

Б. Н. Иванов, В. С. Минкин, Р. Н. Костромин,
М. И. Билалов

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ И НАНОКЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРЫ – КАК ДВЕ ОСНОВНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: супрамолекулярная и нанокластерная структура, нестехиометричность, нефтесодержащие системы, математическое моделирование.

В нефтяной отрасли одновременно сосуществуют основные задачи: максимума добываемой нефти (при минимальном отрицательном воздействии на нее и окружающую среду) и унификация подхода к выбору средств и технологических приемов добычи и подготовки нефти. Однако, им не хватает системности и общего базиса.

Keywords: supramolecular and nanocluster structure, non-stoichiometric, petrol-containing systems, mathematical modeling.

There are two coexisting tasks in petroleum industry: to maximize the oil output (with minimal negative influence on environment) and unification in selection of technological methods and measures in petroleum production and refining. However, they lack system analysis and general basis.

В нефтяной отрасли одновременно сосуществуют две основные задачи: с одной стороны, максимум добываемой нефти при минимальном отрицательном воздействии на нее и окружающую среду; с другой, при наличии множества средств и технологических приемов добычи и подготовки нефти — унификация подхода к их выбору. И хотя исследования в данном направлении ведутся уже достаточно давно, им *не хватает системности и общего базиса* [1].

Системный подход предполагает одновременное рассмотрение всего объекта исследования в целом, и его составных частей в отдельности с использованием *принципа дифференциации и интеграции* явлений [2, 3].

Для нефтесодержащих систем это хорошо известные параметры и функции межфазных и внутрифазных физических, физико-химических и химических взаимодействий: структурно-групповой состав, собственная и вынужденная *ассоциация* и *диссоциация* и обусловленные этими факторами вязкость, межфазное натяжение, теплоемкость, плотность, температуры фазово-полиморфного. Всех их связывает тот факт, что основу нефтесодержащих систем, по нашему мнению, составляют нестехиометрические соединения.

Исходная нефть существенно отличается от нефти, добываемой в ходе эксплуатации месторождения. Отличия обусловлены нагнетанием в нефтеносные пласты значительного количества воды, имеющей различные физико-химические и микробиологические свойства. В результате протекания окислительных процессов в остаточной нефти увеличивается доля полициклических фрагментов и окислительных групп. Отсюда различия в качестве и структуре бронирующих и сольватных оболочек. В то же время, техногенное воздействие на нефть начинается с самого бурения скважин¹ и, следовательно, речь по существу идет о *степени* техногенного воздействия. Кроме того,

уровень *внутренней ассоциации*² и в той, и в другой нефти, по-видимому, не претерпевает существенных качественных изменений. Поэтому ассоциативность можно рассматривать как общую первичную составляющую коллоидоподобных частиц нефти.

Распространена точка зрения, что нефтяные дисперсные системы (НДС) неспособны к самопроизвольному диспергированию, вследствие некомпенсированности поверхностной энергии частиц асфальтенов. По нашему мнению [4], НДС, напротив, способны к саморегулированию. Именно разные стадии процесса саморегуляции, очевидно, и обуславливают наличие разных моделей сложных структурных единиц (ССЕ). Более того, все возможные внутренние конформации ССЕ образуют, по-видимому, *подобные друг другу* внешние ассоциаты, также находящиеся в непрерывном динамическом развитии. Аналогичные системы составляют асфальто-смоло-парафиновые отложения (АСПО).

На выпадении АСПО существенно сказывается степень обводненности нефти, поскольку капельки воды могут участвовать в доставке высокомолекулярных парафинов к месту формирования отложений. Высокая обводненность даже считается основной причиной образования АСПО [5]. Полярные соединения — смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) концентрируются на поверхности всплывающих капель нефти в воде, способствуя возникновению двойного электрического слоя, отрицательная часть которого представлена поляризованной пленкой из макромолекул (асфальтенов и смол), а положительная — ионами пластовой воды (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+}).

¹ Впервые эта технология была реализована А.Ф.Семеновым в 1848 г. в Биби-Эйбате.

² Под *ассоциативностью*, по мнению авторов, следует понимать характеристику структуры и механизма образования моно- или полиингредиентных сложных надмолекулярных образований; под *ассоциатами* — сами эти образования. Причем они являются неотъемлемой частью всех нефтесодержащих систем.

Длительный период разработки месторождений приводит к нарушению динамического равновесия в залежи. В этом случае может происходить либо супрамолекулярное структурирование нефти (переход от свободнодисперсной к связнодисперсной системе) с увеличением ее вязкости, либо фазовые переходы с выпадением высокомолекулярных компонентов.

Если же учитывать и наноуровень взаимодействий (т.е. взаимодействие и тип электронных связей ингредиентов ассоциатов), то априорный точный расчет характеристик этих взаимодействий *невозможен*. Поэтому неизбежно, по нашему мнению, применение принципа дифференциации и интеграции явлений и их ключевых усредненных характеристик [6,7].

Топологически (схематично и приближенно) связь между *межфазным натяжением* и *вязкостью* можно отобразить следующим образом (рис. 1).

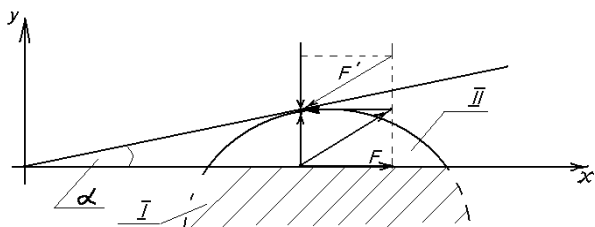


Рис. 1 – Топологическая иллюстрация связи μ и σ на поверхностном и предповерхностном слоях: I – внутренний слой; II – поверхностный слой; α – угол касательной; F , F' – силы, характеризующие соответственно величины вязкости и поверхностного натяжения; F представляет собой силу сдвига поверхностного слоя жидкости относительно ниженаходящегося

Можно записать следующие выражения:

$$|F'| = \frac{|F|}{\cos \alpha}, \quad (1)$$

$$\sigma = F' \cdot l \approx \frac{|F|}{\cos \alpha} \cdot l = \frac{|F|}{\cos \alpha} \cdot w \cdot \Delta t, \quad (2)$$

где l – путь сдвига, w – скорость сдвига, Δt – время.

Далее вытекает:

$$|\sigma| = \left| \mu \cdot S \cdot \frac{dw}{dn} \cdot \frac{1}{\cos \alpha} \cdot l \right| = \left| \mu \cdot dV \cdot \frac{dw}{dn} \cdot \frac{1}{\cos \alpha} \right|, \quad (3)$$

где dV – элементарный объем.

Использование модульных значений вязкости и натяжения обусловлено тем, что первая характеризует усилие, необходимое для создания движения, а второе – для его компенсации. Для элементарных объемов, поверхностей и расстояний между ними (стремящимися к очень малым значениям) достаточно корректным должно быть следующее соотношение (4):

$$|\sigma_i| \approx \mu_i \cdot \text{const}, \quad (4)$$

Для проверки этого предположения осуществлена серия расчетов связи межфазного натяжения внутри жидкости с её внутренней вязкостью (см.[8]). Полученные данные свидетельствуют, что поверхностное (межфазное)

натяжение, как и вязкость, хорошо описывается пространственно-волновым уравнением. Сверка расчетных и табличных данных подтверждает правомерность нашей исходной посылки о линейности связи между σ и μ (особенно для жидкофазного состояния углеводородов).

Общим базисом нефтесодержащих систем является их *ассоциативность* и *нестехиометричность*³.

Ассоциативность сложных жидкофазных (химических, физико-химических или физических) процессов предполагает наличие комплексов и конгломератов огромного числа молекул (10^{10} - 10^{17}), взаимодействующих ингредиентами своих поверхностных слоев. В этом случае понятие молекул как *индивидуальных самостоятельных структурных единиц теряет смысл*. В частности, в нефтесодержащих системах, по нашему мнению, превалирующую роль во многих взаимодействиях оказывают комплексы нестехиометрических соединений, подобных постоянным фрагментам в полимерах, с различной степенью ассоциативности.

В соответствии с изложенным представляется, что очень значимый (если не основной) вклад в различные физические и химические виды взаимодействия вносят поверхностные ингредиенты нестехиометрических соединений. Это подтверждают результаты специально проведенных исследований внешних и внутренних надмолекулярных структур методами ядерного магнитного резонанса и тепловизионных измерений. Были сняты, обчислены и интерпретированы ~50 спектров образцов при различных параметрах режима импульсного Фурье ЯМР анализа. И более 800 тепловизионных снимков этих же образцов при различной интенсивности теплового движения.

Резюмируя настоящее Сообщение, целесообразно еще раз подчеркнуть, что все аналогии нефтесодержащих и им подобных систем, обусловлены неразрывным сочетанием их супрамолекулярной и нанокластерной составляющих.

Литература

1. Иванов Б.Н. Структура инновационного нефтяного кластера Республики Татарстан (Состояние и перспективы). Часть 1 / Б.Н. Иванов, В.С. Минкин, Е.Л. Древницкая // Научно-технический вестник Поволжья: Казань, 2012. – Вып.3. – С. 7-12.
2. Иванов Б.Н. Качественный подход к оценке реакционной способности материальных образований. Сообщение 3 // Применение принципа масштабирования. — М.: ВИНТИ. — 1987. — № 2336-B87.
3. Иванов Б.Н. К вопросу об энерго-аналитической оценке процессов нефтепереработки / Б.Н. Иванов // Интенсификация химических процессов переработки

³ Представляется целесообразным и учет все еще недостаточно объясненного эффекта Томса, хотя и ясно, что изменение реологических свойств жидкости обусловлено определенной перестройкой составляющих ее ассоциатов.

- нефтяных компонентов: Межвуз. сб. науч. тр. — Казань, 1991. — С. 74-79.
4. Иванов Б.Н. Исследование ассоциативной природы сложных жидкофазных органических систем тепловизионными методами / Б.Н. Иванов, Р.Н. Костромин, А.К. Мезиков, С.Ю. Горбунов // Вестник КТУ. — 2007. — № 3-4. — С. 135-142.
5. Салимов М. Бич нефтяников — отложения парафина и асфальто-смолистых компонентов // <http://msalimov.narod.ru/Parafin.htm> от 26.04.06, проверено 31.04.2013.
6. Иванов Б.Н. К вопросу о характеристиках ассоциативности сложных жидкофазных систем и их математическом отображении. Часть 1 / Б.Н. Иванов, Р.Н. Костромин, А.В. Дацков // Вестник КТУ, 2006. — № 1. — С. 217-222.
7. Иванов Б.Н. Структуроплагающие основы ассоциативных процессов нефтепереработки. Сообщение 2 / Б.Н. Иванов, А.П. Суханов, А.Р. Садыков, П.П. Суханов // «Нефтепереработка и нефтехимия». — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. — № 9. — С. 6-9.
8. Иванов Б.Н. К вопросу о характеристиках ассоциативности сложных жидкофазных органических систем и их математическом отображении. Часть 2 / Б.Н. Иванов, А.В. Дацков, М.И. Билалов, Р.Н. Костромин // Вестник КГТУ. — 2007. — № 3-4. — С. 161-171.

© **Б. Н. Иванов** — д.т.н., проф. каф. общей химической технологии КНИТУ, ivanovbn@rambler.ru; **В. С. Минкин** — д.х.н., проф. каф. физики КНИТУ, yerus@yandex.ru; **Р. Н. Костромин** — к.т.н., доц. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, kostromin-rn@rambler.ru; **М. И. Билалов** — рук. экспериментальной группы межотраслевой лаборатории «Волновые технологии» КНИТУ, bilama@rambler.ru.