух исходных реагентов Kemelix (№1 и №2), а также смесей из них при 30% (A) и 50% (A*) содержания реагента №1 в смеси.

Таким образом, установлено, что именно уменьшение размера ассоциатов в смеси МДС, а не просто факт их образования, является ключевым фактором, определяющим положительный синергетический эффект.

Было также установлено, что процесс формирования ассоциатов в смесях МДС является кинетически медленным и может занимать значительное время

(минимум 10-15ч). Например, время трансформации ассоциатов из двух МДС Kemelix D308 (№1) и D513 (№2) на рисунке 3.40 достигает 3 суток. По этой причине деэмульгирующую или иную эффективность смесей МДС следует оценивать не ранее, чем через 2-3 суток – рисунок 3.42.

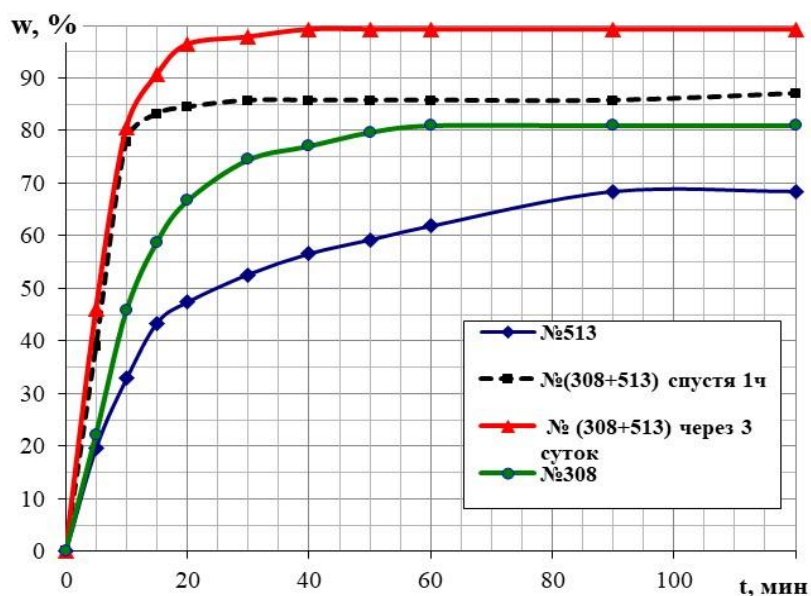


Рисунок 3.42 - Кинетика разделения водонефтяной эмульсии двух реагентов Kemelix D308 (№1) и D513 (№2), а также в их смеси с 30% Kemelix D308 при 25°С через различное время после изготовления смеси.

Причем согласно рисунку 3.40 в смеси МДС в итоге могут образовываться частицы с очень узким распределением по размерам, что возможно в случае, когда этими частицами являются сферические ассоциаты почти идентичного размера.

Для количественной оценки синергетического эффекта применён критерий отклонения от аддитивности. В отличие от критерия $(d_1 + d_2)/2$, используемого для наглядного сравнения на гистограммах, точный расчет требует учета массовых долей компонентов. Для каждой смеси рассчитывали теоретическое аддитивное значение среднего размера частиц как взвешенное среднее размеров исходных компонентов:

$$d_{\text{адд}} = \alpha_1 d_1 + \alpha_2 d_2,$$

где d_1 и d_2 – средние размеры частиц дисперсной фазы в исходных реагентах, α_1 и α_2 – массовые (объёмные) доли компонентов в смеси ($\alpha_1 + \alpha_2 = 1$).

Введён коэффициент синергизма K_s , определяемый как отношение аддитивного размера к экспериментально измеренному размеру частиц в смеси после установления равновесия (через 2–3 суток):

$$K_s = \frac{d_{\text{адд}}}{d_{\text{см}}} \quad (3.13)$$

Интерпретация коэффициента K_s : $K_s = 1$ – аддитивность, размер частиц смеси соответствует аддитивному вкладу компонентов; $K_s > 1$ – положительный синергетический эффект, экспериментальный размер меньше аддитивного ($d_{\text{см}} < d_{\text{адд}}$); $K_s < 1$ – отрицательный синергетический эффект, экспериментальный размер больше аддитивного ($d_{\text{см}} > d_{\text{адд}}$). Чем больше коэффициент K_s смеси реагентов превышает единицу, тем значительнее величина эффекта положительного синергизма при технологическом использовании этой смеси. Выбор нормировочного (порогового) значения в (3.13) обусловлен физико-химической и математической сущностью сравниваемых параметров, при равенстве которых их отношение равно единице.

Насколько чувствителен коэффициент K_s к синергетическому эффекту в смесях реагентов рассмотрим на примере исследованных смесей реагентов Kemelix D308 (№1) и D513 (№2) с 30% и 50% содержанием Kemelix D308 в этой смеси:

А) Смесь 30% Kemelix D308 (№1) и D513 (2)

Средние размеры исходных реагентов: $d_1 = 28$ нм, $d_2 = 797$ нм;

Массовые доли компонентов: $\alpha_1 = 0,3$, $\alpha_2 = 0,7$;

Аддитивный размер: $d_{\text{адд}} = 0,3 \cdot 28 + 0,7 \cdot 797 = 8,4 + 557,9 = 566$ нм;

Экспериментальный размер после 3 суток (смесь С, рисунок 3.40) : $d_{\text{см}} \approx 33,4$ нм;

Коэффициент синергизма: $K_s = 566,3/33,4 \approx 17$.

Значение $K_s \approx 17 \gg 1$ указывает, что в смеси образовались ассоциаты с размером почти в 17 раз меньше аддитивного, что говорит о формировании в смеси принципиально новых, гораздо более мелких ассоциатов благодаря оптимальным межмолекулярным взаимодействиям.

Б) Смесь 50% Kemelix D308 (№1) и D513 (2)

Массовые доли компонентов: $\alpha_1 = 0,5$, $\alpha_2 = 0,5$;

Аддитивный размер: $d_{\text{адд}} = 0,5 \cdot 28 + 0,5 \cdot 797 = 14 + 398,5 = 412,5$ нм;

Экспериментальный размер (смесь С*, рисунок 3.40): $d_{\text{см}} = 830$ нм;

Коэффициент синергизма: $K_S = 412,5/830 \approx 0,5$

Значение $K_S \approx 0,5 < 1$ указывает, напротив, на образование в этой смеси крупных ассоциатов, что соответствует отрицательному синергетическому эффекту.

Оценка статистической значимости

Примем типичную погрешность измерения размеров частиц лазерным анализатором Zetatrac равной $\sim 10\%$ (консервативная оценка, учитывающая паспортную повторяемость прибора в 1% для моодисперсных стандартов и повышенную вариабельность для реальных полидисперсных МДС).

Тогда для смеси с 30% Kemelix D308: $d_1 = 28 \pm 3$ нм, $d_2 = 800 \pm 80$ нм, $d_{\text{см}} = 33 \pm 3$ нм; $d_{\text{адд}} \approx 566$ нм;

Погрешность $d_{\text{адд}}$: $s_{\text{адд}} = \sqrt{(0,3 \cdot 3)^2 + (0,7 \cdot 80)^2} \approx 56$ нм.

Относительная погрешность $d_{\text{адд}}$: $56/566 \approx 0,1$ ($\sim 10\%$).

Относительная погрешность K_S : $\frac{\delta K_S}{K_S} \approx 0,140$.

Абсолютная погрешность K_S : $\delta K_S = 0,5 \cdot 0,140 \approx 0,07$

Доверительный интервал (95%, коэффициент Стьюдента $t = 1,96$):

$$K_S = 0,5 \pm 1,96 \cdot 0,07 \approx 0,5 \pm 0,14$$

Для смеси с содержанием 50% Kemelix D308:

$d_1 = 28 \pm 3$ нм, $d_2 = 800 \pm 80$ нм, $d_{\text{см}} = 830 \pm 80$ нм; $d_{\text{адд}} \approx 413$ нм;

Погрешность аддитивного размера: $s_{\text{адд}} = \sqrt{(0,5 \cdot 3)^2 + (0,5 \cdot 80)^2} \approx 40$ нм.

Тогда $d_{\text{адд}} \approx 410 \pm 40$ нм

Относительная погрешность $d_{\text{адд}}$: $40/410 \approx 0,1$ ($\sim 10\%$).

Относительная погрешность K_S : $\frac{\delta K_S}{K_S} \approx 0,14$.

Абсолютная погрешность K_S : $\delta K_S = 0,50 \cdot 0,14 \approx 0,07$.

Доверительный интервал: $K_S = 0,50 \pm 1,96 \cdot 0,07 \approx 0,50 \pm 0,14$.

Полученные доверительные интервалы для K_S не включают единицу, что подтверждает статистическую значимость наблюдаемых отклонений от

аддитивности. Это доказывает, что формирование ассоциатов в смесях МДС не является простым аддитивным смешением исходных мицелл, а представляет собой процесс молекулярной реорганизации, приводящий в зависимости от состава либо к положительному, либо к отрицательному синергизму.

Таким образом, предложенный коэффициент синергизма K_s , основанный на соотношении аддитивного и экспериментального размеров частиц, является объективным критерием для оценки взаимодействия компонентов в МДС. Проведённые исследования позволили экспериментально подтвердить, что положительный синергетический эффект наблюдается в том случае, когда размер частиц в образующейся МДС оказывается меньше аддитивного значения, рассчитанного с учётом концентраций компонентов ($d_{см} < d_{адд}$), что является строгим количественным аналогом качественного условия $d_{1+2} \ll (d_1 + d_2)/2$.

Следовательно, измерение размеров частиц в МДС из исходных реагентов и их смеси является высокочувствительным физико-химическим методом регистрации синергетического эффекта в смесях ПАВ, что позволяет разрабатывать полностью импортозамещённые деэмульгаторы с эффективностью даже выше импортных аналогов. Например, согласно рисунку 3.36, даже 50% раствор Реапона 19Тн на оптимизированном трёхкомпонентном растворителе превосходит по эффективности ряд импортных реагентов. Ещё более повысить эффективность отечественных деэмульгаторов удаётся путём оптимизации их многокомпонентных составов с использованием до 10 и более реагентов с деэмульгирующим эффектом, а по эмпирической методике удаётся найти более или менее оптимальную смесь из 3–4 реагентов. Разработанный подход создаёт научную основу для целенаправленной оптимизации высокоэффективных композиций, заменяя трудоёмкий эмпирический перебор компонент.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что отличие нефтяных дисперсных систем (НДС) от концентрированных мицеллярных систем (МДС) по размерам частиц в нано- и микрометровом диапазоне, виду зависимости вязкости от температуры и скорости сдвига; наличию фазового перехода при температуре $T^* = 45 \pm 10^\circ\text{C}$ является количественным, поэтому по этим параметрам данные ДС подобны. Доказано, что причиной этого является подобие *типа частиц* дисперсной фазы в НДС и МДС, которыми являются самоорганизованные структуры в виде псевдофазы.
2. Обоснована высокая информативность температурной зависимости вязкости НДС и МДС в «Аррениусовских» переменных ($\ln \eta$ от $1/T$) для оценки в них межмолекулярных взаимодействий и структурных трансформаций, а также регистрации по перегибу этой зависимости специфического фазового перехода при $T^* = 45 \pm 10^\circ\text{C}$ в них. Предложена и апробирована методика расчета изменений трех термодинамических параметров (ΔG , ΔH , ΔS) активации вязкого течения для НДС и МДС, основанная на компенсационном эффекте. Установлено ключевое термодинамическое соотношение $\Delta S = \beta R \Delta H > 0$, согласно которому $\Delta S > 0$ при вязком течении любых НДС и МДС, так как для них $\beta > 0$ и $\Delta H > 0$.
3. Фазовый переход в исследуемых ДС обусловлен плавлением надмолекулярных структур (лабильных частиц дисперсной псевдофазы) и сопровождается резким изменением размеров этих частиц. Данный процесс не имеет аналога на макроуровне, так как сопровождается скачком как первых, так и вторых производных от потенциала Гиббса ΔG активации вязкого течения, при этом величина ΔG меняется монотонно и непрерывно, меняя знак при $T^* = 45 \pm 10^\circ\text{C}$.
4. Установлен критерий синергетического эффекта для концентрированных (40–50%) растворов реагентов и их смесей, согласно которому наибольшей деэмульгирующей способностью обладают составы с минимальными

размерами частиц их дисперсной фазы, что обеспечивается сильными межмолекулярными взаимодействиями в них. Разработаны по данному критерию образцы доступных деэмульгаторов с техническими характеристиками выше импортных аналогов. Выявлена оптимальная температура термохимического обезвоживания нефти, которая не должна превышать температуру фазового перехода $T = (45 \pm 10) ^\circ\text{C}$ более чем на 5 $^\circ\text{C}$, поскольку превышение этого порога ведет к переходу природных эмульгаторов из частиц НДС в среду и повышению стабильности эмульсий.

Таким образом, работа вносит значительный вклад в понимание фундаментальных основ поведения концентрированных НДС и НДС, предлагает новые эффективные методы их исследования и устанавливает практические принципы для оптимизации технологических процессов подготовки нефти.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АСПО- асфальтено-смолисто-парафиновые отложения

ДС- дисперсная система

ДЭ- деэмульгаторы

ККМ- критическая концентрация мицеллообразования

КЭФ- компенсационный эффект

МДС- мицеллярные дисперсные системы

НДС- нефтяные дисперсные системы

ПАВ- поверхностно-активные вещества

ССЕ- сложная структурная единица

ФП- фазовый переход

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: монография [Текст] / А. И. Русанов, А. К. Щёкин. – 2-е изд., доп. – СПб.: Лань, 2021. – 612 с.
2. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83 №1. С. 98-106.
3. Høiland H., Blokhus A.M. // Handbook of Surface and Colloid Chemistry. 3rd ed. / Ed. by Birdi R.S. New York: Taylor & Francis, 2009. P. 379.
4. Сюняев, З.И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки / З.И. Сюняев. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 1979. – 102 с.
5. Сюняев, З.И. Физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем / З.И. Сюняев. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 1981. – 91 с.
6. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы [Текст] / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р.З. Сюняев. — Москва : Химия, 1990. — 226 с.
7. Маркин А.Н. Современное представление о нефтяных дисперсных системах / А.Н. Маркин— Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2024— 100 с.
8. Сафиева, Р.З. Физикохимия нефти / Р.З. Сафиева. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
9. Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. 112 с.
- 10.Туманян, Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б.П. Туманян. – М.: Техника, 2000. – 336 с
- 11.Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы: «мягкость», наноструктура, иерархия, фазовое поведение./ Георесурсы. 3(45), 2012. с.39-40
- 12.Mewis J., Wagner N.J. Colloidal Suspension Rheology / J. Mewis, N.J. Wagner. – Cambridge : Cambridge University Press, 2012. – 393 p.
- 13.Larson, Ronald G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. New York: Oxford University Press, 1999. – 663 p.
- 14.Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А., Вязкость и упругость структурированных жидкостей /Е.А. Кирсанов, В.Н. Матвеев. – Москва: Техносфера, 2022 — 284с.

15. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов [Текст] / Ю. Г. Фролов; рецензент И. А. Титорский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с., ил.
16. Щукин Е. Д. Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технологических вузов [Текст] / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 7-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2025. – 444 с.
17. Лорье Л. Шрамм. Поверхностно-активные вещества в нефтегазовой отрасли. Состав, свойства, применение. Перевод с английского языка под редакцией М.С. Подзоровой, В.Р. Магадова. — Санкт-Петербург, 2018.—592с
18. Плетнев, М. Ю. (ред.). Поверхностно-активные вещества и композиции [Текст] / под ред. М. Ю. Плетнева. — Москва : ООО «Фирма Кламель», 2002. — 768 с.
19. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. - Л.: Химия. 1981. – 304с.
20. Adamson, A. Physical Chemistry of Surfaces / A. Adamson, A. P. Gast. – 6th ed. – John Wiley & Sons, Inc., New York / Chichester / Weinheim / Brisbane / Singapore / Toronto, 1997. – 808 p.
21. Rosen, M. J. Surfactants and interfacial Phenomena / M. J. Rosen, J.T. Kunjappu. – 4th ed., updated and revised. – N.Y.: J.Wiley & Sons, 2012. – 600 p.
22. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии [Текст] / С. С. Воюцкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
23. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге; науч. ред. Л. П. Зайченко; пер. с англ. [Н. Зорина]. – СПб: Профессия, 2007. – 240 с.
24. Шварц, А. Поверхностно-активные вещества. Их химия и технические применения [Текст] / А. Шварц, Дж. Перри ; пер. с англ. под ред. С. С. Воюцкого. – М. : Издательство ИЛ, 1953. – 550 с.
25. Ребиндер, П. А., П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия [Текст] / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.

26. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах [Текст] / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. пер с англ –5-е изд. электрон –М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2025. – 531 с.
27. Lyklema, J. Fundamentals of Interface and Colloid Science, Volume III: Liquid fluid Interfaces / J. Lyklema. –London: Academic Press Inc., 2000. – 751 p.
28. Hiemenz, J. Principles of Colloid and Surface Chemistry / J. Hiemenz. – Marcel Dekker, Inc., New York / Basel, 2016. – 672 p.
29. Русанов, А. И. Полиморфизм мицелл [Текст] / А. И. Русанов // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. В. Менделеева. – 1989. – Т.34. – № 2. – С. 174-181.
30. Shinoda K., Hutchinson E. // J. Phys. Chem. 1962. V.66. P. 577.
31. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах по верхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. — 279 с.
32. Rusanov A.I. Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews. ed. by Vol'pin M.E. Vol. 22. Part1. Reading: Harwood Academic Publishers, 1996. — 326 p.
33. Мчедлов-Петросян, О. П. Коллоидные поверхностно-активные вещества [Текст] : учебно-методическое пособие / О. П. Мчедлов-Петросян, А. В. Лебедь, В. И. Лебедь. — 2-е изд. — Харьков : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2009. — 72 с.
34. Буканова, Е. Ф. Коллоидная химия ПАВ. Часть 1. Мицеллообразование в растворах ПАВ: учебное пособие [Текст] / Е. Ф. Буканова. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2006. – 81 с
35. Киенская, К. И. Свойства и применение поверхностно-активных веществ [Текст] : курс лекций / К. И. Киенская, М. В. Сардушкин, О. В. Яровая, Г. В. Авраменко ; редактор Е. В. Копасова. — Москва : Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2016. — 135 с
36. Волков В.А. 2001. Коллоидная химия. М.: МГТУ им. А.Н.Косыгина. – 640 с.
37. Attwood, D. Surfactant systems: Their chemistry, pharmacy and biology [Text] / D. Attwood, A. T. Florence. — London : Chapman & Hall, 1983. — 79 p.
38. Garret, H. E. Surface Active Chemicals [Text] / H. E. Garret. — New York : Pergamon, 1975. — 321 p.

39. Lindman, B. Surface Chemistry of Surfactants and Polymers [Текст] / B. Lindman, B. Kronberg. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2018. – 499 p
40. Neumann, A. W. Applied Surface Thermodynamics / A. W. Neumann, R. David, Y. Zuo. – Boca Raton, Fla, USA: CRC Press, Taylor & Francis, 2010. – 765 p.
41. Вережников, В. Н. Организованные среды на основе коллоидных поверхностно-активных веществ: учебно-методическое пособие для вузов / ред. И. Г. Валинкина; В. Н. Вережников. – Воронеж: Изд.-полигр. центр Воронежского государственного университета, 2008. – 74 с.
42. Joshi, T. Review: Surfactant Properties and Micellar Structure [Text] / T. Joshi // International Journal of Science, Engineering and Technology. —2023. —Vol. 11, No. 5
43. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии [Текст] / К. Миттел, П. Мукерджи, Л. М. Принс и др., ред. К. Миттел, перевод с англ. М. Г. Гольдфельда, под ред. В. Н. Измайловой; – М.: Мир, 1980. – 598 с.
44. Muller, N. Temperature Dependence of Critical Micelle Concentrations and Heat Capacities of Micellization for Ionic Surfactants / N. Muller // Langmuir. – 1993. – V.9. – P. 96-100.
45. Non-Ionic Surfactants / edited by M. J. Schick. – N.Y.: Marsel Dekker, 1970. – 1085 p.
46. Israelachvili, J. N. Intermolecular and Surface Forces, with Applications to Colloidal and Biological Systems / J. N. Israelachvili. – London: Academic Press, 1985. – 247 p.
47. Lindman, B. Structure and Dynamics of Micelles and Microemulsions / B. Lindman, H. Wennerstrom // Solution Behaviour of Surfactants: Theoretical and Applied Aspects. ed. K. L. Mittal and E. I. Fendler. – N.Y.: Plenum Press, 1982. – V.1. – P. 3-27.
48. Zhang, S.-X. Determination of Critical Micelle Concentration of Surfactants by Headspace Gas Chromatography [Text] / S.-X. Zhang, X.-S. Chai, D. G. Barnes [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2017. – Vol. 20. – P. 1395-1400.
49. Hait, S. K. Determination of Critical Micelle Concentration (CMC) of Nonionic Surfactants by Donor-Acceptor Interaction with Iodine and Correlation of CMC with Hydrophile-Lipophile Balance and Other Parameters of the Surfactants [Text] / S. K. Hait, S. P. Moulik // Journal of Surfactants and Detergents. – 2001. – Vol. 4. – P. 303–309

50. Rassing, J. Kinetics of Micellization from Ultrasonic Relaxation Studies / J. Rassing, P. J. Sams, E. Wyn-Jones // *Journal of the Chemical Society*. – 1974. – V.70. – N.7. – P. 1247-1258.
51. Sams, P. J. Anion Associate Equilibria and Micelle Formation / P. J. Sams, E. Wyn Jones, J. Rassing // *Chemical Physics Letters*. – 1972. – Vol. 13. – P. 233-237.
52. Vincent, B. McBain and the Centenary of the Micelle [Text] / B. Vincent // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2014. — Vol. 203. — P. 51–54
53. Hartley, G. S. Solutions of Paraffin-Chain Salts: a study in Micelle Formation/ G. S. Hartley. – Paris - London: Hermann and Co., 1936. – 69 p.
54. Scholz, N. Determination of the Critical Micelle Concentration of Neutral and Ionic Surfactants with Fluorometry, Conductometry, and Surface Tension—A Method Comparison [Text] / N. Scholz, T. Behnke, U. Resch-Genger // *Journal of Fluorescence*. — 2018. — Vol. 28, No. 2. — P. 465-476
55. Dave, N. A Concise Review on Surfactants and Its Significance [Text] / N. Dave, T. Joshi // *International Journal of Applied Chemical and Biological Sciences*. — 2017. — Vol. 13, No. 3. — P. 663–672
56. Manojlovic, J. Z. The Krafft Temperature of Surfactant Solutions [Text] / J. Z. Manojlovic // *Thermal Science*. — 2012. — Vol. 16, Suppl. 2. — P. 631–640.
57. Nisticò, R.; Avetta, P.; Calza, P.; Fabbri, D.; Magnacca, G.; Scalarone, D. Beilstein J. Nanotechnol. 2015, 6, P. 2105–2112.
58. Lombardo, D. Amphiphiles Self-Assembly: Basic Concepts and Future Perspectives of Supramolecular Approaches [Text] / D. Lombardo, M. A. Kiselev, S. Magazù, P. Calandra // *Advances in Condensed Matter Physics*.— 2015. — Vol. 2015. — P. 1–22
59. Tanford, C. Thermodynamics of micelle formation: prediction of micelle size and size distribution [Text] / C. Tanford // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 1974. – Vol. 71. – P. 1811–1815.
60. Chevalier, Y. The structure of micelles and microemulsions / Y. Chevalier, T. Zemb // *Reports on Progress in Physics*. – 1990. – Vol. 53, № 3. – P. 279–371.

61. Elworthy, P. H. Solubilization by Surface Active Agents and its Applications in Chemistry and the Biological Sciences / P. H. Elworthy, A. T. Florence, C. B. Macfarlane. – L.: Chapman and Hall, 1968. – 335 p.
62. Mukerjee, P. Solubilization in Aqueous Micellar Systems / P. Mukerjee Solution Chemistry of Surfactants. ed. K. L. Mittal. – N.Y.-L.: Plenum Press, 1978. – V.1. – P.153-175.
63. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии, пер. с англ., М., 1980; Гормелли Дж., Геттинз У., Уин-Джонс Э., в кн.: Молекулярные взаимодействия, пер. с англ., М., 1984, с. 151-83.
64. Скворцов А.М. Обычные и необычные фазовые переходы / А.М. Скворцов // Физика. – 1996. – Т. 39, № 11. – С. 103-108
65. Сахабутдинов, Р. З. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений [Текст] : монография / Р. З. Сахабутдинов, Ф. Р. Губайдуллин, И. Х. Исмагилов, Т. Ф. Космачева. — Москва : ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. — 324 с.
66. Силин М.А., Магадова Л.А., Толстых Л.И., Давлетшина Л.Ф., Цыганков В.А. — М.: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2016. — 350 с.
67. Хамидуллина, Ф. Ф. Композиционный деэмульгирующий состав для системы сбора и промышленной подготовки высоковязкой продукции нефтяных скважин : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : 02.00.13 / Хамидуллина Фарида Фаритовна ; [Казанский национальный исследовательский технологический университет]. — Казань, 2014. — 163 с.
68. Кабирова Л.А. Композиционный деэмульгатор на основе алкилфенола для разрушения устойчивых нефтяных эмульсий: Автореферат дис. канд. тех. наук. — Казань, 2000. – 18 с.
69. Гречухина, А. А. Синтез и испытание поверхностно-активных веществ для нефтепромыслов [Текст] : методические указания к УИРС / А. А. Гречухина, А. А. Елпидинский. — Казань : КГТУ, 2005. — 56 с.

70. Ага-заде А. Д. Исследования по подбору эффективных деэмульгаторов для первичной подготовки нефти и обезвоживания трудноразрушаемой водонефтяной эмульсии / А. Д. Ага-заде, А. М. Самедов, М. Э. Алсафарова, А. Ф. Акперова // SOCAR Proceedings. – 2019. – № 1. – С. 57–61.
71. Гречухина А.А., Еллидинский А.А. Г953 Установка производства ПАВ-деэмульгаторов: Методические указания. — Казань: Изд-во КГТУ, 2007. — 48 с.
72. Ибрагимов, Г. З. Химические реагенты для добычи нефти : справочник рабочего / Г. З. Ибрагимов, В. А. Сорокин, Н. И. Хисамутдинов. — Москва : Недра, 1986. — 240 с.
73. Петров А. А. Изучение синергетического эффекта деэмульгирующей способности при смешении реагентов деэмульгаторов / А. А. Петров, Н. П. Борисова // Труды Гипровостокнефть. – 1967. – Вып. 10. – С. 88–95.
74. Мавлютова, М. З. Опыт подготовки нефти на промыслах Башкирии / М. З. Мавлютова [и др.]. – Уфа : Башкингоиздат, 1966. – 152 с.
75. Фазулзянов, Р. Р. Исследование деэмульгирующих и поверхностных свойств композиционных реагентов для нефтепромыслов / Р. Р. Фазулзянов, А. А. Еллидинский, А. А. Гречухина // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 10. – С. 169–172.
76. Матиев, К.И. Подбор эффективного деэмульгатора для разрушения водонефтяной эмульсии и исследования по определению совместимости с базовым деэмульгатором [Текст] / К.И. Матиев, А.Д. Агазаде, М.Э. Алсафарова, А.Ф. Акберова // Научные труды НИПИ нефтегаз ГНКАР. – 2018. – № 1. – С. 75-82.
77. Велиев, М.М. Исследование новых химических реагентов для подготовки к транспорту и обезвоживания нефти на месторождениях Белый тигр и Дракон [Текст] / М.М. Велиев, А.Г. Гумеров, О.А. Макаренко, Э.М. Велиев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – № 4 (120). – С. 77–85
78. Мастобаев, Б. Н. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти [Текст] / Б. Н. Мастобаев, А. М. Шаммазов, Э. М. Мовсумзаде. — Москва : Нефть и газ, 2002. — 296 с.

79. Акберова, А.Ф. Интенсификация процесса разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий с использованием новых эффективных композиционных деэмульгаторов [Текст] / А.Ф. Акберова // Нефтегазовое дело. – 2019. – № 2. – С. 68–73.
80. Hajivand P., Vaziri A. Optimization of Demulsifier Formulation for Separation of Water from Crude Oil Emulsions [Текст] / P. Hajivand, A. Vaziri // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 32, No. 01. – P. 107–118.
81. Bin X., Xiaoguang Z., Chen W. Synergistic Effect of Demulsifiers with Different Structures for Crude Oil Emulsions [Текст] / X. Bin, Z. Xiaoguang, W. Chen // Petroleum Science and Technology. – 2016. – Vol. 34, Issue 5. – P. 485–490.
82. Kumar Sh. Experimental Studies on Demulsification of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsions by Chemicals, Heating, and Centrifuging [Text] / Sh. Kumar, V.S. Rajput, V. Mahto // SPE Production & Operations. – 2021. – Vol. 36, No. 2. – P. 375–386.
83. Al-Sabagh A.M. Breaking Water-in-Crude Oil Emulsions by Novel Demulsifiers Based on Maleic Anhydride–Oleic Acid Adduct [Text] / A.M. Al-Sabagh, A.M. Badawi, M.R. Noor El-Den // Petroleum Science and Technology. – 2007. – Vol. 25, No. 7. – P. 887–914.
84. Kang W.L. Study on Demulsification of a Demulsifier at Low Temperature and Its Field Application [Text] / W.L. Kang, S.R. Liu, B. Xu, X.Z. Wang, B.T. Zhang, B.J. Bai // Petroleum Science and Technology. – 2013. – Vol. 31, Iss. 6. – P. 572-579.
85. Yang X. Comprehensive review of stabilising factors, demulsification methods, and chemical demulsifiers of oil-water emulsions [Text] / X. Yang, S. Chen, H. Chen et al. // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 358, Part A. – P. 130-206
86. Семихина Л.П., Перекупка А.Г., Плотникова Д.В., Журавский Д.В. Повышение эффективности деэмульгаторов путём получения их наномодификаций. // Вестник Тюменского государственного университета. №6. 2009. С. 88-93.
87. Семихин Д.В. Влияние физико-химических свойств растворов деэмульгаторов на эффективность обезвоживания нефти. Диссертация на соискание ученой степени к. ф.-мат. наук. Тюмень. 2004 – 140с.
88. Семихина Л.П., Паничева Л.П., Семихин Д.В. Способ повышения эффективности деэмульгаторов водонефтяных эмульсий. Патент РФ №2316578, 2008

89. Рахимов Б. Р. Технология получения ПАВ, снижающих вязкость местных тяжелых нефтей [Текст] : монография / Б. Р. Рахимов, Б. З. Адизов, А. А. Очилов, С. А. Абдурахимов. – Бухара : Издательство «Дурдона», 2022. – 148 с.
90. Левченко, Д. Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения [Текст] / Д. Н. Левченко [и др.] – Москва : Химия, 1967. – 200 с.
91. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти и газа. М.: Недра – 1979. – 224 с.
92. Башкирцева Н.Ю. Композиционные деэмульгаторы для подготовки нефти: Автореферат дис. канд. тех. наук. – Казань, 1996. – 17 с.
93. Смирнов Ю.С., Петров А.А. Синергетический эффект деэмульгирующего действия смеси деэмульгаторов катионоактивных АНП-2 и неионогенных блоксополимеров окисей этилена и пропилена. – Тр. Гипростокнефти, вып. XIII, М.: Недра, 1971. – С. 201-206
94. Позднышев, Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий [Текст] / Г. Н. Позднышев. — Москва : Недра, 1982. — 156 с
95. Маркин, А. Н. Нефтепромысловая химия [Текст] : практическое руководство / А. Н. Маркин, Р. Э. Низамов, С. В. Суховерхов. – Владивосток : Дальнаука, 2011. – 288 с.
96. Семихина Л.П., Способ повышения качества разделения водонефтяных эмульсий с использованием нанодеэмульгаторов. Патент РФ № 2413754. 2010.
97. Семихина Л.П., Москвина Е.Н., Кольчевская И.В. Явление синергизма в смесях поверхностно-активных веществ. // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. 2012. № 5. С. 85-91.
98. ASTM D4175. Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants. Annual Book of Standards. Volume 05.03. – Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2003. – 16 с.
99. Богомолов, А.И. Химия нефти и газа: учебное пособие для вузов / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова. – СПб: Химия, 1995. – 448 с.
100. Сергиенко, С.Р. Неуглеводородные высокомолекулярные компоненты нефти / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1977. – 806 с.

101. Камьянов, В.Ф. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей (состав, строение и новые направления использования) : дис. д-ра хим. наук : 02.00.13 / Камьянов Вячеслав Федорович. – М., 1992. – 444 с.
102. Пивоварова Н. А. Состав и строение нефтяных дисперсных систем / Н. А. Пивоварова, А. Д. Татжиков // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. – 2023. – № 4. – С. 14–27
103. Mullins O. C The modified Yen model // Energy and Fuels 2010 V 24 p 2 179–207
104. Бурдельная Н. С. Значение молекулярной и надмолекулярной структуры асфальтенов для геохимических исследований (обзор) / Н. С. Бурдельная, Л. С. Борисова, Д. А. Бушнев, А. А. Ильченко // Петролеомика. – 2023. – Т. 3, № 1. – С. 35–56.
105. Ганеева Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // Успехи химии. 2011. Том 80. № 10. С. 1034-1050.
106. Pfeiffer, J.P., Saal, R.N.J. Asphaltic Bitumen as Colloid System. The Journal of Physical Chemistry, 1940, 44(2), pp. 139–149.
107. Чеканцева, Л. В. Влияние размеров сложных структурных единиц нефти на реологические и структурно-механические свойства нефтяных дисперсных систем / Чеканцева Л. В., Манжай В. Н. // Деловой журнал Neftegaz.RU. — 2024. — № 10. — С. 56-60
108. Полежаева Н.И. Физикохимия нефтяных дисперсных систем. Нефтяные дисперсные структуры: учеб. пособие. СибГУ им. М. Ф. Решетнева. Красноярск, 2022. – 94 с.
109. Унгер Ф. Г. Фундаментальные и прикладные результаты исследования нефтяных дисперсных систем / Ф. Г. Унгер. Уфа: Изд-во ГУП ИНХБ РБ, 2011. – 264 с.
110. Батуева, И.Ю. Химия нефти / И.Ю. Батуева, А.А. Гайле, Ю.В. Поконова. – Л.: Химия, 1984. – 360
111. И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев. Химия и технологии топлив и масел.1999. No.6. С. 32-34. Особенности вязкого течения жидких углеводородных сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. С. 1-11.

112. Евдокимов И. Н. Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений. Часть 5. Природные нанообъекты в нефтегазовых средах : учебное пособие / И. Н. Евдокимов, А. П. Лосев. – Москва : РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2008. – 104 с.
113. Evdokimov, I.N. Assembly of Asphaltene Molecular Aggregates as Studied by Near-UV/Visible Spectroscopy. I. Structure of the Absorbance Spectrum / I.N. Evdokimov, N.Y. Eliseev, B.R. Akhmetov // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2003. – Vol. 37, Iss. 3-4. – P. 135–143
114. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – М.: Недра, 1977. – 271с.
115. Mortinez-Pubu et al. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2011. – Vol. 75. – P. 274-282.
116. Friberg S.E., Blute I. Stability of Hydrophobic Foams. // Langmuir. – 1986. – N.2. – P. 659-664.
117. Ross S., Nisbioka G. The relation of Foam Behavior to phase separations in polymer solutions. // Colloid Sci. – 1977. – V.255. – P. 560-565
118. Manev E.D., Sazdanova S.V., Wasan D.T. Multilayered Structuring in Foam and Emulsion Films. // Год. Софийского университета. Хим. Фак. – 1982. – Т.76. – с. 49-64.
119. Ямпольская Г.П., Левачев С.Н., Измайлова В.Н. Роль жидкокристаллического состояния в стабилизации симметричных пленок. // Вестник МГУ. Сер. 2, Химия. – 1989. – Т. 30. – №1. – С.110-111.
120. Ольшевский М. В. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: рейтинговая система организации и оценки самостоятельной работы студентов : учебное пособие / М. В. Ольшевский, И. Б. Дорофеева. – Владимир : Владимирский государственный университет, 2003. – 76 с.
121. Урьев Н. Б. Моделирование динамического состояния дисперсных систем / Н. Б. Урьев, И. В. Кучин // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 1. – 36-63 С
122. Задымова Н. М., Скворцова З. Н., Траскин В. Ю., Ямпольская Г. П., Миронова М. В., Френкин Э. И., Куличихин В. Г., Малкин А. Я. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура и реологические свойства // Коллоидный журнал. — 2016. — Т. 78, № 6. — С. 675–687.

123. Урьев, Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. – Москва : Химия, 1980. – 320 с.
124. Евдокимов И. Н. Особенности вязкого течения жидких углеводородных сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ / И. Н. Евдокимов, Н. Ю. Елисеев // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – № 6. – С. 32–34.
125. Измерения в промышленности : справочное издание. В 2 кн. Кн. 2 / пер. с нем. ; под ред. П. Профоса. – Москва : Металлургия, 1980. – 289 с.
126. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие/ Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. — 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
127. Виноградов Г. В. Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – Москва : Химия, 1977. – 438 с.
128. Фукс, Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов / Г.И. Фукс. – М. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 328 с.
129. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрамм. – М.: Колос, 2003. – 312 с.
130. Б.А. Григорьев, Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов. Г834. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций // Под ред. Б.А. Григорьева. — М.: Издательство МЭИ, 1999. — 372 с.
131. Рогачев М.К. Реология нефти и нефтепродуктов: Учеб. пособие / М.К.Рогачев, Н.К.Кондрашева. Уфа, 2000. – 89 с.
132. Бибик, Е.Е. Реология дисперсных систем / Е.Е. Бибик. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. – 172 с.
133. Tadros, T. F. Rheology of Dispersions: Principles and Applications / T. F. Tadros. – Wiley-VCH, Weinheim, 2010. – 199 p
134. Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum / J.G. Speight. – 4th ed. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 984 p.
135. Ostwald W., Auerbach R. Untersuchungen zur Theorie der Strukturviskosität [Text] / W. Ostwald, R. Auerbach // Kolloid-Zeitschrift. – 1926. – Vol. 38. – P. 261-280.

136. Рейнер М. Реология [Текст] / М. Рейнер; пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. – М.: Наука, 1965. – 224 с.
137. Бэтчелор Дж. Введение в динамику жидкости [Текст] / Дж. Бэтчелор; под ред. Р.Ю. Степанова. – М.: Мир, 1973. – 760 с.
138. Смольский Б.П., Шульман З.П., Гориславец В.Н. Реодинамика и теплообмен нелинейно вязкопластичных материалов [Текст] / Б.П. Смольский, З.П. Шульман, В.Н. Гориславец. – Минск: Наука и техника, 1975. – 272 с.
139. Круглицкий, Н. Н. Основы физико-химической механики [Текст] / Н. Н. Круглицкий. — Киев : Вища школа, 1975. — 268 с.
140. Malkin A. Ya. Rheology: Concepts, Methods and Applications / Ya. A. Malkin // Toronto: ChemTec, 2012. – 510 p.
141. Uriev N. V. Technology of Dispersed Systems and Materials: Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology / N. V. Uriev. Weinheim: Wiley-VCH, 2017– 177 p.
142. Малкин, А. Я. Реология нефти и нефтепродуктов: теория и практика : учебник / А. Я. Малкин, Р. З. Сафиева. – Москва : Профессия, 2019. – 178 с.
143. Kelbaliyev G.I. Transport Phenomena in Dispersed Media / G.I. Kelbaliyev, L.B. Tagiyev, S.R. Rasulov. – Boca Raton, London, New York : Taylor & Francis Group, CRC Press, 2019. – 380 p.
144. Келбалиев, Г. И. Реология неньютоновских нефтей : монография / Г. И. Келбалиев, Д. Б. Тагиев, С. Р. Расулов. – Москва : Маска, 2022. – 601 с.
145. Wilkinson W.L. Non-Newtonian Fluids. London Oxford-New-York-Paris: Pergamo Press, 1960– 138 с.
146. Rajinder Pal. Fundamental Rheology of Disperse Systems Based on Single-Particle Mechanics. Fluids, 2016, 40, 1– 49 с.
147. Окунев, А. Г. Новый подход к расчету вязкости жидких смесей углеводородов на основе модифицированного уравнения Аррениуса / А. Г. Окунев, Е. В. Пархомчук, А. И. Лысиков, В. С. Деревщиков // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. – 2012. – № 9(113). – С. 178-181.
148. Бойцова А. А. Анализ и сравнение структурно-механических свойств и термодинамических характеристик активации вязкого течения нефтяных дисперсных

- систем различной природы / А. А. Бойцова, Н. К. Кондрашева, М. Амро // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 44 (70). С. 45-51.
149. Бойцова А.А., Кондрашева Н.К. Исследование квазитермодинамических параметров активации вязкого течения многокомпонентных углеводородных систем // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. XXXI, № 4. – С 16-18
150. Кондрашева Н. К. Сравнительная оценка структурно-механических свойств тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции / Н. К. Кондрашева, Ф. Д. Байталов, А. А. Бойцова // Записки Горного института. 2017. Том 225. С. 320-329.
151. А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева. Научный доклад: Особенности структурно-механических свойств нефтяных дисперсных систем. Санкт-Петербург, 2018.18с.
152. Валеев А. Р. Прогнозирование вязкостно-температурной зависимости смесей нефтей по информации об их плотности, содержании парафина, смол, асфальтенов и фракционном составе / А. Р. Валеев, Р. Р. Ташбулатов, Я. Чэнь, Р. М. Каримов // Георесурсы. – 2024. – Т. 26, № 3. – С. 232–239.
153. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. Л.: Наука, 1975. – 227 с.
154. Глесстон С. Теория абсолютных скоростей реакций. Кинетика химических реакций, вязкость, диффузия и электрохимические явления / С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. М.: Иностранная литература, 1946. – С. 461-471.
155. Macías-Salinas Ricardo. A viscosity model for ionic liquids based on the Eyring's theory and a cubic EoS [Текст] / Ricardo Macías-Salinas // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 262. – P. 161–174.
156. Азизов Н. Д. Термодинамические характеристики процесса вязкого течения (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия активации вязкого течения) в водных растворах электролитов / Н. Д. Азизов, А. Б. Зейналова // Физика. – 2007. – Т. 10, № 1–2. – С.120-124
157. Tüdös F. Comments on the Eyring interpretation of the compensation effect / F. Tüdös, P. K. Dávid // Reactivity of Solids. – 1995. – Vol. 24, Iss. 1-3. – P. 159-161.

158. Тагер А. А. Активационные параметры вязкого течения и структура концентрированных растворов полимеров / А. А. Тагер, Г. О. Ботвинник // Высокомолекулярные соединения. 1974. Том 16. № 6. – С. 1284-1288.
159. Рудяк В. Я. Современное состояние исследований вязкости наножидкостей / В. Я. Рудяк // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. 2015. Том 10. № 1. – С. 5-22.
160. М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, Бутлеровские чтения, Т.52. №11, 2017 – С. 35
161. Moosavi M. Rheological properties of {[bmim]PF₆ + methanol} mixtures at different temperatures, shear rates and compositions / M. Moosavi, A. Daneshvar, E. Sedghamiz // Journal of Molecular Liquids. 2015. Vol. 209. No. 1. – P. 693-705.
162. Rubio-Hernández F. J. An activation energy approach for viscous flow: A complementary tool for the study of microstructural evolutions in sheared suspensions / F. J. Rubio-Hernández, A. I. Gómez-Merino, R. Delgado-García, N. M. Páez-Flor // Powder Technology. 2017. Vol. 308. – P. 318-323.
163. Ишкинин А. А. Получение углеродных связующих материалов с заданными физико-химическими свойствами: автореф. канд. техн. наук / А. А. Ишкинин. Уфа. 2012. – 24 с.
164. Голубев А. Е. Реологические свойства растворов пластифицированного диацетата целлюлозы / А. Е. Голубев, А. Н. Нешитова, С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров // Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59, вып. 2. – С.46-51
165. Дезорцев С. В. Термодинамика вязкотекучего состояния в нефтеполимерной системе «нефтяной гудрон–изотактический полипропилен» / С. В. Дезорцев, А. Ф. Ахметов, Э. Г. Теляшев, Р. С. Сабитов, Т. Р. Загидуллин // Башкирский химический журнал. – 2015. – Т. 22, № 1. – С. 76–83.
166. Буданов, В.В. Компенсационный эффект в кинетике химических реакций и определение возможности его существования / В.В. Буданов // Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология" .— 2009 .— №8 .— С. 23-27 .

167. Lumry, R., & Rajender, S. (1970). Enthalpy-entropy compensation phenomena in water solutions of proteins and small molecules: A ubiquitous property of water. *Biopolymers*, 9(10), – P.1125-1227.
168. Доломатов М. Ю., Ишкинин А. А. Нелинейный компенсационный эффект динамической вязкости в многокомпонентных углеводородных системах // Инженернофизический журнал. 2011.– Т.84, №6.– С.24-27.
169. Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G. (Eds.) *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. – New York: Springer, 2007. – 670 p.
170. И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев, М.А. Могильниченко. Возможность выявления истинных параметров фазового превращения парафинов в нефти. Журнал: «Наука-производству. Бурение и нефть» 11/2018. РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина. ООО НИИЦ «Недра-тест»– С.32-34.
171. А.З. Тухватуллина, Т.Н. Юсупова, А.А. Шайхутдинов, Ю.А. Гусев. Влияние кристаллизации высокомолекулярных парафинов на реологические и диэлектрические свойства нефти. Вестник Казанского технологического университета. 2010. Т1. С 560-567.
172. Федоров, П. В. Совершенствование методов планирования технологических режимов и контроля процесса транспортировки нефти по магистральным нефтепроводам [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 25.00.19 / П. В. Федоров ; Ухтинский государственный технический университет. – Ухта, 2011. – 24 с.
173. Цао Бо. Исследование воздействия микроволнового излучения на свойства высоковязких нефтей с целью повышения эффективности их транспортировки [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.19 / Цао Бо ; Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина. – Москва, 2017. – 124 с.
174. Лукьянов, И. С. Влияние состава и температуры на реологические свойства нефтей [Текст] / И. С. Лукьянов // Проблемы геологии и освоения недр: труды горно-нефтяного факультета / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 201– С. 103–105.

175. Михеев М. М. Измерение температурных зависимостей вязкости и энергии активации смеси Усинской и Ярегской нефтей с помощью вибрационного вискозиметра SV-10 / М. М. Михеев, Д. М. Михеев // Приоритетные научные направления: от теории к практике. 2016. № 24-2. С. 15-22.
176. Михеев М.М. Изменение температурных зависимостей и энергии активации смеси усинской и ярегской нефтей с помощью вибрационного вискозиметра SV—10 / М.М. Михеев, Д.М. Михеев // Приоритетные научные направления: от теории к практике. — 2016. — № 24 (2). — С. 15 – 22
177. Некучаев В. О. Нестационарные свойства кривых течения аномальных нефтей Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции / В. О. Некучаев, А. А. Соколов // Ресурсы Европейского Севера. Технологии и экономика освоения. – 2017. – № 4 (10). – С. 91-97
178. Microtrac FLEX Software operations manual [Text] // P/N: SW0003. Rev. ID R 16.02.2011
179. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972.
180. ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. — М.: Стандартинформ, 2017. — 39 с.
181. Л.П. Семихина, **И.В. Ковалева**, Изв. Уфимского научного центра РАН, № 2,5 2019, – С. 5–14
182. Семихина Л.П., Пашнина А.М., **Ковалева И.В.**, Семихин Д.В. Влияние температуры и на пружения сдвига на реологические свойства нефтяных дисперсных систем // Вестник ТюмГУ. Физико математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2018. Т. 4, № 3. – С. 36–52.
183. Л.П. Семихина, **И.В. Ковалева**, Е.С. Демин, Д.В. Семихин. «Подобие реологических свойств и фазовых переходов в неясных и мицеллярных дисперсных системах». Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2019. Т.5. №1. – С. 10-26.

184. Л.П. Семихина, С.В. Штыков. Изменения энтропии при вязком течении дисперсных систем с фазовым переходом в их частицах // Письма в ЖТФ, 2022, том 48, вып. 17. С. 3–5.
185. Semikhina, L., **Kovaleva, I.**, & Semekhin, D. (2023). Phase Transitions in Oil Disperse Systems and their Influence on the Thermochemical Process of Oil Dehydration. *Qubahan Academic Journal*, 3(4), – С.469–475.
186. <https://i.topreg.ru/demulsifier>
187. Семихина Л.П., Способ определения диэлектрических параметров растворов в низкочастотной области с помощью индуктивной L-ячейки. Патент РФ № 2234102. 2004.
188. Семихин Д.В., Семихина Л.П., Применение индуктивного диэлектрического метода для исследования деэмульгаторов. // Вестник ТюмГУ, 2002. – С.100-105.
189. Семихина Л.П. Низкочастотная диэлькометрия жидкостей в слабых вихревых электрических полях. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики. 2007– С.230.
190. Семихина Л.П., Семихин Д.В. Применение индуктивного диэлектрического метода для исследования деэмульгаторов. // Вестник ТюмГУ. 2002. №3. С. 101-105.
191. Семихина Л.П. Индуктивный метод определения диэлектрических свойств жидкостей. // Научн. приборостроение. 2005. Т. 15. №3. С. 83-87.
192. Семихина Л.П., Москвина Е.Н., **Кольчевская И.В.** Явление синергизма в смесях поверхностно- активных веществ. //Вестник ТюмГУ. №5. Химия, 2012, С. 85-91
193. Семихина Л.П., Москвина Е.Н., **Кольчевская И.В.** Влияние физико-химических свойств реагентов на кинетику разрушения водонефтяных эмульсий при различных температурах. //Вестник ТюмГУ.№5. Химия, 2012, С. 72-79.
194. Москвина Е.Н, **Кольчевская И.В.** Оценка межмолекулярных взаимодействий в растворах высокомолекулярных ПАВ методом низкочастотной диэлькометрии. Тезисы докладов VI конференции молодых учёных "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения), Иваново, 2011, С. 55

195. Семихина Л.П., **Ковалева И.В.** Исследование синергетического эффекта в составах композиционных деэмульгаторов/ Вестник БашГУ, 2025 Т.30, №2, -С. 89-94
196. Л.П. Семихина , И.В. Ковалева, Е.А. Антипова, Н. Н. Евсеева, С.В. Штыков, Д.В. Семихин. Деэмульгаторы и реагенты комплексного действия производства ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» ,2024: Нефть. Газ. Новации– с.88-92
197. Л.П. Семихина, **И.В. Ковалева**, Е.А. Антипова, Н.Н. Евсеева, Д.В. Семихин (2024). Импортозамещающие деэмульгаторы производства ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» и научные основы их разработки. – М.: Изд-во «Нефтяное хозяйство», 2024. – с.103-106
198. Л.П. Семихина, **И.В. Ковалева**, А.М. Алтыев, Е.А. Антипова, Н.Н. Евсеева, Д.В. Семихин. Особенности разработки и использования деэмульгаторов для обезвоживания высоковязких нефтей– М.: Изд-во «Нефтяное хозяйство», 2025– с.2-8

ПРИЛОЖЕНИЕ А**Акт о внедрении****МАКРОМЕР**

ООО «НПП «МАКРОМЕР» им. В.С.ЛЕБЕДЕВА»
600016, г. Владимир ул. Б. Нижегородская, 77

ИНН 330206558
КПП 332901001
ОГРН 1023303352467

Тел: +7 (4922) 21-53-74; 32-31-06; 32-36-42; 32-34-91
Факс: +7 (4922) 35-40-85
e-mail: info@macromer.ru

Исх № _____ от _____

~ 2/28 ДМХ-26 от 24.02.2022

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научного исследования в практику ООО НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева», г. Владимир

Настоящим подтверждаем, что методики исследования реагентов с дезмульгирующей способностью, рассмотренные Ковалевой Ириной Владимировной в ее диссертационной работе «*Межмолекулярные взаимодействия и фазовые переходы в нефтяных и концентрированных мицеллярных дисперсных системах*», внедрены в практику проводимых нашей фирмой разработок новых нефтепромысловых реагентов для нефтепромыслов России. В частности, для выявления наиболее оптимальных составов многокомпонентных составов реагентов дезмульгаторов нами широко используется предложенный в диссертации способ регистрации синергетического эффекта в них по измерению размеров частиц их дисперсной фазы. Метод позволят многократно снизить время разработки новых реагентов, а благодаря его высокой чувствительности к составу смесей, с его помощью удалось разработать первые, полностью импортозамещенные отечественные дезмульгаторы на основе только производимых нашей фирмой реагентов из отечественного сырья, причем с эффективностью на уровне не ниже и даже выше импортных.

Операционный директор-
Заместитель Председателя Правления



Филатов Р.В.