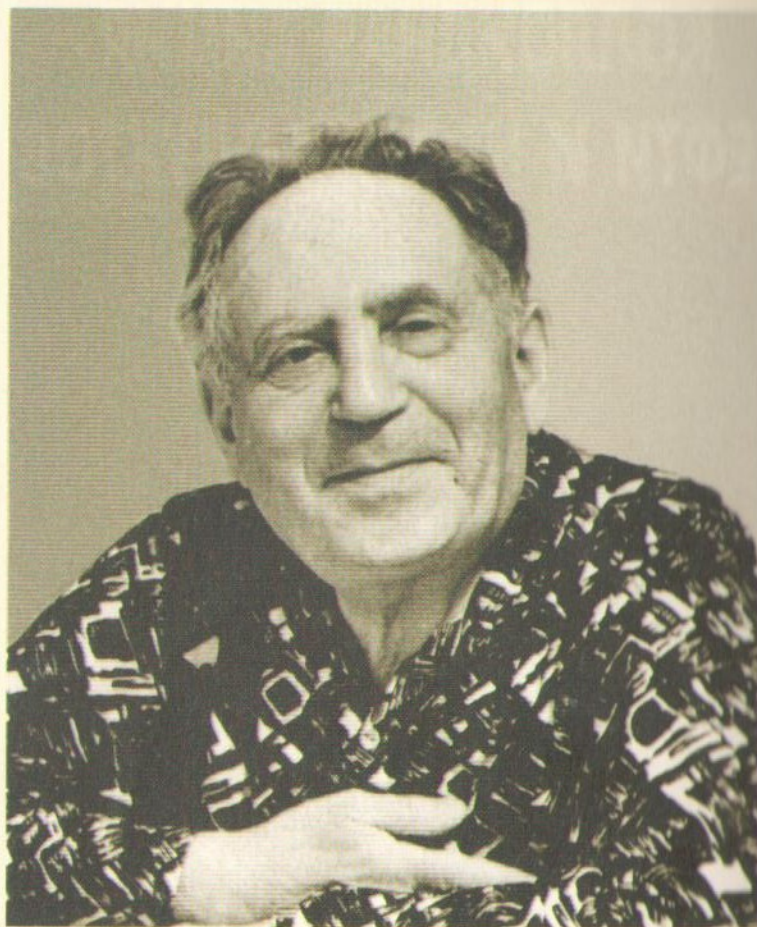


КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ



Москва
2001



Григорий Исаакович Фукс

541 : 622.32
Ф-94

К 90-летию со дня рождения
профессора Григория Исааковича Фукса

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

94536



Москва
2001

2/3
БИБЛИОТЕКА
Бух. ТИП и ЛП
№ 44536

ББК 24.6
Ф 94

Авторы предисловия и составители сборника
профессора РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
Борис Петрович Туманян
Игорь Григорьевич Фукс

Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов: Сборник
материалов, посвященных научной деятельности
проф. Г. И. Фукса. — М.: Издательство «Техника».
ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. — 96 с.

ISBN 5-93969-007-6

С развитием химической науки и производства нефть и нефтепродукты (топливо, смазочные материалы, твердые углеводороды и др.) получают все более широкое применение в народном хозяйстве. В данном издании рассматриваются коллоидно-химические основы наиболее значимых процессов добычи нефти, производства и применения нефтепродуктов.

Настоящий сборник выпущен к 90-летию проф. Г. И. Фукса (1911–1983) — одного из создателей и лидера указанного направления. Он адресован лекторам, преподавателям и учащимся, всем интересующимся рассматриваемой отраслью химической науки и производства.

© Издательство «Техника». ООО «ТУМА ГРУПП», 2001.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Память — это совесть
И. В. Петрянов-Соколов

Научная деятельность Григория Исааковича Фукса (1911–1983) охватывала широкий круг научных и прикладных проблем, связанных с коллоидной химией. Его исследования развивались в трех основных направлениях: общие вопросы коллоидной химии, коллоидная химия нефти и нефтепродуктов, смазочные материалы (механизм смазочного действия, новые продукты и методы исследования). Все эти направления неразрывно связаны с теорией и практикой физико-химии поверхностных явлений и дисперсных систем, составляющих основу классической коллоидной химии.

Несмотря на то, что весьма существенные результаты проф. Г. И. Фуком были достигнуты в ряде общих проблем коллоидной химии — структурообразовании и устойчивости дисперсных систем, физикохимии контактных взаимодействий, изучении растворов ПАВ, истории становления и развития коллоидной химии, необходимо отметить, что на протяжении более чем 40 лет одним из основных направлений его исследований были нефть и нефтепродукты, рассматриваемые с позиций коллоидной химии. Результаты этих исследований (более половины и почти 350 публикаций) позволили сформулировать цели и задачи нового научного направления — коллоидной химии нефти и нефтепродуктов.

Напомним, что наши знания в этой новой пограничной области науки о коллоидах стали складываться в определенную систему, имеющую общее универсальное значение для всех направлений нефтегазового дела, еще в 20-е годы и впервые были обобщены в известной монографии Л. Г. Гурвича «Научные основы переработки нефти». Несомненен вклад многих отечественных ученых и инженеров в развитие коллоидной химии нефти и нефтепродуктов. Систематические исследования и теоретические обобщения Г. И. Фукса в области межмолекулярных и межфазовых взаимодействий, структурообразования в дисперсных системах, начатые им еще в конце 30-х годов, позволили впоследствии выделить нефть и нефтепродукты как самостоятельные и чрезвычайно интересные объекты коллоидной химии. Начало было положено изучением межмолекулярных взаимодействий и структурообразования в не-

фтяных маслах.

Г. И. Фукс рассматривал нефть как сложную многокомпонентную систему с низкой межфазной поверхностной энергией и слабыми межмолекулярными силами взаимодействия. Несмотря на низкие значения межмолекулярного взаимодействия углеводородов, они могут приводить к значительным интегральным эффектам, свидетельство этому высокая вязкость нефтяных масел и аномально высокая зависимость вязкости от температуры (особенно при температурах ниже 50°C). Впервые было установлено, что при понижении температуры масла теряют подвижность по одному из двух механизмов: кристаллизация (застуднение) или стеклование (загустевание).

Структурообразование и нарушение агрегативной устойчивости в олеодисперсиях определяют контактные (фазовые) взаимодействия, приводящие к образованию специфических связей частиц дисперсной фазы в жидкой основе. Результаты исследований Г. И. Фукса по коагуляционным взаимодействиям сыграли важную роль в общем развитии представлений о природе устойчивости коллоидных растворов, позволили рассчитать прочность дисперсной структуры с учетом энергии взаимодействия и числа контактов, а также сформулировать представления о строении полимолекулярных граничных (адсорбционно-сольватных) слоев. Установленные закономерности послужили в том числе и научной предпосылкой для обоснования выбора реагентов с целью повышения извлечения нефти из нефтяного пласта.

Исследования Г. И. Фукса в области физико-химии контактных взаимодействий, впервые обобщенные в сборнике, изданном в 1971 г. в г. Уфе, явились основой для решения ряда важных прикладных задач. На основании результатов исследования прилипания гидрофобных частиц (парафин, нагары, графит) в углеводородных жидкостях и влияния на этот процесс различных ПАВ развиты представления о механизме моющего действия присадок к моторным маслам, предотвращающих отложение нагара на деталях двигателя внутреннего сгорания, а также решены некоторые задачи для точного приборостроения (пути снижения прилипания частиц пыли из масел и др.). Прецизионные измерения сил сцепления частиц между собой и с твердой поверхностью позволили развить представление о механизме устойчивости коллоидных растворов, дать схему расчета прочности дисперсной структуры, а также сделать выводы о свойствах полимолекулярных

граничных слоев.

Установлено, что сила контактной связи определяется природой и размером частиц, их формой, расстоянием между контактирующими поверхностями, продолжительностью контакта и составом дисперсионной среды. За счет сил контактного взаимодействия между частицами дисперсной фазы возникает структурный каркас одной из разновидностей высококонцентрированных гелей — пластичных смазок. Состав и концентрация дисперсной фазы, природа и свойства дисперсионной среды, присутствие технологических ПАВ (либо специально вводимых присадок) и технологические режимы приготовления смазок существенно влияют на процесс формирования их структуры. Прочность образующейся системы зависит от силы связи частиц и числа контактов в единице объема, а последние, в свою очередь, определяются концентрацией, дисперсностью дисперсной фазы и анизотропностью ее частиц. Установлено, что поверхностно-активные вещества, регулирующие взаимодействие частиц, в зависимости от их концентрации могут как увеличивать, так и понижать предел прочности смазок.

Одним из наиболее эффективных путей управления объемными свойствами, регулирования контактных взаимодействий и улучшения качества нефтепродуктов является использование ПАВ (присадок). Научное обоснование подбора, оптимизации условий применения присадок требует знания закономерностей их ассоциации и мицеллообразования в неполярных средах и механизма регулирования этого процесса. В связи с этим важным с точки зрения формулирования общих принципов являлись исследования Г. И. Фукса по изучению структуры мицеллярных растворов ПАВ в неполярных жидкостях. Г. И. Фуксом предложена и обоснована общая схема структуры таких растворов. Установлено, что при определенном составе структура зависит от концентрации раствора и температуры. Показано, что ассоциация начинается с пороговой или критической концентрации ассоциации (ККА) и сохраняется до предельной температуры, выше которой в растворе присутствуют только индивидуальные молекулы.

Важным вопросом в коллоидной химии нефти и нефтепродуктов является выявление механизма действия и установление оптимальных условий применения присадок, с помощью которых можно улучшить практически любые эксплуатационные свойства топлив и смазочных материалов. На основании обстоятельных ис-

следований и систематизации полученных результатов выявлены следующие механизмы действия присадок: физический, химический и коллоидно-химический.

К физическому относится загущающее действие, основанное на затруднении течения масла вследствие слабой деформируемости объема молекулы присадки. Химический механизм выражен в торможении химических реакций, прежде всего окисления, или в химическом модифицировании поверхности металла, которое проявляется в некоторых типах смазочного и защитного действия. Наиболее сложен и многообразен коллоидно-химический механизм, включающий поверхностные и объемные составляющие. Поверхностный механизм основан на снижении поверхностной энергии молекул и формировании адсорбционного слоя в результате адсорбции молекул присадок на металле. Он проявляется прежде всего в смазочном и защитном действии и частично в моющем. Объемный механизм представлен различными явлениями в объеме дисперсной системы: стабилизацией, флокуляцией, солюбилизацией, блокированием развития зародышей кристаллов и т. п. Эти эффекты определяют действие депрессорных присадок и, наряду с адсорбционными эффектами, принимают участие в моющем и деэмульгирующем действиях. Интересны исследования Г. И. Фукса по выявлению причин, понижающих застывание масел с помощью присадок. Показано существенное влияние таких присадок на скорость седиментации кристаллов парафина и облегчение фильтрования масел через его осадки при депарафинизации. Отметим, что в настоящее время значение процесса депарафинизации в общей схеме производства масел в связи с увеличением доли вовлекаемых в переработку парафинистых нефтей и объема производства низкозастывающих (зимних, все-сезонных) масел неуклонно повышается и одним из способов повышения эффективности депарафинизации является применение депарафинизирующих добавок.

Рассмотрение научных и особенно прикладных проблем коллоидной химии нефти и нефтепродуктов свидетельствует о том, что их решение в немалой степени стало возможным благодаря исследованиям Г. И. Фукса и его сотрудников. И здесь необходимо отметить, что, будучи ученым академической школы, Григорий Исаакович всегда проявлял большое внимание и неизменный интерес к прикладным аспектам коллоидной химии и широта его творческого мышления часто способствовала удачному решению

возникающих проблем.

Г. И. Фукс известен не только как ученый, но и как крупный организатор. Вместе с П. А. Ребиндером он был организатором и учредителем Научного совета АН СССР по коллоидной химии и физико-химической механике и руководителем секции «Поверхностно-активные вещества и коллоидная химия нефти и нефтепродуктов». С начала существования Совета Григорий Исаакович являлся его ученым секретарем, а с 1965 г. — заместителем председателя, выполняя при этом работу по координации исследований в области коллоидной химии у нас в стране. Участник всех Всесоюзных конференций по коллоидной химии, начиная с 1934 г. Стрельей он входил в состав оргкомитетов этих конференций, а с пятой был заместителем председателя. На восьмой конференции (Ташкент, 1983 г.) он руководил впервые созданной подсекцией «Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов». Он был одним из организаторов двух Всесоюзных школ по коллоидной химии нефти и нефтепродуктов.

На основе развиваемых коллоидно-химических воззрений на нефть и продукты ее переработки под руководством Г. И. Фукса разработано более 20 различных масел, смазок и поверхностно-активных жидкостей (эпиламов). Многие из этих продуктов до сих пор используются в приборной технике и другом оборудовании.

Более подробно о жизненном пути и творческой биографии проф. Г. И. Фукса заинтересованный читатель сможет узнать из материала, опубликованного в «Коллоидном журнале» (1981 г., №2) и помещенного в конце настоящего сборника.

В предлагаемый вниманию читателей сборник включены некоторые материалы, связанные с вынесенной в название книги проблемой, которой Г. И. Фукс занимался более 40 лет. Основой сборника является стереотипное издание брошюры «Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов», а также опубликованная совместно с академиком И. В. Петряновым-Соколовым обзорная статья о состоянии крупной области коллоидной химии — коллоидно-химическом материаловедении. По публикациям в «Коллоидном журнале» воспроизведены рецензия на брошюру и научная биография Г. И. Фукса. Сборник завершает библиография основных публикаций Г. И. Фукса по вопросам коллоидной химии нефти и нефтепродуктов.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ*

Г. И. Фуке

Введение

Трудно представить себе современную промышленность, сельское хозяйство и даже повседневную жизнь человека без автомобиля, самолета, трактора, металлообрабатывающего станка, часов и многочисленных других машин, механизмов и приборов. Все эти изделия не могут работать или во всяком случае не могут надежно и длительно функционировать без нефтепродуктов. Можно составить длинный список материалов, в состав которых входят продукты переработки нефти или их производные. Остаток нефти — мазут все еще широко используется в качестве топлива. В целом это определяет исключительное значение нефти и нефтепродуктов для народного хозяйства. Размеры добычи нефти очень велики и в нашей стране превышают 600 млн т в год. Вместе с тем запасы нефти в земной коре хотя и значительны, но отнюдь не безграничны.

Интенсификация добычи нефти, как можно более полное ее извлечение из месторождений, улучшение переработки, повышение выхода ценных продуктов и их качества, рациональный подбор и применение нефтепродуктов — важные задачи научно-технического прогресса. Решение этих задач опирается на ряд разделов современной физикохимии. Уже давно возникли такие области науки, как физика нефтяного пласта, нефтехимия и др.

За последние 10–15 лет на стыке проблем нефтяной, нефтеперерабатывающей промышленности и применения нефтепродуктов, с одной стороны, и коллоидной химии, с другой, начал формироваться новый раздел знаний — коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. Современная коллоидная химия — физикохимия поверхностных явлений и дисперсных систем. Уже на заре развития нефтяной промышленности в книге Л. Г. Гурвича «Научные основы переработки нефти», написанной в начале двадцатых годов нашего столетия, рассматривались различные явления и процессы, которые относились к коллоидной химии, но только в после-

* Печатается по изданию: Фуке Г. И. Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. — М.: Знание, 1984. — 64 с.

днее время наши знания начали складываться в определенную систему, необходимую для выделения новой области науки.

Выяснилось, что дисперсные системы и поверхностные явления играют значительную роль в добыче, транспорте и переработке нефти. Многие нефтепродукты, например битумы и пластичные смазки, представляют собой именно такие системы. Применение закономерностей коллоидной химии в производстве и использовании нефтепродуктов позволяет существенно улучшить их свойства и повысить качество. Возникают и значительные возможности сокращения расхода нефтепродуктов.

Однако нефть и нефтепродукты — своеобразные дисперсные системы, отличающиеся от многих аналогичных систем, изучавшихся ранее в коллоидной химии. Это необходимо понимать для того, чтобы привлечь коллоидную химию к решению задач нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности.

В предлагаемой брошюре мы рассмотрим некоторые основные представления коллоидной химии, дадим характеристику нефти и нефтепродуктов как дисперсных систем и опишем объемные и поверхностные свойства дисперсных нефтепродуктов, лежащих в основе их применения, а также остановимся на коллоидно-химических основах улучшения качества нефтепродуктов. В целом это даст возможность читателю получить представление об основах новой области знаний — коллоидной химии нефти и нефтепродуктов.

Молекула. Мицелла. Коллоидная частица.

Частица низкой степени дисперсности

Молекулы и атомы — носители основных свойств вещества, но отдельные атомы не определяют такого важного его свойства, как агрегатное состояние. Только применительно к достаточно большой совокупности молекул (согласно молекулярно-кинетической теории их должно быть не менее 11–15) можно говорить о твердом теле, жидкости или газе, поскольку агрегатное состояние определяется подвижностью частиц и их взаимодействием. Однако это количество зависит и от свойств молекул вещества и от температуры, поэтому принято считать, что наименьшая частица вещества, находящаяся в определенном агрегатном состоянии, должна включать 20–30 молекул. У низкомолекулярных веществ диаметр такой частицы 10–60 Å.

Частицы таких размеров обладают рядом замечательных свойств. Было обнаружено, что в жидкости (или газе) они находятся в постоянном движении, подобно молекулам окружающей среды. Это движение по имени открывшего его ученого получило название броуновского. Оно обусловлено ударами молекул среды. Частица настолько мала, что импульсы ударов молекул с разных ее сторон неодинаковы, и она смещается в сторону, противоположную преобладающим ударам. Движение частиц беспорядочно.

С увеличением размера частиц их масса увеличивается и уменьшается относительная разность силы ударов молекул среды. Броуновское движение постепенно затухает. В жидкостях оно наблюдается у частиц с диаметром до $10\,000\text{--}50\,000\text{ \AA}$. Частицы, обладающие броуновским движением, т. е. частицы размером от $10\text{--}60$ до $10\,000\text{--}50\,000\text{ \AA}$ (от $1\text{--}6\cdot 10^{-3}$ до $1\text{--}5\text{ мкм}$ или от $1\text{--}6\cdot 10^{-9}$ до $1\text{--}5\cdot 10^{-6}\text{ м}$), получили название коллоидных.

Коллоидные частицы обладают многими примечательными свойствами. Поскольку они невидимы, их взвеси в жидкой среде внешне сходны с истинными растворами и получили название коллоидного раствора. Под действием силы тяжести и даже при центрифугировании коллоидные частицы в осадок не выпадают. В Британском музее хранятся коллоидные растворы золота, приготовленные Фарадеем лет 150 назад.

С увеличением размера частиц при переходе от высокодисперсных к более крупным, получившим название частиц низкой степени дисперсности, или грубодисперсных, одни свойства изменяются скачкообразно, другие — плавно. К первым относятся свойства, связанные с броуновским движением. Так, если коллоидные растворы с течением времени не расслаиваются, то частицы низкой степени дисперсности самопроизвольно оседают. Первые системы обладают кинетической устойчивостью, в то время как вторые кинетически неустойчивы.

Для того чтобы вызвать расслоение — нарушение кинетической устойчивости коллоидных растворов, необходимо, чтобы частицы слипались — образовывали агрегаты, размеры которых соответствуют грубодисперсным частицам. С другой стороны, взвеси грубодисперсных частиц в жидкостях не расслаиваются, если их концентрация настолько велика, что они мешают друг другу оседать. Как коллоидные растворы, так и относительно устойчивые взвеси частиц низкой степени дисперсности — примеры дисперсных систем, т. е. систем, в которых дисперсные частицы (дис-

персная фаза) равномерно распределены в жидкой (дисперсионной) среде.

Различают коллоидные растворы и суспензии (взвеси твердых частиц), эмульсии, в которых дисперсная фаза находится в жидком состоянии, и пены, сформированные пузырьками воздуха. Свойства концентрированных эмульсий и пен зависят от пленок жидкости, разделяющих частицы дисперсной фазы.

Когда частицы становятся очень большими — более $50\text{--}100\text{ мкм}$, действие сил тяжести настолько возрастает, что длительное равномерное распределение их в среде становится невозможным. Это определяет верхний предел размера грубодисперсных частиц.

Когда оценивается нижний предел коллоидных частиц, исходят из размера небольших молекул. Как известно, наряду с ними существуют крупные, или макромолекулы. Их молекулярная масса достигает сотен тысяч и даже больше. Такие молекулы по своим размерам не только не уступают коллоидным частицам, но могут их превосходить. Их разбавленные растворы близки к истинным (молекулярным) растворам. Однако более концентрированные обладают свойствами, напоминающими коллоидные растворы, например и те и другие способны застудневать.

Особую группу коллоидных частиц образуют молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Они отличаются способностью перемещаться из растворов на поверхность жидкостей и твердых тел, точнее, концентрироваться на поверхности раздела раствор — несмешивающаяся с ним жидкость или нерастворимое твердое тело. *Поверхностная активность* зависит от строения молекул ПАВ, которые состоят из двух частей: полярной, растворимой в полярных жидкостях (вода), и неполярной, растворимой в неполярных жидкостях (углеводороды). Примерами ПАВ могут служить жирные кислоты, спирты и мыла. Схематически полярную группу молекул изображают кружком, а неполярную — палочкой, как это показано на рис. 1, а. На поверхности раздела полярной и неполярной жидкостей (именно такие жидкости не смешиваются), например воды и масла, молекулы ПАВ располагаются таким образом, чтобы их полярная часть находилась в первой жидкости, а неполярная — во второй. Этим обеспечивается их более высокая «растворимость», чем в любой из жидкостей в отдельности. Это и есть одна из причин поверхностной активности ПАВ.

В растворе молекулы ПАВ соединяются друг с другом — ассоциируют. Первичная ассоциация сводится к образованию ди-, три- и тетрамеров (рис. 1, б). В неполярной жидкости ассоциация про-

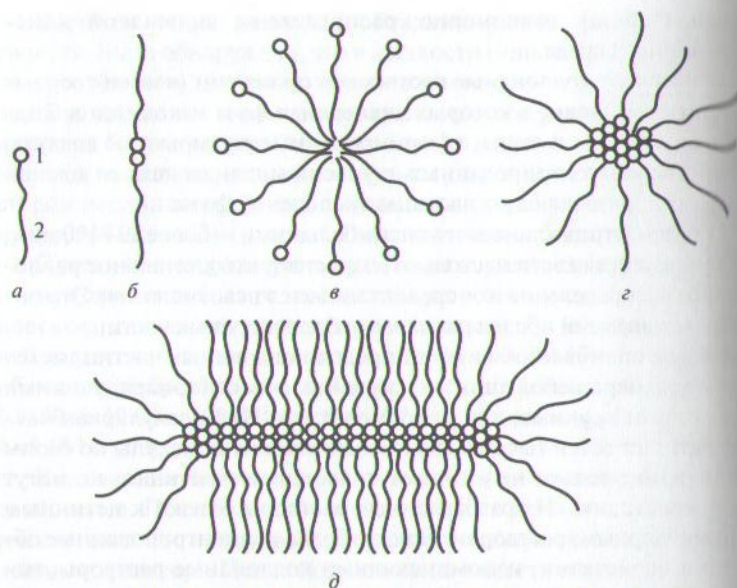


Рис. 1. Схема мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ):

а — молекула ПАВ; б — димер молекул; в — сферическая мицелла ПАВ в воде (прямая мицелла); г — сферическая мицелла ПАВ в неполярной жидкости (обратная мицелла); д — эллипсообразная мицелла ПАВ в неполярной жидкости; 1 — полярная, 2 — неполярная группа молекул ПАВ

исходит таким образом, что «связываются» полярные группы молекул, а в воде — неполярные. Такое расположение — также следствие различного взаимодействия этих групп с растворителями.

С увеличением концентрации раствора (или понижением температуры) размер ассоциатов возрастает и образуются ассоциаты, содержащие 20 и более молекул. Это уже образования, близкие к коллоидным. Но такие частицы обладают специфическим строением и свойствами. Они получили название *мицелл*. Переход от первичных ассоциатов к мицеллам происходит скачкообразно при определенной концентрации раствора, получившей название критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

В водных растворах молекулы в мицелле ассоциированы так, что полярные группы расположены наружу, а неполярные вовнутрь. Такие мицеллы называются прямыми (рис. 1, в). В противоположность этому в неполярной среде неполярные группы направлены наружу, а полярные вовнутрь (рис. 1, г). Такие мицеллы называются

обратными. В дальнейшем мы будем заниматься главным образом ими и для краткости будем называть их просто мицеллами.

Как правило, мицеллы вблизи ККМ имеют сферическую форму. При дальнейшем повышении концентрации раствора сферические мицеллы превращаются в несферические эллипсообразные, палочкообразные или пластинчатые (рис. 1, д). Количество молекул в мицелле при этом возрастает. Многие исследователи считают, что это также происходит скачкообразно, при более высокой критической концентрации.

Силы, действующие в дисперсных системах

Молекулярные (истинные) растворы относятся к числу однородных систем, способных сохранять однородность неограниченно долгое время. Примерами однородных систем могут служить растворы сахара в воде или смеси бензола с гептаном.

Коллоидные растворы, суспензии, эмульсии, мицеллярные растворы только внешне кажутся однородными. При их изучении на молекулярном уровне оказывается, что вследствие присутствия частиц дисперсной фазы они неоднородны. Такие системы называют микрогетерогенными. Благодаря броуновскому движению также микрогетерогенные системы с достаточно малыми размерами частиц длительное время сохраняют однородность.

Сила тяжести — далеко не единственная сила, управляющая свойствами дисперсных систем. Еще более существенную роль играют поверхностные силы. Для того чтобы показать их природу, обратимся к рис. 2. На нем схематически изображен осколок кристалла, состоящего из молекул (молекулярного кристалла). В нем молекулы притягиваются друг к другу, что определяет прочность кристалла, температуру его плавления и многие другие свойства. Внутри кристалла силы притяжения каждой молекулы равномерно компенсированы. Со стороны поверхности молекулярные силы не компенсированы. Складываясь, они создают интегральную поверхностную силу и связанную с ней свободную поверхностную энергию.

Хотя поверхностные силы имеют молекулярное происхождение, по некоторым своим свойствам они отличаются от сил молекулярного притяжения. Электрически не заряженные молекулы, например молекулы углеводородов, притягиваются друг к другу слабыми силами, так называемыми силами Ван-дер-Ваальса. Величина этих

сил уменьшается пропорционально 7-й степени расстояния от молекулы. Если эти же силы формируют поверхностную силу, то ее уменьшение с расстоянием снижается пропорционально 3–4-й степени. Из рис. 2 видна еще одна особенность поверхностных сил — они неоднородны по всей поверхности. У угловой молекулы степень некомпенсированности больше, чем у остальных поверхностных молекул.

Поверхностные силы, точнее свободная поверхностная энергия частиц, приводят к двум важным последствиям для дисперсных систем.

Во-первых, она компенсируется поглощением (адсорбцией) молекул окружающей среды. За счет этого частицы покрываются молекулами дисперсионной среды, образующими сольватные слои. Если в жидкости растворены поверхностно-активные или другие вещества, то их молекулы также будут адсорбироваться на частицах, формируя *адсорбционно-сольватный слой*.

Во-вторых, при сближении частиц, прежде всего при их соударении в броуновском движении, между ними возникают силы притяжения, и частицы могут слипаться. Слипание частиц приводит к

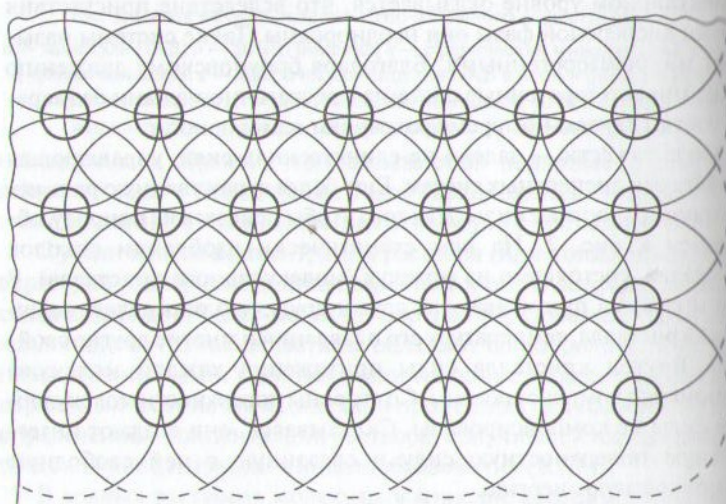


Рис. 2. Схема поверхности кристалла и возникновения поверхностных сил на ней:

малые окружности — молекулы; большие окружности — сфера действия молекулярных сил притяжения; пунктиром обозначена некомпенсированная часть этих сил

образованию из них агрегатов. Последние, достигнув критической величины — более 5 мкм, прекращают броуновское движение и под действием силы тяжести выпадают в осадок. Процесс образования агрегатов частиц и разрушение дисперсной системы называют *потерей агрегативной устойчивости*.

Адсорбционно-сольватный слой препятствует слипанию частиц — защищает их от слипания.

Существует несколько механизмов защитного действия адсорбционно-сольватного слоя, зависящих от его состава и жидкой среды. Ионы, адсорбирующиеся из водных растворов, придают частице заряд. Одноименно заряженные частицы отталкиваются. Только когда заряд достаточно низкий, энергия броуновского движения может преодолеть силы отталкивания, и частицы сближаются на расстояние, достаточное для их слипания. При этом отнюдь не обязательно, чтобы они соприкасались — между ними могут оставаться тонкие прослойки жидкой среды.

Адсорбционно-сольватный слой может изменять смачивание и создавать механическое препятствие сближению частиц. При сближении частиц адсорбционно-сольватные слои перекрываются и возникает расклинивающее давление. Теория такого защитного действия была разработана Б. В. Дерягиным и его сотрудниками. Адсорбированные макромолекулы способны создавать так называемый стерический фактор устойчивости, вызванный колебаниями отдельных участков молекул.

Слипание частиц не обязательно приводит к выпадению частиц из дисперсной системы, иными словами, нарушение агрегативной устойчивости не всегда сопровождается нарушением кинетической устойчивости. Для образования осадка необходимо, чтобы агрегаты были плотными.

Когда частицы слипаются в рыхлые, или, как их называют, пространственные агрегаты, они создают в дисперсной системе структуру. Эта структура, сохраняя микрогетерогенность дисперсной системы, изменяет многие ее свойства. Если структура слабо развита, то это сказывается на вязкости дисперсной системы; при более значительном ее развитии в системе появляется предел прочности и она теряет подвижность. Во времени агрегаты, составляющие структуру, могут уплотняться, тогда выделяется свободная жидкая среда. Этот процесс называется «синерезис». Уплотнение агрегатов может пойти так далеко, что структура из пространственной переходит в компактную и дисперсная система расслаивается.

Различают три вида связи частиц в структуре: коагуляционные — когда частицы разделены тонкими прослойками среды, кристаллизационные — связи между частицами образованы кристаллическими мостиками, и конденсационные — связи за счет промежуточных соединений, например прослоек полимеров.

В нефтяных жидкостях различают молекулярные взаимодействия, не образующие частиц (например, повышающие вязкость масел), образующие частицы (мицеллы, молекулярные кристаллы) и связывающие частицы в агрегаты.

Что такое коллоидная химия нефти и нефтепродуктов и чем она занимается

Теперь мы можем более полно определить, что такое коллоидная химия нефти и нефтепродуктов и чем она занимается. Она представляет собой область науки, изучающую поверхностные явления при добыче, переработке нефти и применении нефтепродуктов; образование, свойства и роль дисперсных систем в этих процессах. Рассматриваемая область отличается от других разделов коллоидной химии объектами и условиями проявления поверхностных сил и свойств дисперсных систем.

Объекты коллоидной химии нефти и нефтепродуктов — органические вещества, прежде всего углеводороды, их производные, кислород-, серо-, азотсодержащие вещества, смеси этих веществ. К ним также относятся и некоторые другие органические компоненты нефти, например металлоорганические соединения, но они мало изучены. К объектам рассматриваемой области коллоидной химии относятся многочисленные добавки к нефтепродуктам — поверхностно-активные присадки, мыла-загустители, наполнители (среди них есть и неорганические вещества) и жировые компоненты, а также растворители, используемые при переработке нефти (депарафинизации, деасфальтизации). В последнее время появились различные синтетические жидкости, используемые взамен нефтепродуктов или в качестве компонентов, улучшающих их свойства: синтетические углеводороды, полисилоксаны, эфиры, спирты. Хотя они не относятся к нефтепродуктам, но их свойства и области применения позволяют с коллоидно-химической точки зрения изучать их совместно.

Перечисленные области объединены не только общими техническими проблемами, но и одним очень важным свойством — все

они относятся к неполярным и малополярным веществам или образуют дисперсные системы с неполярной дисперсионной средой. В коллоидной химии такие системы называются олеодисперсными. Термин «олео» (масло) здесь означает все неполярные жидкости. Такими, что к неполярным относятся жидкости с диэлектрической проницаемостью не выше 2,0—2,3 (например, низшие жидкие углеводороды); к малополярным — жидкости с диэлектрической проницаемостью не выше 4,5—5,5 (например, эфир, диоктилсебагинат). Таким образом, можно определить рассматриваемую область науки как раздел коллоидной химии, занимающийся дисперсными системами с диэлектрической проницаемостью до 5,0—5,5.

Большинство работ в области коллоидной химии проводилось применительно к водным (гидро) или, в более общем виде, полярным дисперсным системам. Очень многие свойства водных (полярных) и неводных (неполярных) дисперсных систем существенно различаются между собой. Это относится как к проявлению этих свойств, так и к их причине (механизму). Поэтому проблемы олеодисперсных систем — специфическая область коллоидной химии. К тому же, что касается коллоидной химии нефти и нефтепродуктов, то нас интересуют не только теоретические, но и технические аспекты этих проблем.

Из определения вытекает, что коллоидная химия нефти и нефтепродуктов занимается всеми основными объектами нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, а также многими близкими продуктами, но она не исчерпывает все коллоидно-химические проблемы этих отраслей промышленности. Например, свойства глинистых суспензий, применяемых при бурении нефтяных скважин, не относятся к рассматриваемому разделу коллоидной химии, поскольку дисперсионной средой для таких суспензий служит вода. Расширение применения неводных жидкостей для бурения приведет к тому, что и эти объекты будут относиться к коллоидной химии нефти и нефтепродуктов.

Конкретные проблемы, которыми занимается рассматриваемый раздел прикладной коллоидной химии, могут быть разделены на пять групп.

1. Образование, свойства и техническое значение нефтяных дисперсных систем.
2. Поверхностные явления при добыче, транспортировании, переработке нефти и применении нефтепродуктов и способы их регулирования.

3. Свойства растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) в нефти и нефтепродуктах: механизм действия поверхностно-активных присадок и аналогичных добавок. Пути повышения эффективности действия функциональных присадок.

4. Коллоидно-химические аспекты структуры и свойств порошкообразных и твердых нефтепродуктов и коллоидно-химические способы улучшения их свойств.

5. Научные основы подбора и применения нефтепродуктов для регулирования смачивания твердых и дисперсных материалов, предотвращения их слеживания и адгезии.

Первая группа проблем включает вопросы природы, условий образования и свойств частиц дисперсной фазы в нефти и нефтепродуктах, взаимодействие этих частиц со средой и образование на частицах адсорбционно-сольватных слоев, состав, строение и свойства этих слоев. В круг проблем первой группы входят контактные взаимодействия частиц дисперсной фазы, устойчивость и структурообразование дисперсных систем в неполярных средах, а также свойства структурированных систем, прежде всего реологические*. К этой же группе проблем относится разработка и научное обоснование технологии регулирования свойств, разрушение и стабилизация нефтяных дисперсных систем.

Многие процессы добычи, транспортирования, переработки нефти и применения нефтепродуктов регулируются различными поверхностными явлениями, например смачиванием нефтью горных пород в нефтяном пласте, образованием на поверхности частиц горной породы нефтяного адсорбционного сольватного слоя, смачиванием нефтью стенок нефтепровода, распылением жидких топлив, смазочным действием нефтяных масел и др.

В нефтепродуктах присутствуют четыре вида ПАВ: природные, содержащиеся в сырой нефти, технологические, возникающие в процессе производства продукта, функциональные, вводимые в виде присадок, и образующиеся при применении. Все эти вещества оказывают значительное влияние на эксплуатационные свойства нефтепродуктов, и регулирование их состава и качества — важная технологическая задача.

* Реология — наука о сопротивлении деформации и течению твердых и жидких (или твердообразных и жидкообразных) тел, не подчиняющихся классическим законам механики. В случае дисперсных систем их реологические свойства определяются дисперсной структурой, ее прочностью и кинетикой восстановления после разрушения.

Оптимизация структуры нефтяного кокса, регулирование дисперсности и улучшение поверхностных свойств сажи, улучшение структуры и реологических свойств парафина и церезина также могут производиться на основе идей и методов коллоидной химии.

К пятой группе относятся исследования предложенных в настоящее время нефтепродуктов для предотвращения слипания сыпучих материалов, их прилипания к стенкам вагонов и т. п. (так называемые протекторные жидкости). К этим проблемам близки вопросы производства и применения нефтепродуктов, предотвращающих обледенение, регулирующих смачивание маслами узлов трения и т. п.

Интересно отметить, что коллоидная химия в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности нередко решает взаимно противоположные задачи: повышает стабильность пластичных смазок и добивается коагуляции парафинов и асфальтенов; разрушает эмульсии при деэмульгировании и обессоливании нефти и стабилизирует эмульсии при получении водно-топливных и смазочно-охлаждающих жидкостей; разжижает масла при низких температурах и загущает масла при получении пластичных смазок и т. п.

Нефть как дисперсная система

Нефть — природная многокомпонентная органическая жидкость. Ее основу составляет смесь наftenовых, ароматических и парафиновых углеводородов. Присутствуют также производные углеводородов: кислород-, серо- и азотсодержащие вещества, высокомолекулярные продукты окисления и окислительной конденсации, металлоорганические соединения, углеродистые частицы (карбены и карбоиды) и некоторые другие вещества. В сырой нефти содержатся также вода, неорганические соли, частицы горных пород и газы. Содержание всех этих компонентов может варьировать в широких пределах. Оно зависит от месторождения нефти. Химические и геологические аспекты состава нефти подробно рассмотрены в литературе*.

С точки зрения коллоидной химии важно, что температурный интервал жидкого состояния компонентов нефти существенно неодинаков. Иначе говоря, температура плавления, с одной стороны, и температура кипения, с другой, могут сильно различаться. Это используется для разделения компонентов путем разгонки. Одна-

* См. например: Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. — М., 1972.

ко и в более узких фракциях разгонки также присутствуют компоненты с различной температурой застывания. Углеводороды (так называемые твердые углеводороды) и другие компоненты с высокой температурой плавления могут выделяться из нефти и нефтепродуктов в виде дисперсных частиц.

Другой источник таких частиц — ограниченная растворимость отдельных компонентов. При превышении предельной концентрации они выделяются из раствора. Это, в частности, относится к продуктам глубокого окисления и конденсации углеводородов. Так, в коллоидном состоянии находятся асфальтены, высокомолекулярные смолы и различные ПАВ, концентрация которых выше критической концентрации мицеллообразования.

Третий источник образования нефтяных дисперсных систем связан с первыми двумя, но он характерен для углеводородов масел. Вязкость таких масел значительно выше, чем это следует из их невысокой молекулярной массы (450–650), и она очень быстро возрастает с понижением температуры. Например, при снижении температуры с 20 до 10°C вязкость масел может возрастать в 5–10 раз и больше. Объясняются эти свойства тем, что молекулы масляных углеводородов и масел ассоциированы, т. е. связаны между собой физическими силами притяжения и «сцеплением» или, лучше сказать, «зацеплением» переплетающихся молекулярных цепей. Последнее можно представить себе, если сложить две щетки. Для сдвига одной относительно другой нужно провести работу по деформированию (изгибанию) волосков щетки. С понижением температуры ассоциация молекул быстро возрастает, с одной стороны, потому, что уменьшается тепловое движение молекул, ослабляющее связи молекул и разрушающее ассоциаты, с другой, становятся менее подвижными переплетающиеся молекулярные цепи.

Наконец, четвертый источник — углистые и минеральные частицы и вода. Многие из таких природных частиц носят случайный характер и в значительной мере удаляются при отстаивании, обезсоливании и обезвоживании нефти.

Таким образом, нефть — сложная многокомпонентная и лабильная дисперсная система, в которой соотношение между дисперсной фазой и дисперсионной средой может, изменяться в зависимости от температуры и концентрации. На рис. 3 показана схема зависимости ассоциации различных компонентов нефти от температуры. Изменению ассоциации соответствует содержание дисперсной фазы этих веществ; при отсутствии ассоциации исче-

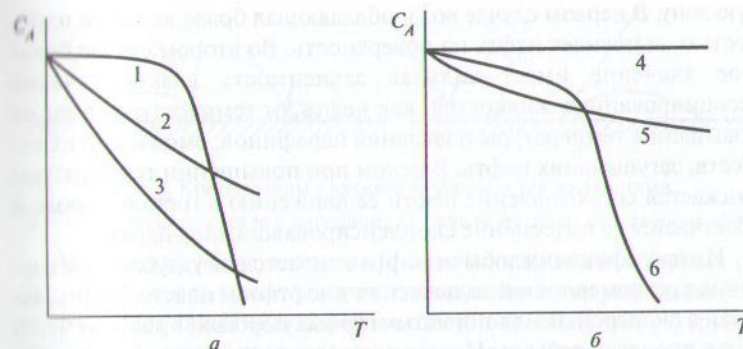


Рис. 3. Влияние температуры на ассоциацию молекул в нефти и нефтепродуктах (C_A — доля ассоциированных молекул):

a — молекулы углеводородов; *б* — молекулы неуглеводородных компонентов;
1 — твердые парафины; 2 — высокомолекулярные углеводороды;
3 — низкомолекулярные углеводороды; 4 — углеродистые частицы (карбены, карбоиды и т. п.); 5 — вода; 6 — поверхностно-активные вещества

зает дисперсная фаза. Отдельные виды дисперсной фазы взаимодействуют друг с другом, например, смолы могут стабилизировать асфальтены, а молекулы ПАВ — адсорбироваться на многих твердых частицах. Ассоциация углеводородов масел носит динамический характер, и между ними и остальными компонентами нефти может не быть поверхности раздела, т. е. они не образуют частиц.

Коллоидная химия в вопросах интенсификации добычи нефти

Исключительное значение нефти для народного хозяйства общеизвестно. Потребность в ней постоянно возрастает. Увеличение добычи нефти идет двумя путями: освоение новых месторождений и интенсификация добычи в эксплуатируемых районах. Последний путь технически сложнее, но экономически выгоднее первого. При его реализации большую роль играет увеличение нефтеотдачи нефтяного пласта. В настоящее время по ряду геологических и технологических причин она недостаточна — редко достигает 50%, а часто намного ниже.

Промышленности известен ряд способов повышения степени извлечения нефти из нефтяного пласта. Наибольшее распространение получили закачка воды, газов и введение пара в призабой-

ную зону. В первом случае вода, обладающая более высокой плотностью, вытесняет нефть на поверхность. Во втором случае большее значение имеет сильная зависимость вязкости таких ассоциированных жидкостей, как нефть, от температуры, а также повышение температуры плавления парафинов, смол и других веществ, загущающих нефть. В целом при повышении температуры снижается сопротивление нефти ее движению в горной породе и облегчается ее вытеснение сконденсировавшимися парами.

Интенсификация добычи нефти опирается на углубленное изучение закономерностей ее движения в нефтяном пласте. Нефть, лежащая в дисперсных или пористых горных породах, проходит через них в процессе добычи. Нередко каналы в таких породах бывают очень узкими с сечением в доли миллиметра и меньше. К тому же они могут быть заполнены водой или водным раствором солей. Эти проблемы движения нефти в таких условиях имеют непосредственное отношение к коллоидной химии: смачивание нефтью стенок частиц горных пород, образование адсорбционных слоев и пленок нефти, реологические свойства нефти в обычных тонких слоях. Изучение этих факторов нефтеотдачи нефтяных пластов сильно осложняется тем, что они реализуются в природной среде, состоящей из нефти, породообразующих минералов, воды, растворенных в ней солей и воздуха или газов, растворенных в нефти.

Смачивание — процесс взаимодействия жидкости с поверхностью твердого тела. Он характеризуется краевым углом смачивания, скоростью растекания жидкости по поверхности твердого тела, теплотой смачивания и силой прилипания капли жидкости к твердому телу. Краевым углом смачивания называется угол, образуемый касательной к поверхности капли, лежащей на твердом теле, и плоскостью этого тела (рис. 4). Если краевой угол смачивания меньше 90° — жидкость смачивает поверхность, если больше 90° — не смачивает. Если в первом случае жидкостью будет вода, то поверхность *гидрофильна*; если нефть, масло, бензин или другая неполярная жидкость — *гидрофобна*. Как видно из направления краевого угла смачивания, вода растекается по гидрофильным поверхностям; неполярные жидкости, в том числе нефть, — по гидрофобным. Теплота смачивания, т. е. энергия взаимодействия воды с гидрофильными поверхностями, выше, чем с гидрофобными, у неполярных жидкостей — наоборот. Соответственно сила прилипания капли, отнесенная к единице площади контакта, у воды выше к гидрофильному твердому телу, чем к гидрофобному, а у нефти наоборот.

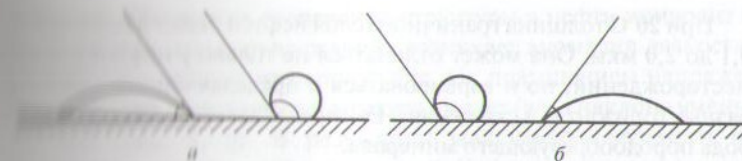


Рис. 4. Краевые углы смачивания твердых тел жидкостями:

а — капли воды на стекле и парафине; б — капли масла на стекле и парафине

Минералы, образующие нефтяные пласты и слои горных пород, через которые нефть подтекает к скважине, гидрофильны. Это препятствует движению нефти и особенно вытеснению ею грунтовой воды. С другой стороны, гидрофильность горных пород облегчает вытеснение нефти закачиваемой под нее водой.

Однако при контакте породообразующих минералов с нефтью их смачиваемость может сильно изменяться. В нефти содержатся поверхностно-активные вещества: металлопорфирины, комплексы*, нафтеновые и асфальтогенные кислоты и др. Из них наиболее активны первые, и, хотя их содержание не превышает 0,1–0,2 %, они, адсорбируясь на поверхности минералов, могут превратить их в гидрофобные. Эти и другие поверхностно-активные вещества нефти создают на минералах моно- или бимолекулярные адсорбционные слои.

Действие адсорбционного слоя нефти на смачивание не ограничивает его влияния на нефтеотдачу нефтяного пласта. Установлено, что такой слой служит основой для формирования относительно более толстого полимолекулярного, так называемого «границного слоя». Границные слои формируются не столько металлопорфириновыми соединениями, сколько асфальтенами, смолами и другими поверхностно-активными веществами.

Толщина границного слоя не постоянно по всей его толщине. На поверхности минерала располагаются молекулы наиболее поверхностно-активных компонентов нефти, затем самые высокомолекулярные и соответственно наименее растворимые асфальтены и на периферии — низкомолекулярные асфальтены и смолы. В состав границного слоя вовлекаются молекулы масел и углеводов.

* Важные органические соединения, включающие в свою молекулу атомы ванадия, часто ванадия. Они сильно окрашены.

Применение этого названия будет рассмотрено в разделе «Влияние действия масел».

При 20°C толщина граничного слоя нефтей лежит в пределах от 0,1 до 2,0 мкм. Она может отличаться не только у нефтей разных месторождений, но и варьироваться в пределах одного района в разных горизонтах и скважинах. Ее определяет состав нефти и природа породообразующего минерала.

С увеличением содержания асфальтенов до 5–7% толщина граничного слоя нефти растет, а в дальнейшем стабилизируется. Влияет также количество смол и парафина. При прочих равных условиях граничные слои нефти на поверхности известняков и слюды больше, чем на кварце и песчаниках.

Изменение температуры ниже 50–60°C мало влияет на толщину граничного слоя.

Сопротивление сдвигу граничных слоев нефти выше, чем в объеме жидкости. Вязкость возрастает в 10–15 раз, появляется предел текучести, ниже которого они вообще не смещаются. Таким образом, эти слои уменьшают эффективное сечение пор тонких каналов, через которые вытесняется нефть в дисперсных и пористых породах. Их роль возрастает с уменьшением сечения пор, и если оно меньше 4–6 мкм, то они делаются вообще непроходимыми. В конечном счете уменьшается нефтеотдача. Для ее повышения целесообразно разрушить такие слои, хотя бы их периферическую часть, путем повышения температуры или действия добавок поверхностно-активных веществ.

Процессы ассоциации молекул компонентов нефти ограничивают ее подвижность не только в пристенном слое, но и в объеме. В этом случае активную роль играют асфальтены и парафин. Высокопарафинистые нефти или нефти с высоким содержанием асфальтенов при температуре порядка 15–25 °C и ниже могут превращаться в твердообразные вещества, добыча которых возможна или после разогрева, или методами разработки твердых ископаемых. Однако даже в том случае, когда содержание этих компонентов не так велико, они способны образовывать дисперсные системы. Такие системы состоят из кристаллов парафина или частиц асфальтенов. Если их концентрация достаточна, то они образуют дисперсную структуру. Такие нефти обладают своеобразными реологическими свойствами, существенно отличающимися от истинных жидкостей.

На рис. 5, а представлена зависимость градиента скорости течения жидкостей от приложенного к ним напряжения, вызывающего это течение. Для нормальных жидкостей зависимость изображается прямой, угол наклона которой характеризует вязкость

(линия 1). Появление дисперсной структуры в нефти приводит к тому, что при малых напряжениях возникает аномалия вязкости, угол наклона зависит от напряжения, а с повышением напряжения структура разрушается и вязкость падает (угол наклона уменьшается) (рис. 5, б). В результате зависимость вязкости от напряжения принимает форму кривой. Нефти с таким типом вязкости, вытесняясь из нефтяного пласта при малых давлениях, оказывают значительное сопротивление течению, но при высоких давлениях ведут себя как нормальные жидкости.

Дисперсная структура нефти может получить столь значительное развитие, что она теряет подвижность. В этом случае для начала течения необходимо приложить давление, равное предельному напряжению сдвига. При более высоких напряжениях вязкость может быть нормальной (линия 2, рис. 5, а), но, как правило, она остается аномальной (линия 2, рис. 5, б).

Характер течения оказывает значительное влияние на условия вытеснения нефти и производительность скважины. Роль предела текучести и аномалия вязкости нефти возрастает в мелкопористом пласте. Величина эффекта прямо связана с концентрацией дисперсной фазы. Присутствие смол может вызвать ослабление прочности связи в структуре, а тем самым повысить подвижность нефти. Но наиболее эффективный способ разрушения структуры — повышение температуры. При этом такие частицы, как парафин, плавятся, уменьшая прочность сцепления частиц асфальтенов. Одновременно уменьшается ассоциация молекул углеводородов. В

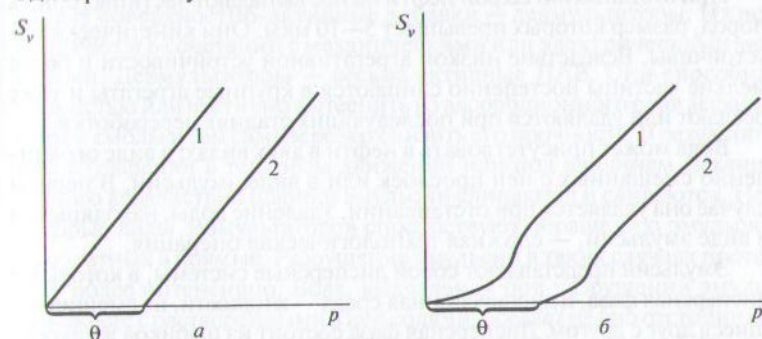


Рис. 5. Типы реологических кривых течения нефти и нефтепродуктов:

а — течение с постоянной вязкостью; б — течение с непостоянной (аномальной) вязкостью; S_v — градиент скорости течения; P — напряжение; θ — предельное напряжение сдвига

целом вязкость нефти резко падает. В этом преимущество использования водяного пара для повышения нефтеотдачи нефтяного пласта по сравнению с закачкой холодной воды.

В заключение отметим, что место коллоидной химии в вопросах добычи нефти не ограничивается рассмотренным. Она позволяет обосновать рациональный подбор и применение смазочных материалов для оборудования и некоторых способов защиты его от коррозии, усовершенствовать состав и способы применения глинистых растворов (точнее, суспензий) для бурения, тампонажных композиций, указывает на пути разработки эффективных средств огнетушения и др. Коллоидно-химические аспекты смазки и смазочных материалов будут рассмотрены ниже. Остальные проблемы лежат за пределами коллоидной химии нефти, поскольку их разработка связана с дисперсными системами в воде, а не в неполярных жидкостях.

Вопросы коллоидной химии при первичной переработке (подготовке) и транспортировании нефти

Нефть при выходе из нефтяного пласта, как правило, содержит взвешенные частицы горных пород, воду, растворенные в ней соли и газы. Эти примеси вызывают коррозию оборудования и создают затруднения при транспортировании и переработке нефти. Поэтому в процессе первичной переработки нефти стремятся возможно более полно удалить эти примеси.

При отстаивании сырой нефти на нее выпадают частицы горных пород, размер которых превышает 5—10 мкм. Они кинетически неустойчивы. Вследствие низкой агрегативной устойчивости и более мелкие частицы постепенно слипаются в крупные агрегаты и тоже оседают или удаляются при последующих стадиях переработки.

Вода может присутствовать в нефти в двух видах: в виде ограниченно смешанных с ней прослоек или в виде эмульсий. В первом случае она удаляется при отстаивании. Удаление воды, находящейся в виде эмульсии, — сложная технологическая операция.

Эмульсии представляют собой дисперсные системы, в которых и дисперсная фаза, и дисперсионная среда — жидкости, не смешивающиеся друг с другом. Дисперсная фаза состоит из шариков жидкости размером порядка 5—50 мкм. Диспергированная жидкость принимает шарообразную форму благодаря поверхностному натяжению. Шар — геометрическая форма с наименьшим из всех возможных отношений поверхности к объему. Это отношение называется удельной по-

верхностью. Чем оно меньше, тем меньше свободной поверхностной энергии приходится на единицу объема (или массы) жидкости.

Различают эмульсии нефти или других неполярных жидкостей в воде и воды в неполярных жидкостях. Первые называются прямыми, вторые — обратными эмульсиями. Тип эмульсии определяется преобладающей фазой, которая обычно выступает в качестве дисперсионной среды. Исключение составляют концентрированные эмульсии, в которых объем эмульгированной жидкости превышает объем дисперсионной среды, которая располагается между шариками эмульсии в виде тонких пленок.

Эмульсии воды в нефти относятся к типу обратных. Содержание эмульгированной воды может достигать до 50—60%.

Некоторые эмульсии — неустойчивые дисперсные системы. Поскольку образующие их жидкости не смешиваются, поверхностное натяжение на их границе обычно велико. Шарик эмульсии вначале слипаются (агрегируются), а потом и сливаются (коалесцируют). В устойчивых эмульсиях этому препятствуют поверхностно-активные вещества — стабилизаторы. В нефтяных эмульсиях их роль играют асфальтены и смолы. Они создают на поверхности шариков воды механически прочные адсорбционные слои. Такие слои получили название структурно-механического барьера. Структурно-механический барьер из асфальтенов и смол может обладать высокой прочностью. Это и определяет значительную устойчивость нефтяных эмульсий.

Для их разрушения и отделения воды предлагались механические и электрические методы. Сейчас для этой цели в эмульсии вводят поверхностно-активные добавки — деэмульгаторы. Их используют и в сочетании с механическими или электрическими методами. Деэмульгаторы — весьма активные ПАВ. Они способны полностью или частично вытеснить из адсорбционного слоя асфальтены и смолы и тем самым резко снизить его прочность. В результате при соударении в тепловом движении или под влиянием механического воздействия шарики эмульсии слипаются и сливаются. Некоторые виды деэмульгаторов способствуют обращению эмульсий из обратных в прямые. Разрушение эмульсий в таких случаях протекает более интенсивно. Вода, выделяемая при разрушении эмульсии вместе с растворенными в ней солями, оседает на дно отстойника. Процесс получил название обезвоживания и обессоливания. Содержание воды не должно превышать 0,1—0,5%, соли — 1—5 мг/л.

Подготовленная таким образом нефть транспортируется с места добычи до места переработки или потребления. Способов транспор-

тирования много. Из них наиболее широкое применение находят трубопроводный, водный (в нефтеналивных судах) и железнодорожный (в цистернах). Каждый из этих видов транспорта связан с решением отдельных коллоидно-химических проблем. При транспортировании парафинистых нефтей по трубопроводам на их стенках, а также на деталях оборудования часто откладывается парафин. Это объясняется тем, что температура стенок трубопровода может быть ниже, чем у перекачиваемого продукта, так и тем, что частицы парафина, выделившиеся из нефти вследствие высокой концентрации или колебания температуры на различных участках трубопровода, прилипают к его стенкам. Это приводит к уменьшению эффективного сечения труб и оборудования, что в свою очередь требует повышения давления насосов для поддержания необходимого расхода (объема протекающей жидкости) и может привести к снижению производительности всей системы. Используют два коллоидно-химических способа борьбы с этими отрицательными явлениями.

Первый из них основан на введении в нефть присадок (добавок), тормозящих выделение кристаллов парафина, точнее, понижающих температуру его кристаллизации. Механизм действия таких добавок и присадок, понижающих температуру застывания масел (депрессорных присадок), аналогичен. Иногда последние непосредственно используются как добавки к нефти. Подробнее о них мы расскажем позже. Способ эффективен, но при больших объемах перекачиваемой нефти он может оказаться экономически не оправданным.

Второй способ сводится к нанесению на внутреннюю сторону труб и на стенки оборудования покрытий, к которым кристаллы парафина не прилипают или прилипают настолько слабо, что уносятся потоком нефти. Это прежде всего гидрофильные покрытия, которые плохо смачиваются неполярными жидкостями. Наиболее эффективно сочетание обоих коллоидно-химических способов предотвращения залипания трубопроводов.

При транспортировании нефти в емкостях судов и железнодорожных цистернах их очистка представляет собой сложную техническую проблему. Ручной труд вытесняется использованием специальных моющих средств. Их основу составляют поверхностно-активные вещества, водные растворы которых эмульгируют и солюбилизируют (коллоидно растворяют) нефтяные остатки. В последнее время предложены средства, создающие нестабильные эмульсии. Такие эмульсии по завершении промывки быстро расслаиваются, и нефтяные остатки могут быть использованы в качестве топлива.

Методы коллоидной химии используются и при охране окружающей среды от загрязнения нефтью. Эта проблема приобретает особенно большую остроту при разливах нефти в море или реках. Распыление поверхностно-активных веществ позволяет в ряде случаев ограничить распространение нефтяного «пятна» и даже способствует его стягиванию. Здесь используются закономерности регулирования смачивания и растекания. Конечно, в случае крупных разливов нефти эффективность коллоидно-химических способов ограничена действием волн, ветра и других сил.

Вопросы коллоидной химии в переработке нефти и производстве нефтепродуктов

Переработка нефти и производство нефтепродуктов — крупная и разветвленная отрасль современной промышленности.

Разнообразные процессы нефтеперерабатывающей промышленности могут быть разделены на четыре основные группы: глубокая переработка, изменяющая химический состав компонентов нефти; разделение природных компонентов нефти, их очистка и изготовление конечного продукта. В основе этих процессов лежат химические, физические, физико-химические и коллоидно-химические явления. Примером первых может служить термическое расщепление (крекинг) или окисление молекул компонентов нефти, вторых — разгонка нефти на отдельные фракции путем нагревания; третьих — избирательное (селективное) растворение компонентов нефти или ее фракций; четвертых — образование и стабилизация эмульсий или структуры дисперсной системы.

Разделить процессы переработки нефти по их научной основе не всегда легко, особенно это касается третьей и четвертой группы. При селективном растворении иногда имеет место не только истинное, молекулярное, растворение (физико-химический процесс), но и солюбилизация (коллоидное растворение) и даже образование дисперсной системы.

По мере разделения и очистки компонентов нефти в них уменьшается содержание парафинов, асфальтенов и смол, т. е. природных коллоидообразующих веществ. Одновременно со снижением молекулярной массы углеводородов уменьшается их ассоциация. С другой стороны, во многие нефтепродукты (пластичные смазки, масла, часто топлива) вводят поверхностно-активные вещества, образующие мицеллярные растворы и суспензии. В целом значе-

ние коллоидно-химических процессов нефтепереработки возрастает для остаточных, тяжелых компонентов и в конечных стадиях производства многих нефтепродуктов.

В последнее время развиваются новые идеи в переработке нефти, основанные на учете ее молекулярно-дисперсного состояния, в сущности, на учете степени и характере ассоциации молекул ее компонентов и присутствия и свойств дисперсных частиц. Показано, что при оптимальном значении этих факторов можно повысить выход некоторых нефтепродуктов и улучшить их качество.

Коллоидно-химические явления влияют на многие процессы нефтепереработки. На них основываются четыре крупных процесса: деасфальтизация, депарафинизация, адсорбционная очистка и разделение, а также компаундирование при производстве масел и битумов.

Деасфальтизация — процесс удаления асфальто-смолистых компонентов из остаточных продуктов переработки нефти, в особенности из гудрона, с целью получения из них масел. Процесс основан на том, что асфальтены и смолы в отличие от масляных углеводородов нерастворимы в низкомолекулярных нормальных углеводородах, в частности в сжиженном пропане. Сырье процесса деасфальтизации — гудрон — представляет собой нефтяную коллоидную систему. Асфальтены с адсорбированными на них смолами лиофильны по отношению к маслу и не способны к заметной коагуляции. Разбавление гудрона сжиженным пропаном или легкими нефтяными фракциями приводит к растворению в них смолистых веществ и потере агрегативной устойчивости асфальтенов. Чем выше в асфальтенах отношение углеродных атомов к водородным, тем ниже их растворимость в дисперсионной среде и чаще происходит деасфальтизация. В осадке за счет адсорбции остается часть масляных компонентов, отбор деасфальтизата редко превышает 30%.

Значительное влияние на процесс деасфальтизации оказывает температура. Ее понижение на 3–5°C по сравнению с оптимальной (80–85°C) может изменить отбор и состав деасфальтизата. Чем меньше в сырье смолисто-асфальтеновых веществ, тем труднее, т. е. менее четко, проходит деасфальтизация.

Второй процесс — депарафинизация. Процесс предназначен для получения низкозастывающих масел за счет выделения твердых парафиновых углеводородов из нефтяного сырья. Он основан на различной растворимости твердых и жидких углеводородов в специально подобранных жидкостях, представляющих собой смесь

растворителей и осадителей. Широкое распространение получили смеси толуола и метилэтилкетона.

При нормальной температуре сырье полностью растворяется в растворителе. По мере охлаждения раствора возрастает различие в растворимости компонентов. При температуре депарафинизации (обычно минус 20 — минус 30 °C) основная масса парафина кристаллизуется и отфильтровывается (или удаляется другим способом). Из раствора масляных углеводородов отгоняется растворитель. Температура застывания масла определяется температурой депарафинизации. Эффективность процесса депарафинизации зависит также от природы сырья и растворителя. Он происходит тем легче, чем выше молекулярная масса парафиновых углеводородов. Смолы, содержащиеся в сырье, адсорбируются на поверхности зародышей кристаллов парафинов и препятствуют их развитию. Для уменьшения отрицательного влияния высокой вязкости сырья его в большей степени разбавляют растворителем.

При выборе режима депарафинизации учитывают, с одной стороны, глубину отбора масла и его температуру застывания, для чего необходимы оптимальное количество растворителя и соотношение компонентов, его составляющих, а с другой — производительность установки депарафинизации, которая зависит от скорости охлаждения и скорости фильтрования раствора сырья. Существенным также является содержание масла в отделяемом парафине. Для ускорения процесса и более полного удаления масла из парафина используются различные коллоидно-химические приемы: обработка ультразвуком, обеспечивающая ускорение коагуляции; добавление ПАВ или полимерных присадок, регулирующих размеры и форму кристаллов парафинов; воздействие электрических полей и др. Чем выше скорость охлаждения раствора сырья, тем мельче кристаллы парафина и меньше скорость фильтрования суспензии.

Присутствие соответствующих поверхностно-активных и полимерных присадок увеличивает размер кристаллов парафинов и тем самым уменьшает плотность осадка, что, в свою очередь, повышает скорость фильтрования и уменьшает содержание масла в парафине. Были высказаны различные соображения о механизме действия этих присадок. Согласно одному из них эти вещества выступают как коагулянты, вызывающие слипание кристаллов парафина. Согласно другому объяснению поверхностно-активные добавки связываются со смолами и тем самым облегчают рост кристаллов парафина.

Наряду с обычной депарафинизацией существует и глубокая депарафинизация, рассчитанная на получение масла с температурой застывания ниже минус 45°C и проводимая при температуре минус 50–60°C и большом разбавлении сырья растворителем.

При очистке и разделении нефтяного сырья широкое распространение получили методы адсорбции. Они основаны на различной способности отдельных компонентов нефти поглощаться адсорбентами. В целом, чем полярнее эти компоненты и чем выше их молекулярная масса, тем легче они адсорбируются. Сильнее всех адсорбируются кислород, серо- и азотсодержащие соединения. Производные ароматических углеводородов адсорбируются легче, чем *n*-парафиновые углеводороды. Иначе говоря, адсорбционная способность — функция поверхностной активности вещества на границе неполярная жидкость — адсорбент.

В качестве адсорбентов используются алюмосиликаты с большой удельной поверхностью, например бентонит. Поскольку адсорбенты обычно содержат воду и другие поглощенные вещества, их предварительно подвергают физической или химической обработке (активации). Физическая активация проводится нагреванием, химическая — обработкой слабыми растворами кислот. Эффективность адсорбционных процессов зависит от гранулометрического состава адсорбента (распределения по размерам), пористости и чистоты адсорбента, т. е. от всех тех факторов, которые определяют их активную удельную поверхность.

Компаундирование — смешение фракций масел и других жидких нефтепродуктов друг с другом и присадками производится для получения заданной вязкости и улучшения эксплуатационных свойств продуктов. При невысокой температуре вязкость масел зависит главным образом от ассоциации их молекул. Межмолекулярные взаимодействия определяют также зависимость вязкости от температуры. Она приобретает особенно существенное значение при низкой температуре, близкой к застыванию.

Межмолекулярные взаимодействия углеводородов обусловлены их молекулярной массой, составом и структурой молекул. Учет этих факторов позволяет улучшить вязкостно-температурные и низкотемпературные свойства компаундированных масел. Показано, что если смешивать крайние по вязкости фракции масла таким образом, чтобы получить вязкость исходного масла, то температура застывания и вязкость при низкой температуре компаундированных масел будут ниже, чем у исходного. Это объясняется тем, что

разные по величине и структуре молекулы углеводородов ассоциируют слабее, чем однородные.

Дисперсные нефтепродукты

Значительная часть выпускаемых нефтепродуктов представляет собой дисперсные системы (табл. 1). Иногда они возникают самопроизвольно вследствие ограниченной растворимости некоторых компонентов. Так, в остаточных продуктах, например мазутах, часть смол, большая часть асфальтенов, карбены и карбоиды находятся в дисперсном состоянии, хотя для этого не применяются никакие технологические приемы. Существуют дисперсные нефтепродукты, образующиеся как побочные продукты производства. Но очень часто цель производства — создание дисперсных систем, например пластичных смазок. Существенные коллоидно-химические вопросы возникают при изготовлении нефтяных масел и жидких топлив с присадками, битумов, нефтяного кокса, а также смазочно-охлаждающих жидкостей. Качество твердых и порошкообразных нефтепродуктов также регулируется методами коллоидной химии, но эти вопросы мы рассматривать не будем ввиду их специфичности.

Дисперсную фазу нефтепродуктов образуют твердые углеводороды, поверхностно-активные вещества, вода, порошкообразные добавки, а также продукты окисления и конденсации углеводородов.

С точки зрения коллоидной химии общее в производстве дисперсных нефтепродуктов заключается в создании дисперсной системы, обеспечении ее стабильности против расслаивания, в создании дисперсной структуры (если это необходимо) и обеспечении ее стабильности, придании нефтепродукту оптимальных поверхностных или объемных (прежде всего реологических) свойств.

Получение дисперсной системы производится или введением в жидкую среду тонко раздробленных веществ или диспергированием их в жидкости, например воздействием ультразвука. Но значительно более распространен конденсационный метод, основанный на том, что при охлаждении истинного раствора молекулы растворенных веществ конденсируются в коллоидные частицы. Состав дисперсионной среды, присутствие поверхностно-активных веществ и кинетика охлаждения — основные способы регулирования дисперсности частиц дисперсной фазы, а тем самым, свойств системы в целом.

Дисперсные нефтепродукты

Таблица 1

Нефтепродукт	Коллоидно-химическая характеристика			
	Состояние, реологические свойства	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Регулируемые коллоидно-химические свойства
Топлива с присадками (ПАВ)	Подвижная жидкость	ПАВ	Бензин, дизельное топливо и т. п.	Подвижность, устойчивость
Водно- или спирто-бензиновая смесь	Эмульсия, подвижная жидкость и ПАВ	Вода или спирт	Бензин	Дисперсность, устойчивость
Мазут	Высоковязкая суспензия	Углеродистые частицы и ВПАВ	Остаточное масло	Дисперсность, устойчивость
Углемазутная смесь	Высоковязкая суспензия	Угlistые частицы и ВПАВ	Остаточное масло	Подвижность, устойчивость
Масла с присадками (ПАВ)	Мицеллярные или молекулярные растворы, вязкая жидкость	ПАВ	Масло	Ассоциация молекул ПАВ и поверхностные свойства
Пластинные смазки	Упруговязкие тела	Мыло, парафин, неорганические загустители	Масло	Реологические и поверхностные свойства, устойчивость

Смазочно-охлаждающие жидкости	Эмульсии, вязкие жидкости	Вода и ПАВ	Масло	Дисперсность, устойчивость, поверхностные свойства
Суспензии порошкообразных твердых смазок	Суспензии, вязкие жидкости	Частицы твердой смазки	Масло	Дисперсность, устойчивость, поверхностные свойства
Эпилам	Мицеллярный раствор, подвижная жидкость	ПАВ	Низкомолекулярные углеводороды	Поверхностные свойства
Петролатум	Высоковязкие маэобразные суспензии	Церезин	Масло	Реологические свойства, адгезия
Битум	От высоковязкой жидкости до твердообразного тела	Карбены, карбоиды, ПАВ	Остаточное масло	Реологические свойства, адгезия
Парафин, церезин	Твердообразные поликристаллические тела	—	—	Дисперсность, пластичность
Сажа	Порошкообразное тело	—	—	Дисперсность
Кокс	Пористое тело	—	—	Пористость, прочность

Низкое межфазное поверхностное натяжение на границе металл или кристалл парафина и жидкий нефтепродукт обеспечивают агрегативную устойчивость такой системы. Эмульсии воды в масле или топливе стабилизированы пленками поверхностно-активных веществ. Такие вещества необходимы также для стабилизации порошкообразных добавок. Кинетическая устойчивость зависит от размера частиц. В процессе депарафинизации осаждение кристаллов из взвеси происходит только после того, как они достигнут большой величины. Кинетическая устойчивость дисперсных нефтепродуктов значительна вследствие малой разности плотностей частиц и среды, а часто также из-за высокой вязкости.

Дисперсная структура возникает, когда концентрация дисперсной фазы велика — выше критической концентрации структурообразования. Прочность структуры регулируется составом дисперсионной среды и поверхностно-активными веществами.

При старении нефтепродуктов устойчивость дисперсных систем может изменяться за счет химических превращений как дисперсной фазы, так и особенно дисперсионной среды. Наиболее распространенные превращения — окисление и гидролиз. Повышение химической стабильности и защита от проникновения воды — существенные способы увеличения коллоидной стабильности таких продуктов. В случае сложных дисперсных систем, например содержащих несколько поверхностно-активных присадок, взаимодействие этих веществ также может привести к нарушению устойчивости системы. При подборе комплекса («пакета») присадок это обстоятельство должно учитываться.

В заключение отметим, что существует группа нефтепродуктов, предназначенная для регулирования поверхностных свойств металлов и многих других твердых материалов. Такие продукты нередко представляют собой дисперсные системы, но это не обязательно, поскольку их функции не связаны с таким состоянием. К ним относятся составы, предотвращающие обледенение самолетов (на их поверхности не конденсируются капли влаги), эпиламы — растворы поверхностно-активных веществ в летучих растворителях, применяемые для гидрофобизации металлов, и «профилактические средства» — остаточные нефтепродукты, применяемые для предотвращения смерзания сыпучих материалов, например угля, и примерзания их к стенкам вагонов (ниогрин, северин и др.). Действие последних основано на регулировании смачивания и их смазочном действии.

Мазуты, углемазутные суспензии, битумы

При атмосферном давлении часть нефти не перегоняется без глубоких превращений. Остаточный продукт — мазут — состоит из тяжелых углеводородов и обогащен по сравнению с исходной нефтью смолами, асфальтенами, карбенами и карбоидами. Эти вещества отличаются от углеводородов, составляющих основу нефти и нефтепродуктов, более высокими молекулярной массой, соотношением атомов углерода и водорода в молекуле, присутствием в них атомов кислорода, а иногда также серы и азота. Они нерастворимы или ограниченно растворимы в парафиновых углеводородах и более растворимы в ароматических. Растворимость падает в ряду смолы — асфальтены — карбены — карбоиды. Карбены и особенно карбоиды практически нерастворимы и существуют в виде дисперсных углистых частиц. Растворимость смол и асфальтенов в нефтяных маслах связана со строением их молекул и возрастает с уменьшением молекулярной массы.

Мазут используется как топливо или компонент битумов. Из него путем дальнейшей перегонки при пониженном давлении получают масло. Сжигание мазута, в котором содержатся масла и другие ценные компоненты нефти, нерационально, однако оно продолжается по ряду технико-экономических соображений. Более целесообразно использование в качестве топлива углемазутных суспензий — взвесей порошкообразного угля в мазуте. При разгонке мазута под вакуумом получают масла и в остатке гудрон — продукт с еще более высоким содержанием смол и асфальтенов, к тому же с более высокой молекулярной массой.

При применении мазута в качестве топлива основную роль играет его теплотворная способность. Вязкость и поверхностное натяжение относятся к числу свойств, косвенно влияющих на полноту использования основного качества мазута. Вязкость создает сопротивление при прокачивании по топливопроводам, а поверхностное натяжение влияет на размер капель мазута при распылении его форсунками топки.

Вязкость мазута высока. Она определяется двумя факторами — вязкостью раствора смол и асфальтенов в масле и ассоциацией последних.

Как следует из рис. 6, критическая концентрация ассоциации снижается и энергия взаимодействия возрастает по мере увеличения содержания кислорода в молекуле. Иначе говоря, по мере уменьшения

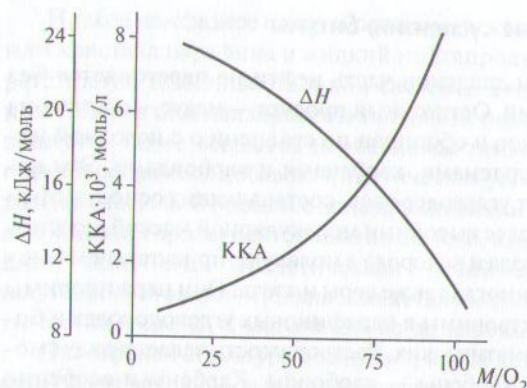


Рис. 6. Зависимость критической концентрации ассоциации (ККА) и энтальпии (ΔH) этого процесса от отношения молекулярной массы вещества к массе кислорода, содержащегося в нем

отношения молекулярной массы (M), приходящейся на одну молекулу кислорода (O_2), — отношения M/O_2 . С точки зрения коллоидной химии этот показатель свойств компонентов остаточных продуктов нефти имеет такое же значение, как показатель C/H , характеризующий

отношение атомов углерода к атомам водорода. Увеличение последнего показателя приводит к снижению растворимости веществ в нефти.

Чем интенсивнее распыляется мазут топочной форсункой, чем меньше его капли, тем быстрее и полнее он будет сгорать. Распыление зависит от конструкции форсунки, скорости выбрасывания струи топлива и поверхностного натяжения мазута. Поверхностное натяжение мазута невысокое и колеблется в зависимости от его состава и температуры. Капли мазута на воздухе невелики (порядка 50–100 мкм) и уменьшаются при нагревании.

В качестве топлива используют также углемазутные суспензии. Их изготавливают перемешиванием мазута с порошкообразным углем. Существенный фактор применения таких суспензий — их устойчивость. Кинетическая устойчивость обеспечивается дроблением угля. Иногда приходится прибегать к предварительному отстаиванию суспензии. Все же кинетическая устойчивость таких суспензий невысока, поскольку невыгодно вовлекать в их изготовление только высокодисперсные частицы. Некоторые топочные устройства, применяющие углемазутные суспензии, снабжены специальными смесителями. Агрегативная устойчивость обеспечивается адсорбцией смол, которые играют роль стабилизаторов. Было предложено введение более эффективных стабилизаторов, но это предложение нашло ограниченное применение, возможно, по экономическим причинам, возможно, и потому, что при низкой ки-

нетической устойчивости агрегативная устойчивость не имеет существенного практического значения.

Битумы — большая группа нефтепродуктов, играющая важную роль в народном хозяйстве, главным образом жилищном и дорожном строительстве, в качестве органического вяжущего и гидроизолирующего материала. Битум встречается в природе, но большая его часть получается промышленным путем; окислением мазута и гудрона. Выпускается несколько марок битума — от высоковязких жидкостей до твердых хрупких тел. Соответственно увеличивается температура плавления битума.

Ценятся адгезионные, реологические и гидрофобные свойства битума. Первые необходимы для того, чтобы при изготовлении битумных материалов, главным образом асфальта, битум хорошо прилипал к наполнителю (щебню), а также для того, чтобы при использовании его в качестве гидроизоляционного материала он прилипал бы к металлам (например, трубам) и материалам кровли зданий (рубероид). Высокая адгезия битума — результат оптимального сочетания двух свойств: смачивания битумом материалов, с которыми он взаимодействует, и высокой вязкости и эластичности. Такое сочетание свойств в технике носит название липкости.

Битумы обладают высокой вязкостью, а большинство сортов — пределом текучести, т. е. они начинают деформироваться и течь только после того, как к ним приложено некоторое напряжение. Заметим, что у отдельных марок битума этот предел сильно зависит от продолжительности действия нагрузки и скорости ее приложения. Существенно, что все реологические свойства битума сильно зависят от температуры. Это позволяет подогретый битум легко наносить на предметы различной, в том числе сложной, формы.

Конкретные значения предела прочности, вязкости, эластичности и других реологических свойств битумов регулируются подбором сырья, технологией производства (глубиной окисления), а в последнее время также полимерными и поверхностно-активными добавками. Битумы относятся к числу относительно стабильных нефтепродуктов, однако во времени и они подвергаются химическим превращениям, в частности окислению, что отражается на их реологических свойствах.

Примечательные реологические свойства битума объясняются тем, что он представляет собой дисперсную систему, хотя во многих отношениях и своеобразную. Ее основу составляют частицы, по своему строению сходные с многокомпонентной мицеллой. Структура частицы в полной мере не изучена; возможно, что у би-

тумов различных марок она не вполне одинакова. Ядро частицы состоит из относительно высокомолекулярных и потому наиболее труднорастворимых асфальтенов, а также карбенов и карбоидов. Во многих случаях оно имеет кристаллическое строение. Вокруг ядра располагаются адсорбированные низкомолекулярные асфальтены, а вокруг последних — смолы, причем на периферии находятся наиболее растворимые вещества этого типа. Молекулы смол связаны между собой за счет полярных (обычно кислородсодержащих) групп.

Таким образом, мицеллы битума, в отличие от мицелл типичных поверхностно-активных и коллоидных частиц, не имеют резко выраженной поверхности раздела с дисперсионной средой. В этом отношении они напоминают молекулы высокомолекулярных веществ; с последними их роднит и то, что при течении периферический слой частицы может деформироваться. Вязкое масло (точнее, раствор различных низкомолекулярных продуктов превращения углеводородов, а также парафина в масле) образует дисперсионную среду битума. Концентрация частиц велика, и битум относится к концентрированным дисперсным системам. Стабилизаторами дисперсной системы служат смолы. Они не препятствуют образованию структуры системы, но снижают силу связи между частицами. Деформируемость периферического слоя частиц и слабые связи между ними объясняют эластичность и его способность растягиваться.

С точки зрения коллоидной химии управление свойствами битума должно основываться на рациональном построении его структуры — составе и структуре частиц, их концентрации, величине сил, действующих между частицами, и их расположении в структуре. В этом направлении и развивается коллоидная химия битума.

Межмолекулярные взаимодействия и свойства нефтяных масел

Нефтяные (минеральные) масла состоят в основном из углеводородов с молекулярной массой порядка 400–550. В небольших количествах они включают производные углеводородов, смолы, низкомолекулярные продукты окисления углеводородов и т. п. Производятся масла, состоящие почти целиком из нафтеновых и парафиновых углеводородов или из ароматических углеводородов. Но большинство технических масел содержит в разных соотношениях все три группы углеводородов.

В состав масел входят сложные молекулы углеводородов, сочетающие несколько нафтеновых или ароматических колец с алкильными радикалами.

Вязкость масел — одно из главных физических и эксплуатационных свойств, лежащих в основе их подбора и применения. Если сравнивать вязкость жидкостей при одинаковых условиях, например при течении в трубе постоянного сечения, то вязкость характеризует силу, которую необходимо приложить к жидкости для поддержания заданной скорости течения, иначе говоря, сопротивление течению с заданной скоростью.

Вязкость жидкостей определяется объемом, строением молекул и их взаимодействием. У низших углеводородов, например, гексана, декана, циклогексана и т. п., преобладающее значение имеют первые два фактора. По этой причине у таких углеводородов в пределах одного гомологического ряда существует простая линейная зависимость вязкости от молекулярной массы. У масляных углеводородов и соответственно нефтяных масел, например, преобладает третий фактор, а при температуре ниже 50–100°C он становится наиболее существенным.

Вязкость масел сильно зависит от температуры. Во многих областях применения важно, чтобы она возможно меньше изменялась в широком интервале температуры, поэтому величина, характеризующая эту зависимость, например так называемый индекс вязкости, служит показателем качества масел.

Однако даже у лучших нефтяных масел благодаря межмолекулярному взаимодействию вязкость быстро возрастает со снижением температуры, особенно ниже 20°C. При температуре выше 200–250°C зависимость вязкости масел от температуры становится такой же, как у низкомолекулярных углеводородов. Последняя выражается линейной зависимостью логарифма вязкости от температуры. Это позволяет экстраполировать такую зависимость на более низкие температуры (см. пунктирные линии на рис. 7) и таким образом оценивать величину вязкости, не зависящую от межмолекулярного взаимодействия. Действительные значения вязкости (см. сплошные линии на рис. 7) намного выше. Из полученных данных можно оценить вклад молекулярной и ассоциативной составляющих (ассоциация за счет молекулярных связей). Последняя имеет превалирующее значение при очень высокой температуре.

Ассоциация молекул масла еще не означает, что они образуют дисперсные системы. Ассоциаты равномерно распределяются в жидко-

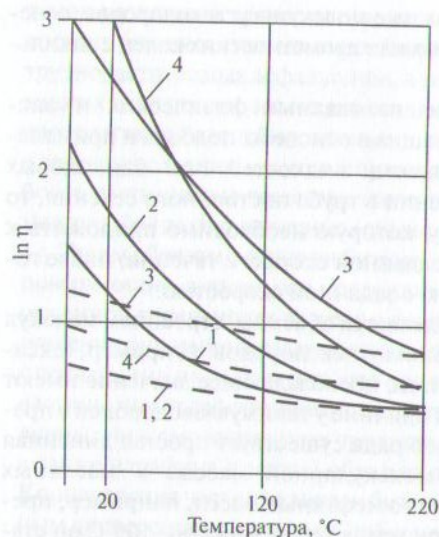


Рис. 7. Зависимость вязкости масел и их составляющих от температуры: сплошные линии — экспериментальные значения, пунктирные — вычисленные при предположении, что молекулы масел не ассоциированы. 1 — *n*-пентадецилбензол; 2 — 7,12-диметил-9,10-ди-*n*-гексилоктадекан; 3 — масло АСВ-5; 4 — масло МС-20

ее зависимость от температуры. Как отмечалось ранее, при течении имеет значение не только сила связи молекул, но и особенности их строения. Ароматические и нафтеновые углеводороды с длинными разветвленными алкильными радикалами имеют более высокую вязкость, чем аналогичные, но более простые по строению молекулы.

С понижением температуры уменьшается подвижность молекул в цикле (понижается энергия теплового движения) и подвижность их звеньев. Соответственно усиливается ассоциация и упрочняются связи между молекулами. Постепенно вязкость становится настолько большой, что масло теряет подвижность. Такой вид потери подвижности называется загустеванием. Оно подобно стеклованию.

Известен и другой вид ассоциации компонентов молекул масел, характерный для парафиновых углеводородов. Некоторые мо-

сти, и, главное, между ними и «свободными» молекулами нет поверхности раздела. И все же в той системе возникает так называемая надмолекулярная структура. Ее свойства в некоторых отношениях аналогичны свойствам дисперсных систем (например, они могут застывать).

Склонность к ассоциации у различных классов углеводородов неодинакова. Между всеми действуют Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения, но вследствие ненасыщенности бензольного цикла у ароматических углеводородов появляются дополнительные силы связи, которые обуславливают относительно более высокую вязкость и большую

лекулы связываются друг с другом, взаимно ориентируются и укладываются в определенный порядок, например параллельно друг другу, подобно спичкам в коробке. Если взаимная ориентация молекул ограничивается одной или двумя плоскостями, то такие ассоциаты называются жидкими кристаллами (рис. 8). Жидкие кристаллы могут быть зародышами трехмерных кристаллов.

Жидкие и трехмерные кристаллы отличаются по своим свойствам от окружающей жидкости даже в том случае, если у них химический состав одинаков. Кристаллы обладают поверхностью раздела с окружающей средой. Ассоциация, при которой молекулы располагаются упорядоченно, приводит к образованию дисперсной системы.

При понижении температуры в такой системе увеличивается концентрация дисперсной фазы, развивается взаимодействие между ее частицами и начинает формироваться дисперсная структура. Вначале система сохраняет текучесть, но ее вязкость зависит от связей между частицами. При течении связи между частицами рвутся и вязкость падает. Очевидно, что такие жидкости не подчиняются уравнению Ньютона, предполагающему постоянство вязкости во всем диапазоне градиентов скорости. Вязкость, зависящая от скорости течения, называется аномальной.

Дальнейшее охлаждение приводит к развитию структуры, и в конечном итоге масло теряет подвижность. Для того чтобы возни-

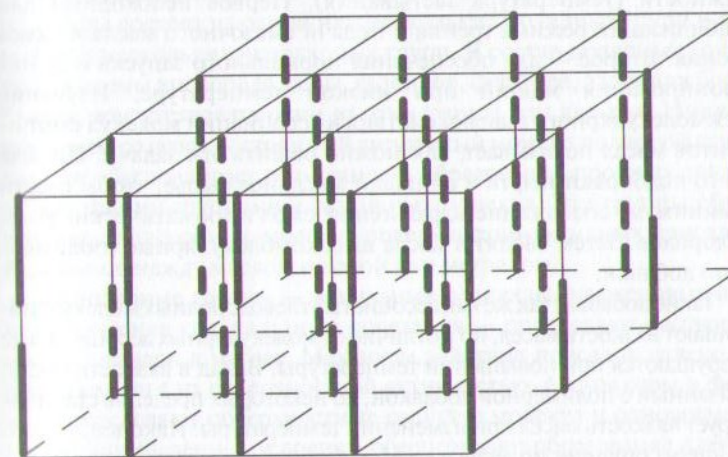


Рис. 8. Схема строения жидкого кристалла парафина

кало течение, необходимо приложить напряжение, равное предельному напряжению сдвига, разрушающее структуру, правильное, частично разрушающее ее. Такой вид потери подвижности масел, связанный с кристаллизацией и структурообразованием, называется застудневанием.

Свойства застудневшего и загустевшего масел различны. В частности, обеспечить нормальную подачу смазочного масла при запуске двигателя на холоде в первом случае труднее, чем во втором.

Даже самые чистые масла, белые, содержат, наряду с основными углеводородами, примеси: кислород или серосодержащие соединения и другие поверхностно-активные природные или технологические примеси. Если их концентрация достаточно велика, то они могут формировать мицеллы и другие виды дисперсной фазы. Поскольку свойства таких смесей регулируются с трудом, при очистке масел стремятся освободиться от таких компонентов. Но они возникают при хранении и особенно при эксплуатации. В маслах, работающих в двигателях, дисперсная фаза состоит как из продуктов окисления, так и из продуктов износа, частиц пыли. Эффективное удаление примесей из работающего масла позволяет увеличить срок его службы и лежит в основе оптимальной регенерации масел.

Среди многочисленных технических требований к нефтяным маслам к числу основных относится возможно меньшая зависимость вязкости от температуры и низкая температура потери подвижности (температура застывания). Первое необходимо для стабилизации режима трения и подачи смазочного масла к узлам трения. Второе — для обеспечения нормального запуска и функционирования машин при низкой температуре. Изучение межмолекулярного взаимодействия и ассоциации молекул компонентов масел показывает, как можно решить эти задачи. Прежде всего подбирают нефти и очищают масляное сырье, чтобы свести к минимуму содержание асфальтенов, смол и ароматических углеводородов. Затем вводят в масла высокомолекулярные (полимерные) добавки.

Такие добавки, так же как ассоциаты углеводородных молекул, повышают вязкость масел, но в отличие от молекулярных ассоциатов не разрушаются при повышении температуры. Вклад в вязкость масла, связанный с полимерной добавкой, до некоторых пределов стабилизирует вязкость масел при изменении температуры. Наконец, торможение ассоциации молекул и кристаллизации твердых углеводородов повышает подвижность масла при низкой температуре.

Присадки к маслам и механизм их действия

Почти все современные авиационные, автомобильные и приборные смазочные масла, а также многие промышленные и другие масла, как нефтяные, так и синтетические, содержат присадки, улучшающие их эксплуатационные свойства. Присадки повышают стабильность масла против окисления, увеличивают их вязкость и уменьшают зависимость вязкости от температуры; понижают температуру застывания (потери текучести), повышают смазочную способность (снижают трение и износ, предотвращают схватывание и задиры), защищают металлы от коррозии, препятствуют отложению нагаров на деталях двигателей внутреннего сгорания, препятствуют эмульгированию воды в маслах и вспениванию последних. Их введение в моторные масла улучшает работу двигателя и повышает срок службы масел. Если без присадок масла меняют через 3–4 тыс. км пробега автомобиля, то при оптимальном подборе присадок этот срок может быть увеличен до 20–25 тыс. км. Присадки вводят в масла от долей процента до нескольких, а иногда до 20–30%. Такое большое количество можно рассматривать, скорее, как компонент масел, чем присадку.

В зависимости от состава и концентрации присадки в маслах могут образоваться истинные (молекулярные) или коллоидные растворы, а также взвеси частиц низкой степени дисперсности (суспензии).

Большинство присадок — поверхностно-активные вещества. Их молекулы состоят из одной или нескольких полярных групп и одной или нескольких неполярных групп. В состав полярных групп входят атомы кислорода, серы, галоидов, фосфора, азота или бора. Может присутствовать один из этих атомов или два-три. Именно эти атомы создают постоянный дипольный момент полярной группы, что обуславливает возможность образования прочных связей между такими группами у различных молекул. Эти группы обуславливают адсорбцию молекул поверхностно-активных присадок на границе между маслом и водой или металлом.

Неполярные группы — алкильные радикалы, нафтеновые или ароматические кольца или их сочетания — определяют растворимость присадок в маслах. Механизм действия присадок далеко не всегда связан с их поверхностной активностью. Атомы серы и фосфора определяют поверхностные свойства молекул и одновременно, при определенных условиях, обеспечивают образование пленок серо- или фосфорсодержащих соединений на поверхности металла.

Подобные атомы и их соединения могут участвовать и в других химических реакциях. Тем не менее специфическое строение молекул поверхностно-активных присадок всегда отражается на их свойствах.

Разработано очень много разнообразных присадок к нефтяным маслам. Уже упоминавшиеся выше поверхностно-активные вещества — жирные кислоты и мыла — используются в качестве антифрикционных присадок. Неполлярная группа этих веществ — алкильный радикал, полярная — группа COOH и COOMe (Me — металл), соответственно. Другими примерами присадок могут служить фенилстеарат кальция и фенил- β -нафтиламин. Первая применяется в качестве моющей присадки, вторая — антиокислительной.

Подавляющее большинство присадок — не индивидуальные вещества, а технические продукты, в которых содержится основной активный компонент, примеси и масло или другой разбавитель. В таком виде под различными условными обозначениями и индексами выпускаются и применяются хлорированные алкилпроизводные циклических углеводородов, производные мочевины, сульфонаты, сукцинимиды, эфиры фосфорной кислоты и другие. Заметим, что примеси и разбавители в таких технических присадках могут быть как балластом, так и веществами, понижающими или повышающими активность основного компонента. Причины этого будут рассмотрены ниже.

В табл. 2 представлены основные группы присадок, классифицированные по функциональному признаку, физико-химическим основам механизма их действия. Конкретный механизм действия присадок базируется на трех видах явлений: физических, химических и коллоидно-химических. Последние, в свою очередь, делятся на поверхностные и объемные. Механизм действия присадок может обуславливаться одним из этих видов или их сочетанием.

Загущающие присадки представляют собой полимеры. Крупные молекулы такого вещества тормозят течение масла, причем их действие возрастает с увеличением концентрации и молекулярной массы растворенного вещества. Действие полимерной присадки аналогично ассоциации молекул масла, с тем существенным отличием, что оно меньше зависит от температуры. По этой причине загущающие присадки улучшают вязкостно-температурные свойства масел.

Коллоидно-химический механизм определяет действие депрессорных, антифрикционных, детергентных, деэмульгирующих, антипенных и частично антикоррозионных присадок и ингибиторов коррозии. Действие присадок этих групп основано на адсорбции

поверхностно-активных веществ. Адсорбционные слои присадок уменьшают контактное взаимодействие сопряженных деталей при трении (антифрикционные присадки), уменьшают адгезию нагаров к металлам и предотвращают слипание частиц нагаров в маслах, способствуют диспергированию нагаров (моющие присадки), влияют на электрохимические свойства поверхности металлов и вытесняют молекулы коррозионно-активных веществ (антикоррозионные присадки). Адсорбция молекул присадок может также привести к разрушению защитных слоев на каплях эмульсий и пузырьках пены (деэмульгаторы и антипенные присадки).

Для того чтобы молекулы присадок могли разрушить адсорбционный слой природных или технологических поверхностно-активных веществ и конкурировать с ними на поверхности раздела масла с водой или металлом, необходимо, чтобы их поверхностная активность была выше. В случае защиты от коррозии существенное значение может иметь адсорбция, которая должна быть больше, чем у коррозионно-агрессивных веществ. Возможно также разрушение адсорбционных слоев и вытеснение молекул стабилизаторов.

Обычные свойства растворов поверхностно-активных присадок определяются их составом, концентрацией и температурой. В зависимости от этих факторов молекулы присадок находятся в различном состоянии. Состояние молекул присадок частично определяет действие депрессорных присадок, поскольку от него зависит задержка роста кристаллов парафина и их взаимодействие друг с другом. Объемные свойства растворов присадок ответственны также за элементы действия моющих присадок. Образование в растворе мицелл создает условия для так называемого коллоидного растворения нерастворимых в маслах веществ. Молекулы этих веществ включаются в гидрофильное ядро мицеллы и сохраняются в растворе. Процесс этот носит название *солюбилизация*. Моющее действие присадок повышается вследствие солюбилизации части продуктов окисления масел. К тому же мицеллы и другие ассоциаты молекул поверхностно-активных присадок играют роль при стабилизации взвеси частиц нагаров в маслах.

Заметим в связи с этим, что действие моющих (детергентных) присадок носит комплексный характер и складывается из снижения адгезии нагаров к деталям, отмывания их от поверхности, стабилизации нагаров в маслах солюбилизацией компонентов нагаров. У отдельных присадок преобладает один из этих механизмов.

Существенно, что объемные свойства растворов отражаются на действии всех поверхностно-активных присадок, а не только тех,

Присадки к маслам и механизм их действия

Таблица 2

Присадки			Действие	
Функциональное назначение	Наименование	Эксплуатационный эффект	Физико-химические основы	Тип механизма
Повышающие стабильность против окисления	Антиокислители или ингибиторы окисления	Увеличение срока хранения и эксплуатации, увеличение температурного диапазона применения	Торможение реакции окисления, обрыв цепей реакции	Химический
Повышающие смазочную способность	Три подгруппы: антифрикционные	Снижение и стабилизация трения	Создание адсорбционных и граничных слоев. Адсорбционное пластифицирование металлов	Коллоидно-химический
	противозносные	Снижение износа	То же. Создание защитных пленок. Химическое пластифицирование	Коллоидно-химический и химический
	противозадирующие	Предотвращение схватывания	Создание защитных пленок	Химический

Загущающие	Вязкостные	Повышение вязкости масел и уменьшение ее зависимости от температуры	Торможение течения	Физический
Защищающие от коррозии	Две подгруппы: антикоррозионные ингибиторы коррозии	Защита металлов от химической и атмосферной коррозии	Электрохимическая защита, экранирование поверхности металла, связывание корродирующих веществ	Коллоидно-химический и химический
Предотвращающие отложение нагара на деталях двигателей	Моющие или detergentные	Очистка деталей от нагаров, предотвращение их отложения	Снижение прилипания нагаров к металлам, отмывание их, стабилизация взвеси нагаров в маслах	Коллоидно-химический
Разрушающие эмульсии	Деэмульгаторы	Предотвращение образования и разрушение эмульсий воды в масле	Разрушение защитных слоев, препятствующих слипанию и слиянию капель воды	Коллоидно-химический
Препятствующие образованию пены	Антипенные	Препятствующие образованию и разрушению пены в маслах	Разрушение защитных пленок пузырьков пены	Коллоидно-химический

действие которых основано на коллоидно-химических явлениях. В маслах и других неполярных растворителях молекулы поверхностно-активных веществ могут создавать разнообразные по строению и количеству участвующих молекул ассоциаты (рис. 9). Их состав определяется природой молекул поверхностно-активных веществ, концентрацией и температурой.

Ассоциаты строятся за счет связей между полярными группами. Связи обладают различной прочностью. Она растет в ряду групп $-\text{CON} < -\text{NH}_2 < -\text{COOMe} < -\text{COOH}$. Соответственно снижается концентрация раствора, при которой возникает ассоциат, повышается энергия его образования и температура «плавления» (деассоциации). Однако общие закономерности ассоциации в неполярных жидкостях у всех поверхностно-активных веществ, в том числе присадок, одинаковы.

При бесконечном разбавлении в растворе могут существовать отдельные молекулы этих веществ. При низких концентрациях порядка 0,001 моль/л молекулы начинают соединяться друг с другом. Прежде всего возникают димеры, иногда — три- или тетрамеры. При дальнейшем увеличении концентрации формируются мицеллы, т. е. образуется дисперсная фаза.

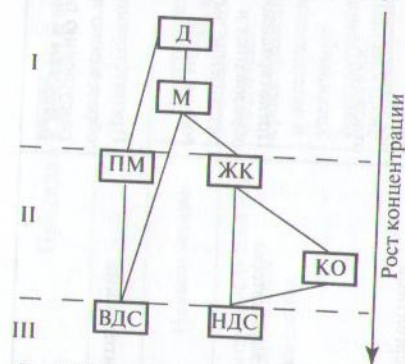


Рис. 9. Схема ассоциации ПАВ в маслах:

Д — димер; М — мицелла; ПМ — полимероподобная мицелла; ЖК — жидкий кристалл; КО — кристалл (объемный); ВДС — высокодисперсная система; НДС — низкодисперсная система. I — молекулярные взаимодействия; II — формирование коллоидных частиц; III — взаимодействие коллоидных частиц

С ростом концентрации раствора мицеллы вначале имеют форму глобул (сфероилов) (см. рис. 1), затем палочек (эллипсоидов) и, наконец, пластинок (форма «сэндвичей»). Последняя уже близка к жидким кристаллам (см. рис. 8), которые, в свою очередь, при увеличении концентрации раствора переходят в трехмерный кристалл.

По разным причинам такая схема не всегда реализуется. Когда неполярная группа очень велика (например, у высокомолекулярных соединений) или имеет сложную разветвленную структуру, то возникают геометрические препятствия образованию

мицелл и ассоциация ограничивается димерами. При ассоциации таких молекул, как нафтенат алюминия или кобальта, молекулы связываются ненасыщенными связями металлов. Это создает очень крупные ассоциаты, одновременно обладающие свойствами мицелл и молекул полимеров — полимероподобные мицеллы.

С дальнейшим повышением концентрации кристаллы и другие виды ассоциатов взаимодействуют друг с другом, образуя структуру системы. В случае дисперсных систем частицы соединяются за счет поверхностных сил.

При ассоциации крупных молекул образуются структуры, аналогично тому, как протекает неориентированная ассоциация углеводородов. В первом случае вследствие больших размеров и сложной структуры молекулы менее подвижны (труднее деассоциируются), чем во втором.

Повышение температуры действует на структуру растворов поверхностно-активных веществ обратно влиянию роста их концентрации. Вначале распадается дисперсная структура, затем «появляются» мицеллы и, наконец, «рвутся» димеры. Это легко понять, если учесть, что рост концентрации — фактор, способствующий ассоциации, в частности за счет увеличения числа столкновений молекул, а температура — фактор, разрушающий ассоциаты за счет увеличения скорости теплового движения молекул.

В описанной ассоциации могут участвовать не только молекулы одной присадки, но и молекулы компонентов и второй присадки. Такие взаимодействия служат причиной двух практически важных групп явлений: так называемой восприимчивости масел к присадкам и взаимного ослабления («антагонизма») или усиления («синергизма») действия присадок при их совместном применении.

Если молекулы присадок связываются с молекулами компонентов масел, например со смолами, в трудно разрушающийся ассоциат, то присадка в таком масле может оказаться малоэффективной. Это одна из причин повышения эффективности присадок с очисткой масел.

Антагонизм или синергизм действия смеси двух присадок зависит от того, какие они образуют ассоциаты.

Синергизм или антагонизм действия присадок может объясняться не только ассоциацией их молекул. Возможно также химическое взаимодействие, влияние воды и взаимное дополнение действия, например, чистота деталей двигателя возрастает при одновременном применении моющей и антиокислительной присадки.

С вопросами коллоидной химии встречаются и при применении масел с присадками. В результате окисления масел возникают поверхностно-активные вещества, которые по рассмотренным механизмам могут связывать молекулы присадок. Такую же роль играет вода. Она также может вызывать гидролиз. Повышенная температура способствует различным превращениям присадок. В результате этих процессов активность присадок уменьшается. Возможно также нарушение растворимости, коагуляции и выпадение в осадок или задержка на фильтрах. Эти возможности должны учитываться при подборе присадок, например, путем повышения их растворимости за счет неполярной группы. Иногда полезно также применение диспергирующих и стабилизирующих добавок, препятствующих укреплению частиц присадок и увеличивающих их коллоидную стабильность в маслах.

Пластичные смазки как дисперсные системы

Пластичные смазки представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсионной средой служит нефтяное или синтетическое (полисилоксановые жидкости, синтетические эфиры и др.) масло или их смеси. Дисперсную фазу составляют мыла — литиевые, натриевые, кальциевые и другие соли жирных кислот. Смазки содержат от 10 до 15% мыла. Формально масла с поверхностно-активными присадками и пластичные смазки относятся к общей группе нефтяных дисперсных систем. Такие системы соответствуют нижней части схемы структур на рис. 9.

При производстве мыльных смазок смесь мыла и масла нагревают до температуры 180–200°C и выше, при этом она превращается в молекулярный (истинный) раствор. По мере охлаждения сначала образуются мицеллы, затем кристаллы (конденсационный способ получения дисперсной фазы) и, наконец, дисперсная структура.

Форма и размер частиц мыла, образующихся при охлаждении раствора, зависят от их состава, свойств мыла и масла, присутствия в нем воды и посторонних поверхностно-активных веществ (например, продуктов окисления масла), а также от скорости охлаждения. Мыла образуют нитеобразные или пластинчатые частицы с отношением толщины к длине не менее 1 : 10, но часто значительно больше. Образуются также узкие длинные ленты. Длина нитеобразных и узкопластинчатых кристаллов лежит в пределах от 1 до 100 мкм.

Одно время полагали, что смазки на кальциевых и некоторых других мылах нельзя получать без 1–2% воды. В настоящее время полу-

чены практически безводные кальциевые смазки, но пока не ясно, действительно ли получаются они при полном отсутствии воды или посторонних поверхностно-активных веществ. Опыты показывают, что если и удастся полностью устранить эти компоненты (что очень нелегко), то нарушается формирование мицелл и их переход в высокодисперсные частицы. Структура смазки не образуется.

Скорость охлаждения нагретого раствора мыла в масле — важный коллоидно-химический и технологический процесс регулирования размера кристалла мыла. С увеличением скорости охлаждения размеры частиц мыла уменьшаются, что объясняется быстрым повышением вязкости масла и соответственно уменьшением скорости поступления молекул масла к растущему зародышу кристалла. Увеличивая скорость охлаждения раствора, можно уменьшить размер кристалла в несколько раз.

Наряду с мылами в качестве загустителей смазок используют твердые углеводороды: парафин и церезин. В последнее время быстро возрастает производство смазок, в которых роль загустителя играют пигменты, гидрофобизированные аэросил, бентонит и другие порошкообразные материалы. Концентрация загустителя в мыльных и немых смазках может сильно различаться, например, содержание парафина в углеводородных смазках достигает 30%.

Большинство смазок применяется в качестве смазочных материалов. Преимущество смазок по сравнению с маслами состоит в том, что они обладают пределом прочности, т. е. для того чтобы они начали течь, необходимо приложить силу тяжести, действующую на смазку в механизме. Пластичные смазки используются также для создания защитных пленок на поверхности металлов, предохраняющих их от коррозии, для уменьшения герметизации подвижных сопряженных деталей (краны, подвижки и т. п.), для электротехнических целей и др.

С точки зрения коллоидной химии при производстве пластичных смазок решаются три основные задачи: создается дисперсная система, ей обеспечивается устойчивость и придаются заданные реологические свойства.

Структуру пластичных смазок определяют частицы дисперсной фазы. В случае смазок с порошкообразными загустителями в мыло вводятся частицы заранее известного размера и формы. Как правило, их получают в результате дробления (дисперсионный метод получения дисперсной фазы) с последующим выделением фракции частиц небольших размеров.

Частицы мыла и парафина гидрофобны и соответственно олеофильны. Они хорошо смачиваются маслом и поэтому образуют в нем более или менее устойчивые взвеси. В отличие от этого частицы глины и многих других порошкообразных немывных загустителей гидрофильны, и для получения устойчивых пластичных смазок их необходимо гидрофобизировать. Простейший способ сводится к обработке таких частиц раствором поверхностно-активных веществ.

Дисперсную структуру можно представить себе в виде трехмерной сетки или губки. Если принять, что при деформации нити (и соответственно частицы) не разрываются, то прочность такой сетки будет определяться прочностью узлов и их числом в единице объема, иначе говоря, прочностью связи частиц и числом таких связей в единице объема (например, в 1 см^3).

Сила связи частиц мыла или парафина в неполярных жидкостях очень мала. Она не превышает 10^{-6} дин на частицу. Но вследствие малого размера число таких частиц в структуре очень велико, что приводит к регистрируемой прочности всей структуры в целом. Уменьшение размера частиц путем увеличения скорости охлаждения горячего раствора мыла или парафина в масле — эффективный способ повышения прочности пластичных смазок.

Прочность смазок также зависит от природы загустителя. Она выше у мыльных, чем у углеводородных смазок. Для мыльных смазок снижается в ряду загустителей: оксистеарат лития > стеарат лития > стеарат натрия > стеарат кальция. Предел прочности этих и многих других смазок порядка $1,0\text{--}10 \text{ г/см}^2$. Для одной и той же смазки в зависимости от технологии, срока хранения и особенностей применения эта величина может варьировать в широких пределах.

В последнее время получают распространение полужидкие смазки, содержащие 3–5% загустителя и обладающие низким пределом прочности.

При нанесении смазки на детали, во время их движения и при других способах приложения напряжения структура смазки частично или полностью разрушается, соответственно снижается сопротивление деформации. После снятия напряжения, сопротивление деформации должно восстанавливаться. В противном случае смазка потечет и не будет соответствовать своему назначению. Способность смазки (и всякой иной дисперсной системы) самопроизвольно восстанавливать разрушенную структуру и тем самым сопротивление деформации систем носит название *тиксотропии* (от греческого слова тиксо — прочность и латинского тропо — изменять).

Тиксотропия — ценное эксплуатационное свойство пластичных смазок, без которого они не могли бы восстанавливать свою прочность после нанесения на детали механизма, нагружения и движения последних.

Смазки, обладающие неудовлетворительной структурой, не восстанавливаются при ее разрушении. Это свойство получило название тиксолабильности. Как правило, все тиксолабильные смазки обладают низкой коллоидной устойчивостью при хранении.

Масло в смазке частично адсорбировано на загустителе, но в большей своей части удерживается в ячейках структурного каркаса. Когда последняя сжимается под влиянием механического воздействия или под влиянием силы тяжести и других сил, масло частично вытекает. Этот процесс носит название синерезиса. Для проверки устойчивости смазки во времени синерезис стремятся вызвать искусственно, например помещая смазку в центробежное поле. Если смазка выдерживает испытание, то можно рассчитывать, что она достаточно устойчива во времени.

Устойчивость смазок во времени, так же как их тиксотропность, определяется лиофильностью загустителя, его оптимальной концентрацией и высокой дисперсностью, природой и вязкостью масел, величиной сил сцепления частиц. В последнее время для улучшения качества пластичных смазок все чаще используют добавки поверхностно-активных веществ. ПАВ регулируют мицеллообразование и переход мицелл в кристаллы, тормозят рост последних, т. е. уменьшают их размер, повышают их олеофильность и уменьшают силу взаимодействия частиц. Эффективность действия добавок к смазкам зависит не только от их состава, но и от концентрации.

В заключение отметим, что различные добавки вводятся в смазки не столько для регулирования их структуры, сколько для улучшения их функциональных свойств, повышения стабильности, смазочной способности, антикоррозионных свойств и др.

Смазочное действие масел

Большинство нефтяных масел (а также многие синтетические) применяют в качестве смазочных материалов. Смазочное действие этой большой группы нефтепродуктов — их основная техническая функция. Для того чтобы понять, как технология производства обеспечивает эту функцию и может ее улучшать, необходимо уста-

новить природу смазочного действия и ее связь с составом и физико-химическими свойствами масел.

Смазочное действие — комплексное понятие. Оно включает три основные функции: снижение трения, уменьшение износа и предотвращение схватывания (сваривания) деталей машин. В основе всех этих явлений лежит трение сопряженных деталей. В процессе трения изнашиваются поверхности этих деталей, и в тяжелых условиях трения (при высокой нагрузке и скорости сдвига), вследствие сильного повышения температуры, материалы трущихся поверхностей на отдельных участках контакта свариваются, что может привести к их разрушению. В различных условиях применения преобладающее значение может иметь то или иное проявление смазочного действия масел. Для снижения расхода энергии на работу машины, а также для обеспечения надежного функционирования станков и приборов прежде всего важно снизить и стабилизировать трение. Для повышения долговечности деталей и машин в целом необходимо снизить износ и предотвратить схватывание.

Смазочное действие масел прежде всего сводится к тому, что оно в той или иной степени разделяет поверхности трущихся деталей и ослабляет связь между ними. Это уменьшает силу трения, снижает износ и предотвращает или ослабляет схватывание. Масла также уменьшают температуру трения, защищают детали от коррозии и т. д., но уменьшение взаимодействия (как говорят, фрикционного взаимодействия) трущихся поверхностей — их главная функция*.

Различают статическое трение, или трение покоя, которое измеряется силой, необходимой для сдвига покоящихся сопряженных поверхностей, и кинетическое трение — трение при их движении. Как мы увидим ниже, существуют некоторые различия в смазочном действии при этих видах трения.

Поверхность всех деталей, даже хорошо обработанная, шероховата. Для того чтобы сдвинуть две контактирующие детали друг относительно друга, необходимо затратить силу на деформацию или разрушение зацепившихся выступов шероховатостей. Так возникает механическая составляющая силы трения. Однако есть и другая ее составляющая.

Поверхность сопряженных деталей машин, подобно дисперсным частицам, о которых шла речь ранее, обладает свободной поверхностью

* Известны некоторые виды износа, прежде всего коррозионный износ, при котором защита маслом материала трущихся деталей от воздействия химически агрессивных веществ выступает на первый план. Такое действие масел мы рассматривать не будем.

ной энергией. Если привести в достаточно тесный контакт две поверхности, то они будут притягиваться друг к другу. Такое действие поверхностных сил называется адгезией. Она проявляется при трении и вносит в силу трения так называемый адгезионный компонент. Иначе говоря, поверхностные силы существенно увеличивают силу трения. Разрушение поверхности при трении имеет место не только вследствие срезания выступов шероховатостей, но и благодаря вырыванию участков, связанных силой адгезии. Таким образом, поверхностные явления влияют не только на трение, но и на износ.

Смазочные масла разделяют трущиеся поверхности и тем самым уменьшают как адгезионную, так и механическую составляющую силы трения. Такое разделение осуществляется одним из трех способов: механическим или, точнее, гидродинамическим, химическим и коллоидно-химическим (точнее, адсорбционным).

Основы теории гидродинамической смазки были разработаны более 100 лет назад в трудах Н. П. Петрова. Согласно его теории при взаимном сдвиге деталей в зазор вовлекается масло, снижающее трение. Толщина слоя масла будет зависеть и от скорости сдвига, и конструкции деталей, и от вязкости масла.

При высокой температуре на трущихся поверхностях масла и их компоненты или подвергаются химическим превращениям, или взаимодействуют с этими поверхностями. В результате образуются новые вещества, например соединения железа с серой или фосфором. Эти вещества формируют пленки, разделяющие трущиеся поверхности. Далеко не все продукты химических превращений масел могут создавать пленки с необходимыми свойствами. Поэтому в масла вводят специальные присадки, содержащие фосфор, серу, бор и другие элементы. В последнее время также изучают действие полимеров, образующихся при трении.

Химический механизм смазочного действия реализуется при тяжелых условиях трения, когда в зоне контакта развивается высокая температура. При таком механизме смазочного действия эффект непосредственно не определяется исходными объемными или поверхностными свойствами масел. Масло выступает как носитель компонентов химической реакции, а узел трения как реактор.

Было установлено, что в ряде случаев при статическом трении смазочное действие пленки масла сохраняется в течение очень длительного времени, заведомо большего, чем это необходимо для вытеснения вязкой жидкости из зазора между сопряженными деталями. Химическое превращение масел при этом исключалось.

Степень снижения трения при смазке растворами жирных кислот, спиртов или аминов и других поверхностно-активных веществ не связана с вязкостью этих растворов и зависит от природы поверхностно-активных веществ и длины алкильного радикала их молекул. И при кинетическом трении смазанных деталей были обнаружены существенные отклонения от законов гидродинамики, особенно при малых скоростях сдвига.

Все эти факты дали основание предположить, что масла обладают особыми свойствами. Они получили название маслянистости, которая связана со способностью масел образовывать на поверхности твердых тел полимолекулярные пленки — граничные слои. Трение, регулируемое этими слоями, названо граничным трением.

Установлено, что пленки или слои масел на твердых телах формируются в результате адсорбции поверхностно-активных компонентов масел. Формирование мономолекулярного адсорбционного слоя лежит в основе образования граничного слоя, но смазочное действие их неодинаково.

Коллоидно-химический механизм смазочного действия масел отличается тем, что его носители — поверхностно-активные компоненты масел и эффекты, лежащие в основе смазывания, имеют адсорбционную природу. Глубокоочищенное вазелиновое масло не проявляет адсорбционный механизм смазочного действия. Адсорбционный слой компенсирует свободную поверхностную энергию деталей и тем самым уменьшает адгезионную составляющую силы трения.

Поверхность трущихся деталей способна адсорбировать определенное ограниченное количество молекул, которое зависит от числа вакантных мест на ней. Отсюда возникло понятие степени заполнения адсорбционного слоя. Снижение адгезионного компонента силы трения решающим образом зависит от степени заполнения, что, в свою очередь, определяется концентрацией адсорбирующихся веществ в растворе. В случае применения в качестве антифрикционной присадки стеариновой кислоты увеличение степени заполнения адсорбционного слоя стали ШХ-15 с 20 до 100% приводит к снижению адгезионной составляющей статического трения более чем в 100 раз. Отсюда следует, что при адсорбционном механизме смазочного действия концентрация присадок должна заведомо обеспечивать заполнение адсорбционного слоя.

На поверхности твердого тела адсорбируется очень тонкий ($5-10 \cdot 10^{10}$ м) моно- или бимолекулярный слой. Он эффективно сни-

жает статическое трение, но недостаточно надежен при кинетическом, так как быстро истирается или деформируется вместе с подслоем металла. Больше того, при нагружении металл на выступах шероховатости поверхности течет и вместе с ним течет закрепленный на нем молекулярными силами адсорбционный слой. При кинетическом трении скорость вытеснения — восстановления адсорбционного слоя приобретает весьма существенную роль. Более подвижные молекулы с малой молекулярной массой могут оказаться более эффективными, чем молекулы, создающие более высокую поверхностную активность.

Адсорбция поверхностно-активных веществ на металлах не ограничивается образованием моно-, бимолекулярного адсорбционного слоя. Когда концентрация раствора ПАВ в масле превышает ККМ, на поверхности металлов адсорбируются толстые полимолекулярные слои. Возможно, что граничные слои образуются не только в результате адсорбции молекул, но и прилипания мицелл с последующим их разворачиванием на поверхности вдоль ее плоскости. Не исключено также, что в результате повышения концентрации ПАВ в адсорбционном слое образуются жидкие кристаллы поверхностно-активных веществ подобно тому, как это имеет место в объеме (см. рис. 9).

Толщина граничного слоя достигает десятых долей микрона, а по некоторым данным даже 1–2 микрона. Она зависит от природы поверхностно-активного вещества и поверхности твердого тела. Поверхностно-активные вещества, состоящие из молекул разветвленного строения, например триметилуксусная кислота, не образуют граничные слои или формируют очень тонкие слои. Такие вещества эффективны для экранирования поверхности мономолекулярным адсорбционным слоем, но не обеспечивают надежности при граничном трении. При прочих равных условиях наиболее толстые граничные слои образуют поверхностно-активные вещества с линейным строением молекул, например стеариновая и другие жирные кислоты. С увеличением длины углеводородного радикала увеличивается толщина граничного слоя и одновременно уменьшается сила статического трения. Иначе говоря, с увеличением толщины граничного слоя увеличивается зазор между контактирующими поверхностями и соответственно уменьшается сила трения.

С увеличением контактного напряжения и температуры толщина граничного слоя уменьшается. При давлении выше 50–100 кг/

см² смазочное действие существенно снижается вследствие истончения этого слоя ниже допустимого предела. В тех случаях, когда сдвиг удастся полностью локализовать в граничном слое, сила трения мала (коэффициент трения меньше 0,1) и износ достигает минимальной величины. Это возможно на очень гладких поверхностях трения или при «толстых» граничных слоях.

Выше шла речь не только об адгезионной, но и механической составляющей силы трения. Адсорбция компонентов масел, прежде всего поверхностно-активных веществ, влияет и на последнюю. В конце тридцатых годов крупный советский ученый академик П. А. Ребиндер обнаружил, что сопротивление деформации и прочность металлов в адсорбционно-активных средах понижаются. Этот эффект, получивший название эффекта Ребиндера, связан с тем, что реальная, техническая прочность твердых тел намного ниже теоретической, вычисленной суммированием энергий связи составляющих атомов или молекул. Снижение прочности — следствие различных дефектов структуры твердых тел — трещин, включений, различной ориентации отдельных участков (блоков) кристаллической решетки. Молекулы адсорбционно-активных веществ на поверхности твердых тел проникают в эти дефекты и ослабляют связи между отдельными участками твердого тела, что, в свою очередь, снижает его прочность и сопротивление реформации в целом.

Особенно это сказывается на твердости поверхностного слоя. Показано, что у стали с твердостью 800–900 кг/мм² она может понизиться в растворе поверхностно-активного вещества на 160–200 кг/мм². Выступы шероховатостей поверхности становятся более «мягкими» и оказывают меньшее механическое сопротивление при взаимном сдвиге контактирующих поверхностей. При этом благодаря уменьшению твердости (пластифицированию) выступы шероховатостей в меньшей степени разрушаются, а в большей сглаживаются, что приводит к уменьшению износа при трении.

Таким образом, коллоидно-химическое смазочное действие проявляется в трех эффектах: адсорбции и экранировании адгезии мономолекулярным адсорбционным слоем; образовании полимолекулярного граничного слоя и эффекте Ребиндера. На реальной шероховатой поверхности по всей площади контакта поверхностей могут одновременно реализоваться все три эффекта. Уменьшение трения достигается подбором оптимальных присадок или обеспечением локализации сдвига в граничном слое путем его упрочнения и улучшения конструкции узла трения.

Топливные и смазочно-охлаждающие эмульсии

Ранее мы рассмотрели вопросы удаления воды из нефти и нефтепродуктов, в частности разрушение эмульсий при первичной переработке нефти. При производстве нефтепродуктов одновременно возникает необходимость создания и стабилизации таких эмульсий. Выпускается несколько групп продуктов, представляющих собою эмульсии, среди которых наибольшее внимание привлекают водно-топливные эмульсии и смазочно-охлаждающие жидкости.

Давно обратили внимание на то, что введение воды в топливо улучшает процесс работы двигателя (повышается октановое число бензина, снижается теплонапряженность двигателя), уменьшается токсичность выхлопных газов и снижается расход топлива. Повышение качества топлива существенно расширяет его ресурсы и позволяет использовать топлива с пониженным октановым числом (на 8–10 единиц). Для применения предложено три вида водно-топливных эмульсий: эмульсии воды в бензине (обратная эмульсия); эмульсия топлив в воде (прямая эмульсия); микроэмульсия воды в топливе. Первая эмульсия представляет собою топливо, в котором эмульгировано от 10 до 30% воды (размер капель 1–5 мкм). Такие эмульсии могут длительно существовать только при использовании поверхностно-активных стабилизаторов, в качестве которых применяются оксиэтилированные алкилфенолы, высшие карбоновые кислоты и эфиры полиатомных спиртов. В эмульсиях второго типа может содержаться до 50–60% воды. Они пожаробезопасны. Особенно стабильны эмульсии третьего типа с размерами капель воды 0,1–0,5 мкм. Для их приготовления необходимо вводить до 15% ПАВ.

Наряду с отмеченными достоинствами водно-топливные эмульсии обладают и недостатками, ограничивающими их применение: низкой коллоидной стабильностью, вследствие которой они быстро расслаиваются, отсутствием дешевых и одновременно достаточно эффективных эмульгаторов, коррозионной агрессивностью. В отдельных случаях приходится изменять конструкцию двигателя. Создание эффективных массовых топлив на основе водных топливных эмульсий, а возможно, эмульсий воды в дизельных топливах — это прежде всего коллоидно-химическая задача, связанная с решением проблемы эмульгаторов и антикоррозионных добавок.

Если водно-топливные эмульсии находятся еще в стадии освоения, то смазочно-охлаждающие жидкости широко используются уже

в течение многих лет. Они применяются при резании металлов и некоторых других видах их обработки для смазки и охлаждения обрабатываемых поверхностей. Это повышает долговечность инструмента и улучшает качество обрабатываемых деталей. Производство и применение таких жидкостей достигает сотен тысяч тонн в год. Они выпускаются в виде концентрата, состоящего из масла, эмульгатора и ряда функциональных присадок (противоизносных и противозадирных, ингибиторов коррозии, биоцидов). Количество эмульгаторов рассчитывается таким образом, чтобы при смешении концентрата с водой легко образовывалась эмульсия масла в воде. Концентрацию такой эмульсии подбирают в зависимости от свойств обрабатываемых металлов и характера технологического процесса. Так, для концентрата марок «Укринол-1» при шлифовании чугуна, стали и цветных металлов рекомендуется 2–3%-ные эмульсии, при обработке тех же материалов на операциях резбонарезания, развертывания и протягивания — 10%-ная эмульсия. Свойства смазочно-охлаждающих жидкостей и их стабильность существенно зависят от природы поверхностно-активного эмульгатора. Применяют анионо-, катионоактивные и неионогенные ПАВ, алкилбензолы сульфата натрия, мыла жирных и смоляных кислот с аминами или щелочными металлами, оксипропилированные жирные спирты и кислоты и др. Наиболее универсальное применение имеют анионоактивные ПАВ. Свойства эмульгаторов, их способность формировать прочные адсорбционные слои и склонность к мицеллообразованию и солюбилизации играют существенную роль для обеспечения необходимых технических свойств СОЖ. Несмотря на многообразие эмульгаторов, их дальнейшая разработка весьма актуальна, поскольку стабильность получаемых эмульсий недостаточна. Они очень чувствительны к нагреванию и присутствию солей в используемой воде. Качеству воды уделяется особое внимание на стадии приготовления рабочих растворов СОЖ. В ней должны отсутствовать грубодисперсные примеси, регламентируется жесткость, содержание хлоридов и сульфатов.

К отрицательным свойствам смазочно-охлаждающих эмульсий относятся их недостаточная коллоидная стабильность, легкая порождаемость микроорганизмами, а иногда и токсичность. Эти недостатки привели к тому, что при обработке металлов смазочно-охлаждающие жидкости заменяют маслами или композициями на основе синтетических продуктов. И все же до сих пор СОЖ остаются наиболее дешевыми и массовыми продуктами, и улучшение их состава и свойств — актуальная задача.

В заключение отметим, что рассмотренными продуктами не ограничиваются эмульсионные нефтепродукты. Разрабатываются эмульсионные гидравлические масла и некоторые консервационные материалы на водной основе. При создании этих продуктов также сохраняется широкое поле деятельности для коллоидной химии.

Заключение

В этой брошюре автор стремился познакомить читателя с основами новой интересной области знания — с коллоидной химией нефти и нефтепродуктов. Она лежит на стыке науки и техники. Разработка ее закономерностей имеет большое значение для решения ряда крупных задач научно-технического прогресса нашей страны, поставленных партией и правительством. Как мы видели, достижения коллоидной химии ведут к возможностям повышения добычи нефти и экономии горюче-смазочных материалов, что составляет существенную сторону топливно-энергетической проблемы, стоящей перед народным хозяйством. Не менее важную роль играет возможность повышения надежности и долговечности машин и механизмов за счет улучшения поверхностных и коллоидных свойств смазочных материалов. Повышение качества дисперсных нефтепродуктов существенно и для других отраслей промышленности и сельского хозяйства, в которых они применяются.

Таким образом, изучение и разработка вопросов, затронутых в этой книге, не только увлекательное, но и практически важное дело. Подробнее с этими вопросами можно познакомиться по литературе, список которой прилагается.

Литература

1. Бабалян Г. А. Физико-химические процессы в добыче нефти. — М.: Недра, 1974. — 200 с.
2. Битумные материалы (асфальтены, смолы, пеки) / Под ред. А. Д. Хойберга. Пер. с англ. — М.: Химия, 1974. — 247 с.
3. Волюцкий С. С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
4. Гурвич Л. Г. Научные основы переработки нефти. Изд. 3-е, испр. и доп. — М.—Л.: Гостоптехиздат, 1940. — 544 с.
5. Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. — М.: Химия, 1978. — 320 с.
6. Мархасин И. Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. — М., Недра, 1977. — 214 с.
7. Овчаренко Ф. Д. Мир опознанных величин. — М.: Знание, 1979. — 64 с.

8. Петрянов-Соколов И. В., Фукс Г. И. Коллоидная химия на службе технического прогресса в одиннадцатой пятилетке // Вестник АН СССР. — 1982, №10. — С. 123—135.
9. Сюняев З. И. Нефтяной углерод. — М.: Химия, 1980. — 172 с.
10. Сюняев З. И. Прикладная физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем. — М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1982. — 99 с.
11. Успехи коллоидной химии / Под ред. П. А. Ребиндера, Г. И. Фукса. — М.: Наука, 1973. — 362 с.
12. Федоров В. С. По пути, озаренному Великим Октябрем. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность СССР к 60-летию Октября. — М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977. — С. 5—19.
13. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ / Под ред. А. С. Садыкова и Г. И. Фукса. — Ташкент, ФАН, 1977. — 315 с.
14. Фукс Г. И. Олеофильные дисперсные системы // Успехи коллоидной химии. — Выпуск 2. / Под ред. Ф. Д. Овчаренко. — Киев, Наукова думка, 1983. — С. 178—211.
15. Фукс И. Г., Марчева Е. П., Галкина В. В. Межмолекулярные взаимодействия и вязкость нефтяных масел // Химия и технология топлив и масел. — 1982, №12. — С. 8—11; Вязкость нефтяных масел. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. — Киев, Наукова думка, 1983, вып. 15. — С. 54—63.
16. Фукс Г. И. Добавки к пластичным смазкам. — М.: Химия, 1982. — 248 с.
17. Шашиш В. Д. Нефтяники — стране. — М.: Недра, 1976. — 98 с.
18. Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., Тетерина Л. Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. — М., Химия, 1978. — 304 с.
19. Эмульсии / Пер. с англ., под ред. А. А. Абрамзона. — Л.: Химия, 1972. — 448 с.

РЕЦЕНЗИЯ НА БРОШЮРУ Г. И. ФУКСА «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ»*

Задачи научно-технического прогресса, повышение эффективности производства, экономия сырьевых ресурсов и энергозатрат поднимают на новый уровень вопросы использования достижений фундаментальных наук в различных областях промышленного производства. На границе науки и техники возникают новые области знаний, к числу которых относится коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. В этой связи высокой оценки заслуживает брошюра докт. хим. наук проф. Г. И. Фукса «Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов». Цель брошюры — популяризация новой пограничной области науки, одним из создателей которой и

* Печатается по изданию: Коллоидный журнал. — 1984. — Т. 46. — № 4. — С. 825—826.

активным пропагандистом знаний в этой области явился сам автор. Брошюра рассчитана на широкий круг читателей, что должно способствовать как распространению теоретических знаний, так и расширению использования результатов исследований и достижений фундаментальных наук в народном хозяйстве, в частности в добыче, переработке нефти и применении нефтепродуктов.

Для более четкой формы изложения и облегчения восприятия материала автор выделил в брошюре 14 разделов, постепенно вводя читателя в основную проблематику вопросов добычи и переработки нефти, применения и улучшения качества отдельных видов нефтепродуктов. В очень сжатой форме рассмотрены некоторые основные представления коллоидной химии — понятие о молекуле, мицелле, коллоидной частице и о силах, действующих в дисперсной системе. Убедительно показана сложность по составу и лабильность нефти как дисперсной системы. Соотношение в ней между дисперсионной средой (смесь различных углеводородов) и дисперсной фазой (углеродистые частицы, твердые углеводороды, ПАВ различного происхождения, неорганические соли и др.) существенно изменяется в зависимости от температуры и концентрации веществ. Все эти вопросы рассмотрены в первых четырех разделах.

Изучение закономерностей движения нефти в пласте лежит в основе интенсификации ее добычи. Г. И. Фукс выделяет и обсуждает три проблемы, связанные с движением нефти в горных породах и имеющие непосредственное отношение к коллоидной химии, — смачивание нефтью поверхности горных пород (стенок капилляров или дисперсных частиц), образование пленок нефти и адсорбционных слоев и реологические свойства нефти в обычных и тонких слоях. Правильно отмечается, что изучение этих факторов нефтеотдачи пластов осложняется влиянием присутствующей в нефти воды, растворенных солей, воздуха или газов.

В вопросах переработки нефти Г. И. Фукс ограничился рассмотрением коллоидно-химических аспектов производства смазочных материалов, оставляя в стороне (по-видимому, из-за ограниченного объема брошюры) первичные процессы переработки и производство топлив.

Г. И. Фукс — один из ведущих специалистов в области трения и износа металлических поверхностей в присутствии смазочных материалов и механизма смазочного действия. Поэтому не удивительно, что самый большой по объему раздел посвящен именно этому вопросу. Обращая внимание на различные аспекты смазочного дей-

ствия (в зависимости от состава и условий применения смазочных материалов), автор лишь вскользь затрагивает химическое и физическое его проявление, раскрывая обстоятельно коллоидно-химический механизм смазки.

Один из крупных разделов проблемы коллоидной химии нефти и нефтепродуктов — присадки к маслам и механизм их действия. Они давно используются для улучшения качества нефтепродуктов. Однако широкий набор присадок и постоянное изменение состава перерабатываемых нефтей, с одной стороны, по-новому поставили вопросы применимости масел к присадкам, а с другой — в связи с взаимодействием присадок друг с другом острее стали вопросы синергизма и антагонизма функционального действия композиций присадок. В рецензируемой работе четко показано, что многие функциональные свойства присадок — результат проявления их поверхностных или объемных свойств. Существенным является и повышение коллоидной стабильности присадок в маслах: нарушение устойчивости растворов из-за их химических или термических превращений приводит к необходимости обеспечения “запаса” их растворимости и удерживания в масле. Поэтому оптимальный подбор присадок и регулирование эффекта их действия самым тесным образом связаны с проблемами коллоидной химии.

В заключение отметим, что простота, четкость и лаконичность изложения материала, большое количество интересных примеров позволяют читателю получить полное представление об основах новой области знаний — коллоидной химии нефти и нефтепродуктов. В то же время привлечение внимания специалистов к использованию закономерностей коллоидной химии в технологии добычи и переработки нефти, в производстве и улучшении качества смазочных материалов также имеет большое значение. Этот аспект открывает большие возможности для интенсификации производства без дополнительных капиталовложений, позволяет улучшать качество и создавать новые виды нефтепродуктов, повышает надежность и долговечность работы техники. В этой связи большое значение имеют обмен опытом (школы, конференции) и координация работ в области коллоидной химии нефти и нефтепродуктов, проводимых в отраслевых институтах, в высших учебных заведениях и академических институтах.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ НА СЛУЖБЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОГРЕССА

И. В. Петрянов-Соколов, Г. И. Фукс

Коллоидная химия занимается дисперсным состоянием вещества, системами, образуемыми в таком состоянии, и их свойствами. Эти свойства в значительной степени определяются поверхностными силами, которые коллоидная химия рассматривает в широком плане, выходящем за пределы собственно дисперсных систем. Прежде всего это относится к физико-химической механике — области науки, изучающей влияние поверхностных сил на прочность и сопротивление деформации как твердых тел, так и дисперсных материалов. Возникшая в пределах коллоидной химии, она сохраняет с ней тесную связь благодаря единству природы поверхностных явлений в твердых телах и продуктах их диспергирования. То же можно сказать об общности физико-химических закономерностей контактных взаимодействий высокодисперсных частиц и поверхностей твердых тел. В связи с этим коллоидную химию часто называют физико-химией дисперсных систем и поверхностных явлений.

Поверхностные явления универсальны, а дисперсные системы широко распространены в природе и технике. Соответственно, коллоидная химия соприкасается или переплетается с очень широким кругом вопросов как естествознания, так и инженерной практики. Трудно назвать отрасль промышленности, вовсе не заинтересованную в решении тех или иных проблем коллоидной химии.

К началу 70-х годов сложилась получившая ныне значительное развитие новая крупная область коллоидной химии — коллоидно-химическое материаловедение. Нельзя сказать, что до этого техника не интересовалась вопросами коллоидной химии. Отдельные научные проблемы в этой области разрабатывались и ранее, но последнее время характеризуется как формированием общих принципов коллоидного материаловедения, так и существенным ростом ассортимента выпускаемых промышленностью дисперсных материалов и повышением технических требований к ним.

* Печатается по изданию: Вестник АН СССР. — 1982. — № 10. — С. 123–135.

Порошкообразные продукты

Эта группа дисперсных материалов отличается весьма широким ассортиментом. В нее входят: цемент, алебастр и другие строительные материалы, пигменты для лакокрасочной промышленности, многие удобрения и инсектофунгициды, полупродукты порошковой металлургии, некоторые абразивные материалы, наполнители для полимерных материалов (сажа, аэросил, модифицированная глина и т. п.), твердые порошкообразные смазочные материалы (графит, дисульфид молибдена и т. п.), мука и многие другие продукты пищевой промышленности, лекарственные препараты, а также различные технические порошки, применяемые в электротехнической, керамической и других отраслях промышленности.

Все порошки и порошкообразные материалы получают одним из двух способов: либо диспергированием (дроблением, измельчением) из макроскопических объектов, либо конденсацией — из молекул в растворах или газовой фазе.

Измельчение относится к числу труднейших процессов, требующих значительного расхода энергии. Глубокое измельчение, при котором значительную роль приобретает поверхностная энергия, имеет предел, связанный с тем, что высокодисперсные частицы начинают слипаться. К тому же гранулометрический состав измельченного материала распределяется в недопустимо широких пределах, причем доля высокодисперсной фракции невелика.

Методами коллоидной химии и физико-химической механики в данной области решаются следующие задачи: детальное изучение механизма глубокого измельчения с учетом вклада поверхностных сил; анализ влияния адсорбционно-активной среды на дробление и использование эффекта Ребиндера для повышения его интенсивности; подбор оптимальных поверхностно-активных веществ для интенсификации дробления, предотвращения слипания раздробленных частиц и повышения выхода высокодисперсной фракции; создание физико-химических основ седиментационного, центробежного и других способов фракционирования раздробленного материала и сужение тем самым диапазона распределения частиц по фракционному составу.

На всех этих направлениях достигнуты положительные результаты, которые обеспечивают значительный технико-экономический эффект.

Конденсационные способы получения высокодисперсных порошков находят меньшее применение в промышленности, чем дис-

персионные. Однако в некоторых случаях, например при получении порошкообразных материалов в результате химических реакций в растворах или особо чистых продуктов путем конденсации в вакууме, этот способ незаменим. Конденсационным процессом можно управлять с помощью поверхностно-активных веществ, которые препятствуют росту кристаллов и их слипанию. Получены вещества, испаряющиеся в вакууме и используемые для регулирования конденсации в вакуумной камере. В последнее время показана значительная эффективность высокомолекулярных поверхностно-активных веществ.

Но коллоидная химия занимается улучшением порошкообразных материалов не только на стадии их производства. Некоторые из таких материалов, например удобрения, при хранении слеживаются. Предложены смачивающие жидкости, которые практически полностью останавливают этот процесс.

Сходный характер имеет задача предотвращения прилипания порошков к стенкам емкости, а также примерзания сыпучих грузов к стенкам железнодорожных вагонов. Для борьбы с этими явлениями предложены дешевые эффективные покрытия, использование которых позволяет резко сократить тяжелый труд и в зимнее время ускорить разгрузку железнодорожных вагонов с коксом, углем и тому подобными грузами.

Развитие производства порошкообразных материалов породило проблему оптимальных режимов их перемешивания, транспортировки и упаковки. Долгое время эти задачи решались лишь методами механики сыпучих тел. Однако для описания движения таких материалов часто удобнее использовать закономерности реологии, тем более, что на подвижность сыпучих тел существенно влияют слипание частиц, их форма, образование адсорбционных слоев различных примесей, «манжетов» влаги и т. п., то есть факторы, исследуемые современной коллоидной химией. Иными словами, вклад коллоидной химии в реологию сыпучих тел быстро возрастает. Однако здесь еще мало разработок с конкретными количественными результатами, пригодными для непосредственного использования в технике.

Высокодисперсные частицы в жидких средах

Дисперсные материалы этой группы (суспензии, пасты или концентрированные дисперсные системы) ближе остальных к объектам классической коллоидной химии — золям и гелям (коллоидным

растворам), но отличаются от них размером частиц, а следовательно, кинетической устойчивостью, а также концентрацией системы. При этом такие коллоидные растворы, как колларгол, растворы бромида серебра, коллоидной серы или сернистого мышьяка, также могут быть отнесены к дисперсным материалам. В данной группе, как и в группе порошков, представлен широкий ассортимент продуктов, имеющих крупное значение в промышленности: минеральные вяжущие материалы, глинистые растворы, применяемые при бурении нефтяных скважин, тампонажные растворы, минеральные краски, пластичные смазки, битумы, полупродукты керамического производства, тесто и некоторые другие пищевые продукты и полупродукты.

Коллоидная химия разрабатывает общие основы регулирования двух групп свойств таких материалов: во-первых, устойчивости против расслаивания (выпадение дисперсной фазы) и, во-вторых, их структуры и реологических параметров. И те и другие свойства зависят от контактных взаимодействий частиц: когда между частицами возникает связь, то в зависимости от плотности их упаковки они могут или лишиться агрегативной устойчивости и выпасть в осадок, или обусловить появление статического и динамического пределов прочности, аномалии вязкости и связанных с ними реологических свойств. Однако для практики имеет значение не только уровень сопротивления дисперсных систем деформации, но и его изменение в процессе деформации и способность материала релаксировать после снятия напряжения. Например, тиксолабильные, то есть необратимо разрушающиеся при деформации, пластичные смазки обладают низкими эксплуатационными характеристиками в отличие от тиксотропных, то есть самопроизвольно восстанавливающих свое сопротивление деформации после ее прекращения. Регулирование всех названных свойств связано с управлением контактными взаимодействиями частиц дисперсной фазы. Современная коллоидная химия располагает различными способами управления взаимодействием частиц.

В концентрированных дисперсных системах, к которым принадлежат многие из перечисленных технических объектов, расслаивание невозможно или, во всяком случае, крайне ограничено, но варьирование силы контактных взаимодействий может привести к изменению предела прочности и вязкости на порядок и более.

Установлено, что прочность связи частиц дисперсной фазы определяется прежде всего их сольватацией дисперсной средой. Как

правило, невозможно получить дисперсную систему из гидрофобных (неполярных) частиц в воде и других полярных жидкостях или гидрофильных (полярных) частиц в углеводородной или другой неполярной жидкости без стабилизаторов. Последние образуют на поверхности частиц адсорбционно-сольватные слои, уменьшающие перепад энергии на границе раздела фаз и соответственно энергию контактного взаимодействия.

В последние годы разработаны разные способы физико-химического модифицирования поверхности частиц, изменяющие степень их смачивания. Таким путем удалось изготовить загустители пластичных смазок из бентонита и каолина, высокотемпературные пластичные смазки на основе нефтяного масла и модифицированного бентонита, которые имеют важное значение для металлургии. В текущем пятилетии аналогичные способы найдут применение для улучшения наполнителей полимерных материалов. Это позволит, в частности, увеличить степень наполнения полимерных материалов, что приведет не только к значительной экономии ценного органического компонента, но и к существенному повышению качества композиции в целом.

В суспензиях контактные взаимодействия регулируются изменением концентрации водородных ионов, нейтральными электролитами, низко- и высокомолекулярными поверхностно-активными веществами. Первые два способа изменяют заряд и электрокинетический потенциал частиц; теория этих процессов настолько хорошо разработана, что часто удается количественно прогнозировать результаты добавки к суспензии солей. Изменение состава поглощенных электролитов, например замена поглощенных ионов кальция и магния ионами натрия, используется для пептизации глин. Однако в технике для регулирования устойчивости суспензий более широкое применение находят поверхностно-активные вещества. В текущем пятилетии будут внедрены в промышленность высокомолекулярные вещества соответствующего назначения. Особенное внимание привлекают высокомолекулярные электролиты (полиэлектролиты), производство которых намечено в значительных объемах.

Названные добавки вполне удовлетворительно решают многие технические задачи регулирования свойств дисперсных систем низкой и средней концентрации, однако для высококонцентрированных систем их эффективность может быть недостаточной. Для таких систем создан и находит возрастающее применение способ регулирования, основанный на сочетании применения поверхностно-активных веществ с механическим, прежде всего вибрацион-

ным, воздействием. Такая технология позволяет в несколько раз повысить подвижность частиц «тяжелых» глинистых растворов и других пастообразных материалов и полупродуктов. Это обеспечивает высокий экономический эффект (в частности, экономию энергии) при перекачивании, смешивании, формовании и уплотнении такого рода материалов.

В коллоидной химии, в ее пограничных с техникой областях, разрабатываются и исследуются методы регулирования частных, но практически важных процессов в дисперсных системах различных типов. Значительное внимание уделяется управлению кинетикой твердения минеральных вяжущих материалов, в особенности развитию в них гидратационных процессов с помощью поверхностно-активных веществ. Достигнуты практически важные результаты в части регулирования набухания суспензий методом их глубокой очистки с помощью электродиализа, а также уменьшения осадочных явлений при изменении влажности глинистых паст.

Изучение заряженных частиц, их движения в электрическом поле и других электрокинетических явлений, а также строения и свойств двойных слоев адсорбированных ионов привело к созданию одного из наиболее крупных разделов современной коллоидной химии — изучения об электроповерхностных явлениях. В свою очередь, результаты, полученные в этой области исследований, позволили обосновать решение таких прикладных задач, как управление устойчивостью и структурообразованием ионностабилизированных дисперсных систем, разработка технологии электрокоагуляции, электрофильтрации и электрических методов разрушения эмульсий. В предшествующей и текущей пятилетках быстро возрастает применение электрофореза для нанесения на металлы защитно-декоративных покрытий. В последнее время показано, что этот способ может стать основой создания композиционных и многослойных покрытий, обладающих повышенной надежностью, долговечностью и другими ценными эксплуатационными свойствами.

Композиционные дисперсные материалы

В современной технике быстро расширяются масштабы использования композиционных материалов: наполненных полимеров, бетонов и пластичных смазок, металлополимеров, асбоцементов, армированных бетонов и т. п. В тех случаях, когда компоненты таких материалов находятся в дисперсном состоянии, использова-

ние достижений коллоидной химии позволяет оптимизировать их состав и дисперсность, находить способы обработки компонентов этих материалов для усиления их адгезии, создавать добавки, улучшающие их реологические свойства, разрабатывать элементы технологического режима смешения и фиксации компонентов. Соответствующие исследования занимают значительное место в работах по коллоидной химии и физико-химической механике.

Пористые адсорбенты и катализаторы, кокс, некоторые керамические материалы, металлические сплавы с коллоидными компонентами — представители дисперсных материалов, в которых дисперсионной средой служит твердое тело, а дисперсной фазой — газ или другое твердое тело. Несмотря на то, что, согласно формальной классификации дисперсных систем, названные материалы уже давно были отнесены к объектам коллоидной химии, она уделяла им мало внимания. Лишь в последние десятилетия в связи с развитием физико-химической механики появились общие подходы к исследованию прочности таких материалов, поверхностных явлений на границе раздела фаз, к разработке способов регулирования дисперсности. Удалось, например, предложить и обосновать способ повышения прочности пористых катализаторов в адсорбционно-активной среде, что увеличит срок их службы в два-три раза. Если учесть значительный расход таких катализаторов в нефтехимической промышленности, то станет ясным народнохозяйственное значение результатов этих работ.

Эмульсии, пены, пленки

В ряде отраслей промышленности часто встречаются с дисперсными системами в виде эмульсий (дисперсии одной жидкости в другой) и пен (дисперсии газа в жидкости). Различают разбавленные и концентрированные системы таких типов. Устойчивость первых определяется факторами, препятствующими слипанию и в дальнейшем — слиянию капелек жидкости или пузырьков газа. К этим факторам относятся заряд и стабилизирующий адсорбционный слой на границе раздела фаз. Устойчивость концентрированных систем такого рода, которые можно рассматривать как ячеистые пленки дисперсионной среды, определяется растворенными в этой среде стабилизирующими поверхностно-активными веществами.

В виде стабильных эмульсий и пен у нас выпускаются пока лишь немногие продукты, в частности смазочно-охлаждающие эмульсии

или пены для тушения пожаров. Достигнуты значительные успехи в создании стабилизаторов для этих систем, часто на основе сочетания поверхностно-активных веществ (в том числе олигомеров или полимеров) с высокодисперсными порошками. Такие стабилизаторы дают особенно прочные защитные пленки. В противопожарной технике высокая стабильность объема пены, насыщенной углекислым газом, обеспечивается в течение длительного времени.

Однако в промышленных условиях значительно чаще возникает необходимость разрушения эмульсий и пен. При производстве каучука из природного или синтетического латекса (эмульсия застывшего полимера в воде) важной операцией является коагуляция системы. Этот процесс подробно изучен, и в промышленности внедряются новые эффективные способы его реализации. В широких масштабах производится деэмульгирование нефтяных эмульсий, возникающих благодаря диспергированию воды — или вынесенной из недр земли вместе с нефтью, или накопившейся в ней после промывки для обессоливания. Исходя из современных представлений о механизме стабилизации таких эмульсий, предложены и используются эффективные способы их разрушения. Однако они не одинаково пригодны для всех нефтей, и на ближайшие годы намечены исследования для разработки улучшенных способов деэмульгирования тяжелых нефтей.

Вопросы стабилизации концентрированных пен подводят нас к крупному направлению в коллоидной химии — изучению устойчивости и других свойств тонких пленок. Такие пленки представляют наряду с теоретическим значительный практический интерес. В частности, они используются для предотвращения испарения воды из открытых водоемов.

Защитные, декоративные и антифрикционные покрытия на металлах также образуют тонкие пленки. В настоящее время используются сложные по композиции покрытия: лакокрасочные с различными включениями, наполненные полимерные, металлополимерные, многослойные и т. п. Такие покрытия имеют общие свойства с композиционными материалами, и коллоидная химия развивает научные основы их получения, оптимизации их структуры и свойств.

Природные дисперсные объекты

Наряду с техническими дисперсными системами коллоидная химия занимается и природными образованиями такого типа. Они

возникают в земной коре, грунтах, почвах, торфах и углях*. Возникают и развиваются такие пограничные области исследований, как коллоидная химия дисперсных минералов (более узко — коллоидная химия глин) и коллоидная химия почв. В 1980 г. в составе Научного совета по коллоидной химии и физико-химической механике была создана секция коллоидной химии земной коры. Поверхностные явления и различные превращения дисперсных систем — элемент генезиса многих горных пород и дисперсных природных объектов. Они играют роль в переносе компонентов этих образований, например, при формировании многих минералов, а также и залежей полезных ископаемых.

Подробно изучены факторы подвижности почвенных коллоидов. Дисперсная структура почв, угля, торфа влияет на их сопротивление механическому воздействию и соответственно учитывается при выборе способов их добычи или обработки. С дисперсной структурой углей связана их газоносность, а следовательно, и взрывоопасность. Дисперсная структура почвы определяет ее агрономические характеристики — влаго- и газопроницаемость и подвижность минеральных солей, составляющие важнейшие элементы плодородия почв. Гранулометрический состав и структура грунта определяют его водостойкость и несущую способность. Можно назвать еще ряд практически важных свойств природных образований, зависящих от их дисперсного состояния. Однако по понятным причинам они в значительно меньшей степени поддаются регулированию, чем у промышленных материалов.

Тем не менее и в управлении коллоидными свойствами природных дисперсных систем достигнуты успехи. Это прежде всего относится к закреплению грунтов и почв. Под влиянием влаги и ветра они подвергаются эрозионному разрушению. Предложены технические полиэлектролиты и высокомолекулярные поверхностно-активные вещества, в том числе продукты переработки отходов производства, связывающие частицы почв и грунта и препятствующие тем самым их вымыванию или выдуванию. Эти же вещества могут использоваться для закрепления подвижных песков пустыни.

Органические добавки используются также для повышения механической прочности и водостойкости грунтов под фундаментами сооружений, в дорожном и аэродромном строительстве.

* Заметим, что в связи с этим коллоидная химия играет существенную роль также в биологии, медицине, в сельском хозяйстве.

Уже давно ведется поиск путей создания искусственной структуры почв путем обработки ее в полевых условиях «клеящими» веществами. Различные вещества такого типа созданы из полиэлектролитов, полученных на основе газоконденсатов, производных гуминовых кислот, продуктов гидролиза технических белков и т. п. Многие из этих продуктов достаточно эффективны, но их широкое применение ограничено экономическими соображениями. Тем не менее в ближайшие годы предусмотрено применение таких веществ на почвах, отведенных под ценные сельскохозяйственные культуры.

Несмотря на успехи, в области регулирования свойств природных дисперсных систем остаются и крупные нерешенные проблемы. Для примера укажем на задачи борьбы с пылью в угольных шахтах. Эта пыль опасна как в пожарном отношении, так и в отношении развития силикоза и других заболеваний у шахтеров. Предложенные смачиватели и другие способы борьбы с пылью пока недостаточно эффективны в шахтах, где работают современные высокопроизводительные угольные комбайны.

Развитие мелиорации в нашей стране остро ставит вопрос о борьбе с нарушением структуры почв, вторичным засолением почв, о регулировании подвижности почвенных коллоидов. Здесь также открывается широкое поле деятельности для коллоидной химии. То же можно сказать об известковании и других мероприятиях по повышению плодородия подзолистых почв нечерноземных областей страны.

Поверхностно-активные вещества

Выше уже отмечалась роль поверхностно-активных веществ в регулировании устойчивости и структурообразования дисперсных систем. Однако их роль в современной технике значительно шире. Поскольку эти вещества, адсорбируясь на границе раздела фаз, снижают поверхностную энергию, они влияют на все явления, в которых участвуют поверхностные силы.

При деформировании и резании металлов возникают новые поверхности, и соответственно возрастает поверхностная энергия. Уже давно было обращено внимание на то, что поверхностно-активные вещества облегчают механическую обработку металлов. За последние годы разработаны смазочно-охлаждающие жидкости с поверхностно-активными добавками, снижающие сопротивление деформации металлов в 1,5–2 раза, существенно увеличивающие

скорость резания и чистоту обработки поверхности. Однако такие добавки не универсальны для всех металлов и технологических режимов. Поскольку расход смазочно-охлаждающих жидкостей велик, актуальным остается также вопрос об использовании для их производства дешевых и доступных поверхностно-активных веществ.

Новое направление в использовании поверхностно-активных веществ для обработки металлов — применение жидких и легкоплавких металлов: установлено, что в соответствующих условиях они могут оказаться в 10 и более раз активнее органических соединений. Однако в применении таких металлов есть свои трудности, связанные с их токсичностью и остаточным воздействием на механические свойства обрабатываемого металла. Есть основания полагать, что работами, намеченными в текущей пятилетке, эти трудности будут преодолены и в ближайшие годы производительность и качество обработки металлов, в том числе трудно обрабатываемых, с помощью коллоидно-химических средств резко возрастут.

Другая область применения поверхностно-активных веществ — улучшение смазывающих свойств масел. Здесь нет необходимости останавливаться на роли смазки в обеспечении надежности и долговечности машин и механизмов. Заметим лишь, что рост парка машин, повышение требований к ним, и прежде всего к сроку их службы, резко увеличивают роль смазочных материалов. Основу большинства из них составляют нефтяные масла. Если не касаться жидкостной, гидродинамической, смазки, то в остальных случаях смазочное действие масел основано на адсорбционном пластифицировании поверхности металла, формировании адсорбционно-сольватных слоев, их превращении и на химическом модифицировании металлической поверхности.

Первые два механизма определяются поверхностно-активными компонентами масел или специальными поверхностно-активными добавками (присадками), вводимыми в масло. Поверхностно-активные добавки в масле способны снизить коэффициент трения с 0,15 до 0,05 и повысить износостойкость трущихся поверхностей в 5–10 раз. Это значительно увеличивает срок службы деталей машин со всеми вытекающими отсюда последствиями. Ведутся исследовательские работы по дальнейшему улучшению поверхностно-активных присадок, повышающих смазывающую способность масел. Они должны обеспечить эффективную работу масел при высоких температурах, переменных и ударных нагрузках и в других экстремальных условиях.

Третья область применения поверхностно-активных веществ для регулирования свойств макроскопических объектов — обработка их поверхностей с целью изменения смачиваемости. Существует много задач в промышленности и в быту, для решения которых необходимо улучшить смачиваемость объектов водой или неводными жидкостями. Это — усиление адгезии полимеров к металлам, предотвращение сбрасывания смазки с деталей при вибрации, ускорение стекания дождевой воды со стекол и т. п. В настоящее время для этой цели разработаны эффективные смачиватели, которые находят все возрастающее применение.

Особое место в области применения смачивателей занимает интенсификация добычи нефти. Гидрофобная нефть залегает в пластах горных пород, поверхность которых гидрофильна, а это влияет на движение нефти в порах таких пород. Использование поверхностно-активных веществ существенно повышает нефтеотдачу нефтеносных пород, особенно мелкопористых. Объемы добычи нефти требуют больших расходов поверхностно-активных веществ, их оптимального подбора и рационального применения, однако эти вопросы нельзя считать решенными.

Растворы поверхностно-активных веществ в воде и в неводных растворителях обладают не только полезными техническими свойствами в поверхностных слоях, но и интересными объемными свойствами. Молекулы поверхностно-активных веществ в таких растворах ассоциируют и образуют ассоциаты — мицеллы. В водных растворах гидрофобные группы молекул направлены внутрь мицеллы, а гидрофильные — наружу, в раствор. В неводных, наоборот: гидрофильные группы — внутрь, а гидрофобные — наружу. Таким образом, внутри мицеллы создается объем, в котором концентрируются растворенные молекулы, отличающиеся по полярности от растворителя, например молекулы воды из углеводородной жидкости или молекулы углеводородов из воды. Процесс этот называется коллоидным растворением или солюбилизацией; он обеспечивает растворение в воде определенного количества неполярных веществ и, напротив, в углеводородных растворителях — воды и других полярных веществ. К тому же образование мицеллы означает появление поверхности раздела между мицеллой и растворителем и адсорбцию растворенных веществ на этой границе. По этим причинам солюбилизация лежит в основе моющего действия растворов поверхностно-активных веществ.

Важное техническое применение солюбилизации — так называемый мицеллярный катализ: вследствие концентрации солюби-

лизированного вещества в мицелле реализуются каталитические процессы, существенно облегчающие протекание некоторых химических реакций. Адсорбция молекул мономера на поверхности мицеллы или глобулы эмульсии приводит к их концентрации у этой поверхности и самопроизвольной полимеризации или полимеризации в мягких условиях. Этот процесс получил название эмульсионной полимеризации. Как мицеллярный катализ, так и эмульсионная полимеризация уже нашли применение в промышленности, и их ожидает большое будущее.

Выше отмечалась роль солюбилизации в моющем действии растворов поверхностно-активных веществ, но в целом процесс этот более сложный и не ограничивается солюбилизацией. Он включает ослабление адгезии частиц загрязнений к отмываемой поверхности и стабилизацию таких частиц во взвеси, что облегчает их унос. Мыло и моющие средства — один из основных продуктов новой крупной области прикладной химии — бытовой химии. В ближайшие годы перед коллоидной химией стоят задачи повышения качества мыла, в частности его реологических свойств и моющего действия.

За последние годы моющее действие приобрело не менее существенную роль в технике: удаление остатков нефти и нефтепродуктов, очистка тканей в текстильном производстве, моющее действие масел в двигателях внутреннего сгорания и т. п. В технике речь идет не только об улучшении моющего действия поверхностно-активных веществ, но нередко и о создании и подборе более эффективных веществ такого рода для частных задач.

Поверхностно-активные вещества, используемые для повышения смазочной способности, нередко сочетают поверхностную активность со способностью при повышенной температуре химически модифицировать поверхность металла. Такие вещества комплексного действия также широко применяются в технике. Уже упоминалось, что они используются для модифицирования частиц наполнителей полимеров и пластичных смазок. Другая крупная область их применения — флотационное обогащение руд. Впрочем, здесь используются как вещества комплексного действия, так и смеси химических реагентов с классическими поверхностно-активными веществами. Последние играют определяющую роль при пенной флотации. В связи с огромным объемом работ по флотации руд перед коллоидной химией стоят очень серьезные задачи.

Как видно из изложенного, промышленность нуждается в большом количестве разнообразных поверхностно-активных веществ.

В связи с развертыванием их широкого промышленного производства, созданием специализированной подотрасли перед коллоидной химией стоят задача оптимизации и обоснованного ограничения ассортимента таких веществ. Масштаб необходимых для этого теоретических исследований становится ясным, если учесть, с одной стороны, разнообразие отраслей промышленности, в которых применяются поверхностно-активные вещества, а с другой — то, что в патентной литературе предложено более 10 тыс. их наименований. Несмотря на такое обилие предложений, разработка новых поверхностно-активных веществ по техническим, экономическим и другим причинам остается актуальной.

Роль коллоидной химии в решении топливно-энергетических проблем

Хорошо известна та большая роль, которую играет в современной энергетике нефть. Одна из центральных проблем нефтяной промышленности — увеличение эффективности добычи нефти и рациональное использование нефтепродуктов. Для увеличения добычи нефти существуют два пути: освоение новых месторождений и увеличение степени извлечения нефти из существующих. Второй путь не исключает первого, однако он выгоднее, особенно в тех случаях, когда новое месторождение расположено в отдаленной или труднодоступной местности. Повышение нефтедобычи в освоенных районах приобретает особенно большое значение и потому, что коэффициент нефтеотдачи пластов все еще недостаточно высок: он редко достигает 50% потенциальных запасов. Иначе говоря, повышение нефтеотдачи пласта эквивалентно увеличению эффективного запаса нефти, причем в освоенных районах.

Разрабатываются и частично используются несколько способов увеличения отдачи нефтяных пластов: закачка воды, пара, углекислоты. Некоторые опыты показывают, что для улучшения смачивания поверхности горных пород нефтью, а также для разрушения граничных адсорбционно-сольватных слоев весьма эффективно введение поверхностно-активных веществ. Согласно лабораторным экспериментам, таким путем можно увеличить нефтеотдачу на 8–15%, что при существующих масштабах добычи нефти составит большую абсолютную величину. Но в использовании поверхностно-активных веществ для увеличения нефтеотдачи имеются крупные нерешенные вопросы: оптимальный химический состав этих веществ, их

подбор в зависимости от условий залегания нефти и состава пород, технология применения. Решение этих вопросов — одна из важных задач прикладной коллоидной химии на ближайшие годы.

Нефть, добытая из скважины, содержит много воды и солей. Последние при первичной подготовке нефти отмываются водой, в связи с чем возникают большие объемы водонефтяных эмульсий. В коллоидной химии разработан ряд эффективных деэмульгаторов, которые в значительной мере уже внедрены в промышленность. Однако это не исключает необходимости создания в ближайшие годы новых, более дешевых деэмульгаторов, в том числе эффективных для нефтей, образующих особо стойкие эмульсии.

В настоящее время значительная часть добытой нефти транспортируется по трубопроводам на большие расстояния. Этот вид транспорта будет развиваться в текущей пятилетке, в частности, в связи с освоением отдаленных месторождений на Севере и в Западной Сибири. Перекачка высоковязких и высокопарафинистых нефтей в зимнее время связана со значительными трудностями вследствие большого сопротивления перекачиваемой жидкости, а нередко также вследствие необходимости подогрева нефти или трубопровода на большом протяжении. Коллоидная химия предлагает два способа преодоления этих трудностей: нанесение на внутренние стенки трубопровода покрытий, не смачиваемых нефтью, и введение в нее добавок (присадок), снижающих температуру застывания. В определенных условиях оба способа эффективны, однако по экономическим и техническим причинам они, по-видимому, не универсальны. Предстоит дальнейшая разработка и научное обоснование оптимальной технологии их применения.

Как известно, сырая нефть используется в нефтехимической промышленности для получения нефтепродуктов, которые затем подвергаются улучшению. В этой области значение коллоидной химии возрастает. Поскольку при нефтехимических процессах дисперсные системы встречаются как промежуточные или создаются для реализации ряда специфических реакций (катализ, эмульсионная полимеризация и др.), многие этапы производства нефтепродуктов имеют коллоидно-химическую основу. Это прежде всего относится к депарафинизации — самому сложному и дорогому этапу в производстве масел. Коллоидно-химические представления используются здесь при выборе растворителей, режима ультразвуковой обработки и т. п. Весьма перспективны предложенные поверхностно-активные и полярные добавки для регулирования

кристаллизации парафина и свойств его осадков. Такие добавки ускоряют процесс фильтрации (то есть экономят дорогостоящий холод) и уменьшают потери масла. Идеи и методы коллоидной химии начинают применяться также для улучшения технологии разгонки фракций нефтепродуктов и их очистки.

Многие жидкие топлива и большинство нефтяных масел содержат поверхностно-активные добавки — присадки, улучшающие различные их эксплуатационные свойства: стабильность против окисления, смазочную способность, моющие и антикоррозионные свойства, деэмульгирующее и антипенное действия. При достаточно высокой концентрации такие присадки образуют мицеллярные растворы. Образование и свойства этих растворов, взаимодействие в них присадок различного типа, а следовательно, их эффективность, описываются законами коллоидной химии. В последние годы эти законы часто использовались при подборе и повышении эффективности присадок к маслам и топливам, что, в свою очередь, позволяет снизить расход важнейших в современной технике нефтепродуктов.

Мицеллярные растворы присадок в маслах и топливах — один из видов дисперсных нефтепродуктов. Таких нефтепродуктов много: пластичные смазки, битумы, мазуты, смазочно-охлаждающие эмульсии и др. В связи с необходимостью экономии топлива и энергии появились и распространяются новые продукты такого типа: водно- или спиртовобензиновые эмульсии, углемазутные суспензии, суспензии твердых порошкообразных смазочных материалов в маслах. Изучение этих и других материалов такого рода, научное обоснование путей регулирования их свойств и рациональных способов их применения на основе закономерностей коллоидной химии привели к развитию новой пограничной области науки — коллоидной химии нефти и нефтепродуктов. Как видно из ее названия, она занимается не только самими дисперсными нефтепродуктами, но и поверхностными явлениями при добыче нефти и коллоидной химией ее транспорта и переработки.

Успешное развитие коллоидно-химических основ очистки (регенерации) отработанных масел привело к созданию новых элементов технологии. В результате такой очистки полностью восстанавливаются исходные свойства масел.

Развитие теоретических и прикладных аспектов коллоидной химии нефти и нефтепродуктов — не единственный вклад этой науки в решение актуальных проблем энергетики. Разработка способов производства жидкого топлива путем гидрогенизации углей приве-

ла к задаче создания суспензий твердообразных негидрогенизированных или частично гидрогенизированных частиц в жидком продукте глубокой гидрогенизации. Регулирование устойчивости таких систем, их реологических и некоторых других свойств также входит в проблематику прикладной коллоидной химии. Сюда же относится ряд вопросов переработки и использования торфа, брикетирования угольной крошки и использования древесных отходов.

Охрана окружающей среды от загрязнений промышленными отходами

Объем и сложность экологических проблем быстро возрастают с развитием промышленности и транспорта. В текущей пятилетке предусмотрены крупные мероприятия по охране водоемов и воздушного бассейна,¹ по очистке воздуха и воды на промышленных объектах и в населенных пунктах. Коллоидная химия призвана сыграть свою роль в решении этих важных задач.

С подобными задачами, конечно в значительно меньших масштабах, коллоидная химия встречалась на заре своего развития. Например, были разработаны и до сих пор используются методы очистки воды путем образования в ней хлопьевидных быстрооседающих взвесей, которые адсорбируют, увлекают за собой и осаждают различные загрязнения. Такие хлопьевидные осадки образуются за счет коагуляции $\text{Fe}(\text{OH})_3$, но в настоящее время предложены более эффективные композиции.

К старым методам очистки воды относятся также диализ и электродиализ с использованием различных полупроницаемых перегородок — мембран. За последние годы изучение мембран и механизма прохождения через них электролитов поверхностно-активных веществ, молекул органических соединений и т. п. развивается на новой теоретической основе. Впрочем, интерес к мембранным процессам вызван не только вопросами очистки воды, но в большей мере биологическими задачами (моделирование проницаемости стенок клеток, элементов процессов обмена в живых организмах и т. д.).

Современные исследования механизма и оптимального режима фильтрации многокомпонентных жидкостей, оптимального granulометрического состава искусственных и естественных фильтров также направлены на решение вопросов очистки воды и сточных вод. Необходимо позаботиться, чтобы полученные здесь результаты были учтены при проектировании водоочистных сооружений.

Очистка промышленных и бытовых сточных вод — крупная и далеко не до конца решенная проблема. Предложен ряд способов проведения этой операции (отстаивание, биологическое воздействие, вторичная переработка и др.), но трудности связаны с большим объемом и разнообразием стоков. Коллоидная химия также выявляет некоторые практические возможности очистки стоков: электрокоагуляция, флокуляция, взаимная коагуляция, адсорбционная и флотационная очистка и т. п. Эти способы уже используются; например, в самое последнее время на основе флотационного процесса была создана и внедрена технология очистки сточных вод молочных заводов. Такие стоки с трудом поддаются очистке другими методами. Однако в целом коллоидно-химические способы очистки стоков используются недостаточно, и в ближайшие годы предстоит работа по их популяризации и внедрению. Особенно перспективны коллоидно-химические методы при создании комплексных способов очистки, основанных на сочетании нескольких приемов. Значение комплексных методов возрастает с усложнением состава сточных вод.

Среди загрязняющих компонентов вод самые большие неприятности причиняют нефть и продукты ее переработки. На основе нестабильных эмульсий созданы эффективные способы очистки нефтеналивных судов, позволяющие предотвратить загрязнение акваторий портов. Аналогичные методы предлагаются для очистки железнодорожных цистерн. В текущей пятилетке необходимо завершить испытания, доработку и внедрение этих способов. Наконец, при разливах нефти по поверхности морей и рек используют поверхностно-активные вещества для ограничения и сбора нефтяного пятна.

Крупный раздел коллоидной химии — учение об аэродисперсных системах (аэрозолях) — составляет теоретическую основу многих способов очистки воздуха и газовых выбросов промышленных предприятий и транспорта. Эти задачи можно разделить на две группы: очистка воздуха от вредных газов и от пылеобразных частиц. Если первая группа задач решается химическими методами, то вторая — коллоидно-химическими. Предложено много способов улавливания аэрозольных частиц: фильтрация, коагуляция, электрокоагуляция, взаимная коагуляция и смачивание. Все они эффективны при невысоком содержании аэрозольных частиц, что, однако, не исключает дальнейших работ в этом направлении. Значительно сложнее проблема пылеулавливания из концентрированных аэрозольных систем, в частности, из-за быстрого накопления дисперсных частиц.

К числу первоочередных задач коллоидной химии в рассматриваемой области относится борьба с пылью в производственных помещениях, в шахтах, а иногда и в открытых карьерах. В коллоидной химии разработаны отдельные средства для борьбы с пылью в таких условиях (смачиватели и поверхностно-активные вещества), но они недостаточно эффективны. Решение этой проблемы — еще одна из первоочередных задач прикладной коллоидной химии.

В заключение отметим, что учение об аэрозолях не только привело к созданию способов очистки загрязненного воздуха и борьбы с пылью в промышленных условиях, но и позволило заложить основы регулирования атмосферных явлений. Как известно, такими способами при некоторых условиях можно ускорить рассеяние тумана или вызвать дождь. Исследования в этом направлении будут продолжены.

Как видно из краткого обзора приложений коллоидной химии к проблемам техники, эта наука занимает исключительное место среди других разделов физической химии по многообразию своих практических выходов. Было бы неправильно считать, что это результат многогранной структуры самой науки. Напротив, современная коллоидная химия включает небольшое количество четко сформулированных проблем. Все дело в том, что они ориентированы на изучение чрезвычайно широко распространенного дисперсного состояния вещества и связанных с ним поверхностных явлений, играющих существенную роль в решении огромного количества задач техники, а также биологии, медицины и сельского хозяйства.

Коллоидная химия занимается структурами, лежащими на нижнем уровне агрегатного состояния вещества. Такие структуры — коллоидные частицы, частицы суспензий, шарики эмульсий, пузырьки газа, мицеллы поверхностно-активных веществ, тонкие нити и пленки — в свою очередь образуют специфические системы: гели, осадки, коллоидные и мицеллярные растворы и т. п., играющие существенную роль во многих производствах и технологиях, от традиционных до новейших. В частности, коллоидно-химические идеи и методы приобретают значение в микробиологической промышленности и космической технике. Таким образом, успешное развитие прикладных, смежных с техникой областей коллоидной химии опирается как на разработку ее фундаментальных основ, так и на ее участие в комплексном решении актуальных проблем народного хозяйства. Ввиду специфических особенностей этой науки для ее развития существенна также популяризация ее результатов и выработка «общего языка» специалистами различных областей техники.

ГРИГОРИЙ ИСААКОВИЧ ФУКС*

Доктор химических наук, профессор Григорий Исаакович Фукс известен своими работами в области коллоидной химии и ее приложений к проблемам нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности. Он родился 16 марта 1911 г., в 1931 г. окончил Одесский химико-аналитический институт, где получил специальность химика-аналитика.

Г. И. Фукс начал свою научную деятельность в Ленинграде в Лаборатории коллоидной химии Ленинградского отделения Всесоюзного института удобрений и агро-почвоведения (ЛОВИУА) под руководством профессора А. И. Рабинерсона. В 1933 г. опубликовал в соавторстве со своим учителем первую работу, посвященную структурообразованию золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В дальнейшем было изучено структурообразование ряда других золь, суспензий и паст. Выявилась роль морфологии структуры, показано существование двух основных ее типов (пространственного и компактного) и изучены условия перехода одной из них в другую. Эти работы, выполненные на заре развития проблемы структурообразования дисперсных систем, вызвали значительный интерес. Они были использованы также при развитии представлений о подвижности коллоидов в почвах.

На основе этих работ Григорий Исаакович подготовил и защитил в 1937 г. диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук. В том же году ему было присвоено звание старшего научного сотрудника по специальности коллоидная химия.

Работая в ЛОВИУА, Григорий Исаакович сотрудничал и в других научных учреждениях Ленинграда. Наиболее существенной для его дальнейшей деятельности оказалась работа в Центральной лаборатории треста «Нефтемаслозаводы», где он занимался коллоидно-химическими свойствами пластичных смазок.

В 1941 г. Григорий Исаакович ушел на фронт и после ранения был направлен на должность технического руководителя Батрацкого масложаваренного завода (Куйбышевская область).

В 1944 г. Григорий Исаакович переехал в Москву, где до 1950 г. заведовал лабораторией физической химии почв Всесоюзного научно-исследовательского института удобрений, агропочвоведения и агротехники. Одновременно руководил одним из направлений работ физико-химической лаборатории института Техрацнефти. Здесь

* Печатается по изданию: Григорий Исаакович Фукс (к 70-летию со дня рождения) // Коллоидный журнал. — 1981. — №2. — С. 409–410.

работы в области структурообразования развивались в двух направлениях. Поскольку свойства дисперсных структур зависят не только от их морфологии, но и от прочности контактов частиц, были налажены количественные измерения прочности сцепления микроскопических частиц и исследования влияния различных факторов на эту силу. Эти исследования, поставленные впервые, сыграли существенную роль: они легли в основу крупной области коллоидной химии — физикохимии контактных взаимодействий, которой Григорий Исаакович занимается более 30 лет. Начав с изучения сцепления почвенных частиц, он в дальнейшем охватил широкую группу дисперсий как в воде (в том числе и в растворах электролитов), так и в неполярных жидкостях. К этим исследованиям примыкает группа работ, посвященных слипанию макроскопических тел простой формы (нити, шарики). Пользуясь прецизионным методом плоскопараллельных дисков, Григорий Исаакович смог получить интересные данные о свойствах полимолекулярных граничных слоев и о влиянии на них состава и строения молекул адсорбированных ПАВ.

Второе направление — изучение олеодисперсных систем или, в своем практическом аспекте, коллоидная химия нефти и нефтепродуктов — также легло в основу одной из главных областей научной деятельности Григория Исааковича, которой он занимается в течение 40 лет. Начав с изучения вязкости и застывания нефтяных масел, Григорий Исаакович перешел к разработке методов регулирования этих параметров. С них начался цикл работ по физико-химическим основам подбора и механизма действия поверхностно-активных и полимерных присадок (добавок) к смазочным маслам. Эти исследования получили прикладной выход при разработке смазочных масел.

Изучение и создание смазочных материалов составило третье основное научное направление Григория Исааковича. Оно получило значительное развитие в НИИЧаспроме, где он работал с 1950 по 1969 г. в качестве руководителя лаборатории часовых масел, а в дальнейшем — заведующего отделом смазочных материалов и руководителя лаборатории физикохимии поверхности. Здесь была разработана большая группа отечественных приборных масел и пластичных смазок, а также составов для регулирования смачивания материалов и минералов жидкостями (эпиламы).

Поскольку смазочная способность приборных масел относится к числу их основных свойств, ей было уделено значительное внимание. На основе сочетания этих работ с результатами исследования граничных слоев, а также с данными специально поставленного

изучения адсорбционного понижения твердости (сопротивления деформации) было разработано представление о механизме смазочного действия при граничном режиме смазки. В результате предложен принцип двухслойной смазки, обеспечивающей снижение трения и износа.

В период работы в Институте физической химии АН СССР (1969–1972), а с 1973 г. — во Всесоюзном научно-исследовательском институте по переработке нефти Григорий Исаакович продолжал работы во всех трех основных научных направлениях.

Работы в области физикохимии контактных взаимодействий были использованы для развития представлений о механизме агрегативной устойчивости коллоидных растворов. Изучение слабых коагуляционных связей привело к попытке вычислить прочность дисперсной структуры по данным о величине силы и доле таких связей. Была также обнаружена зависимость релаксации прочности и вязкости структурированных дисперсных систем от силы коагуляционной связи.

Исследования по коллоидной химии нефти и нефтепродуктов развились в двух направлениях: анализ влияния состава и прочности граничных слоев на нефтеотдачу нефтяного пласта и изучение структуры мицеллярных растворов ПАВ в неполярных (главным образом углеводородных) жидкостях. Подробно изучено влияние состава и структуры молекул на их ассоциацию, параметры и факторы этого процесса, в том числе мицеллообразования. Эти результаты использованы для объяснения и прогнозирования антагонизма и синергизма действия поверхностно-активных присадок к нефтяным маслам. Продолжена также разработка новых смазочных масел (турбинных, компрессорных и др.).

В 1965 г. Григорий Исаакович защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности коллоидная химия. Он подготовил более 30 кандидатов наук и консультировал некоторые докторские диссертации.

Григорий Исаакович опубликовал около 300 работ и получил более 20 авторских свидетельств на изобретения. Он составитель и редактор ряда сборников, в том числе «Успехи коллоидной химии» (1973 г.), «Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ» (1976 г.), «Исследования по физикохимии контактных взаимодействий» (1971 г.), «Избранные труды академика П. А. Ребиндера. Коллоидная химия» (1978 г.). Он работал в редколлегиях ряда научных журналов, а с 1969 г. и по настоящее

время является членом редколлегии «Коллоидного журнала».

В течение многих лет Г. И. Фукс активно занимался научно-организационной деятельностью. Он один из организаторов Научного совета АН СССР по коллоидной химии и физико-химической механике; со дня его основания состоял его ученым секретарем, а с 1965 г. — являлся заместителем председателя. Участник всех Всесоюзных конференций по коллоидной химии (с 1934 г.), начиная с третьей входил в состав оргкомитетов этих конференций, а с пятой — был заместителем председателя. Один из организаторов и руководителей многих других научных конференций: IV (Москва, 1970 г.) и V (Уфа, 1972 г.) Всесоюзных конференций по физико-химической механике, «Физико-химические основы применения ПАВ» (Ташкент, 1974 г.), «Физико-химические основы смазочного действия» (Кишинев, 1979 г.), «Трибоника и антифрикционное материаловедение» (Новочеркасск, 1980 г.) и др. Был одним из организаторов и руководителей школ по коллоидной химии нефти и нефтепродуктов (Уфа, 1978 г.; Дрогобыч, 1981 г.).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ Г. И. ФУКСА ПО ВОПРОСАМ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Профессор Г. И. Фукс — один из основателей нового научного направления — коллоидной химии нефти и нефтепродуктов. Фундаментальные исследования Г. И. Фукса в области классической коллоидной химии, прежде всего структурообразования и устойчивости дисперсных систем, физикохимии контактных взаимодействий, теории граничных слоев, во многом способствовали формированию этой пограничной области науки. Г. И. Фукс был организатором и руководителем двух Всесоюзных школ по коллоидной химии нефти и нефтепродуктов — Уфа, 1978 г. и Дрогобыч, 1981 г. И 3-я Всесоюзная школа была им подготовлена, но состоялась уже после его смерти (Уфа, 1985 г.). На последних Всесоюзных конференциях по коллоидной химии им были сформированы самостоятельные секции, на которых рассматривались актуальные проблемы коллоидной химии нефти и нефтепродуктов. Все это нашло отражение в материалах и тезисах соответствующих школ и конференций. По этой тематике за 25–30 лет у Г. И. Фукса около 200 публикаций (разного уровня обобщения). Это книги, обзоры, статьи в периодической печати и сборниках трудов, тезисы докладов, авторские свидетельства, патенты и т. п. Ниже приведена выборка основных, наиболее представительных публикаций. Для удобства пользования библиографией условно выделено 3 раздела. Отметим, что в отдельных случаях широта постановки исследований не позволяла четко отнести те или иные публикации к определенному разделу. В пределах каждого раздела материалы расположены во временной последовательности, а в пределах года — сначала книги, потом статьи и др.

1. Общие вопросы

1. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. — М.: Гостоптехиздат, 1951. — 272 с.
2. Полимолекулярная составляющая граничного смазочного слоя. Компоненты статического трения при граничном режиме смазки // Исследования в области поверхностных сил. — М.: Наука, 1964. — С. 176–187.
3. Исследование влияния состава граничных слоев на коагуляционные и фрикционные взаимодействия и улучшение смазочных материалов: Доклад-обзор опубликованных работ, представленных на соискание ученой степени доктора химических наук. — М.: ИФХ АН СССР, 1965. — 101 с.

4. Применение поверхностно-активных веществ для улучшения смазочных материалов / Г. И. Фукс, И. Г. Фукс // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. — 1966. — Т. 2. — №4 — С. 414–421.

5. О влиянии жирных кислот на кинетику отрыва плоско-параллельных стальных дисков в углеводородных жидкостях / Г. И. Фукс, И. Б. Ганцевич // Коллоидный журнал. — 1967. — Т. 29. — №2. — С. 304–306.

6. Влияние состава растворов поверхностно-активных веществ в неполярных жидкостях на величину адсорбционного понижения твердости стали / И. Б. Ганцевич, Л. И. Мирная, Г. И. Фукс // Коллоидный журнал. — 1972. — Т. 32. — №6. — С. 832–837.

7. О влиянии состава малополярной среды и растворов твердых тел поверхностно-активных веществ на механические свойства поверхностного слоя / Г. И. Фукс, С. Г. Ускова, И. Б. Ганцевич, З. А. Кутейникова // Коллоидный журнал. — 1973. — Т. 35. — №5. — С. 854–859.

8. Исследование ассоциации молекул жирных спиртов в четыреххлористом углероде методом ИК-спектроскопии / В. П. Тихонов, Г. И. Фукс // Коллоидный журнал. — 1976. — Т. 38. — №5. — С. 1025–1029.

9. О влиянии температуры на ассоциацию молекул жирных кислот в неполярных жидкостях / Г. И. Фукс, В. П. Тихонов // Коллоидный журнал. — 1976. — Т. 38. — №5. — С. 931–936.

10. Ассоциация и мицеллообразование ПАВ в неполярных жидкостях / Г. И. Фукс, С. Ш. Абрамович, В. П. Тихонов // Физико-химические основы применения ПАВ. — Ташкент: ФАН, 1977. — С. 155–173.

11. О влиянии порошков металлов на ассоциацию жирных кислот в неполярной жидкости / В. П. Тихонов, Р. А. Лебедев, Г. И. Фукс // Коллоидный журнал. — 1981. — Т. 43. — №4. — С. 704–709.

12. Коллоидная химия на службе технического прогресса в XI пятилетке / И. В. Петрянов-Соколов, Г. И. Фукс // Вестник АН СССР. — 1982. — №10. — С. 123–135.

13. Проблемы коллоидной химии нефтепродуктов // Химия и технология топлив и масел. — 1982. — №3. — С. 2–6.

14. Вопросы коллоидной химии в производстве и применении смазочных материалов / Г. И. Фукс, И. Г. Фукс // Химия и технология топлив и масел. — 1984. — №3. — С. 10–11.

2. Смазочные материалы и присадки

2.1. Масла

15. Аномальная вязкость растворов парафина в минеральных маслах / Г. И. Фукс, Е. В. Цыганова // Исследование и применение нефтепродуктов. — М.-Л.: Гостоптехиздат, 1948, вып. 1. — С. 171–182.

16. Влияние парафина и церезина на застывание минеральных масел / Г. И. Фукс, А. К. Соболева // Там же. — С. 182–193.

17. Измерение подвижности минеральных масел при низкой температуре / Г. И. Фукс, Е. А. Смолина // Там же. — С. 137–150.

18. Свойства минеральных масел при низких температурах и малых скоростях течения / Г. И. Фукс, Е. А. Смолина // Трение и износ в машинах: Труды

Второй Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах. — М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948, Т. 2 — С. 499–507.

19. Влияние парафина на подвижность минеральных масел // Низкотемпературные свойства нефтепродуктов. — М.-Л.: Гостоптехиздат, 1949. — С. 38–46.

20. Вязкостно-температурные свойства фракций вакуумной разгонки минеральных масел / Г. И. Фукс, И. А. Митрофанова // Транспорт, хранение и применение нефтепродуктов. — М.-Л.: Гостоптехиздат, 1949, вып. 4. — С. 23–31.

21. Об улучшении вязкостно-температурных свойств моторных масел путем компаундирования фракций / Г. И. Фукс, И. А. Митрофанова // Исследование и применение нефтепродуктов. — М.-Л.: Гостоптехиздат, 1950, вып. 2. — С. 111–126.

22. Пути улучшения вязкостных свойств смазочных масел // Трение и износ в машинах: Труды Второй Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах. — М.: Изд-во АН СССР, 1951, Т. 4. — С. 356–360.

23. Исследование испаряемости маловязких минеральных масел / Г. И. Фукс, М. С. Боровая, Л. Ф. Ляшенко // Транспорт, хранение и применение нефтепродуктов. — М.-Л.: Гостоптехиздат, 1952, вып. 3. — С. 174–185.

24. Приборные масла, их свойства и применение // Повышение качества и применение смазочных материалов. — М.: Гостоптехиздат, 1957. — С. 138–162.

25. Окисление смазочных масел при низких и умеренных температурах / Г. И. Фукс, Н. Е. Гальцова // Химия и технология топлив и масел — 1957. — №3. — С. 28–37.

26. Вязкость часовых масел и точность хода часов при АЧХ при низких температурах / Г. И. Фукс, Н. Е. Гальцова, В. Д. Попова, Н. В. Гольдберг // Часовые механизмы. — М.: Машгиз, 1958. — С. 115–130.

27. Смазка приборов // Б. В. Лосиков, Н. Г. Пучков, Б. А. Энглин. Основы применения нефтепродуктов. — М.: Гостоптехиздат, 1959. — С. 450–474.

28. Некоторые итоги работ в области исследования и разработки смазочных материалов для часов и приборов / Г. И. Фукс, Н. Е. Гальцова // Часы и часовые механизмы. — 1967. — №4. — С. 74–81.

29. Свойства граничных слоев смазочных масел и их влияние на износ // Физико-химическая механика материалов. — 1969. — Т. 5. — №5. — С. 552–558.

30. Межмолекулярные взаимодействия и вязкость нефтяных масел / Г. И. Фукс, Е. Н. Марчева, В. В. Галкина // Химия и технология топлив и масел. — 1982. — №12. — С. 8–11.

31. Вязкость нефтяных масел / Г. И. Фукс, Е. Н. Марчева, В. В. Галкина // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. — Киев.: Наукова думка. 1983. — С. 54–63.

32. О зависимости вязкости белых компрессорных масел от давления / Е. Н. Марчева, Г. И. Фукс, В. А. Потанина, Ш. К. Богданов // Химия и технология топлив и масел. — 1984. — №2. — С. 34–36.

2. 2. Пластичные смазки

33. Фукс Г. И., Тимофеева Л. В. Качество и применение приборных масел и смазок. — М.: ЦБТИ, 1959. — 52 с.

34. Исследование ассоциации стеаратов одно- и двухвалентных металлов в неполярной среде методом ИК-спектроскопии / Г. И. Фукс, В. П. Тихонов, И. Г. Фукс // Коллоидный журнал. — 1978. — Т. 40. — №5. — С. 932–937.

35. О влиянии жирных кислот на ассоциацию стеарата лития в неполярной жидкости / В. П. Тихонов, Г. И. Фукс, С. Б. Шибряев, И. Г. Фукс // Коллоидный журнал. — 1980. — Т. 42. — №5. — С. 906–910.

36. Влияние окисления дисперсионной среды на структуру и свойства литиевых смазок / И. Г. Фукс, С. Б. Шибряев, В. П. Тихонов, Г. И. Фукс, Н. Д. Кирилук // Химия и технология топлив и масел. — 1981. — №4. — С. 11–14.

37. Ассоциация молекул мыл в неполярных жидкостях. Влияние времени нагревания масла на ассоциацию стеарата лития / И. Г. Фукс, В. П. Тихонов, С. Б. Шибряев, Г. И. Фукс // Коллоидный журнал. — 1982. — Т. 42. — №3. — С. 607–610.

38. О влиянии химической природы неполярных растворителей на первичную ассоциацию и мицеллообразование / Г. И. Фукс, В. П. Тихонов, И. Г. Фукс, Г. В. Ракаева // Коллоидный журнал. — 1984. — Т. 46. — №5. — С. 976–979.

2. 3. Присадки к смазочным материалам

39. Механизм действия присадок, снижающих температуру застывания минеральных масел // Присадки к смазочным маслам. — М.-Л.: Гостоптехиздат, 1946. — С. 37–62.

40. Исследование влияния присадок на вязкость минеральных масел / Г. И. Фукс, И. А. Митрофанова, Т. Г. Михайлова, Е. А. Смолина // Трение и износ в машинах: Труды 2-го Всесоюзного совещания по трению и износу в машинах. — М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948, Т. 2. — С. 560–568.

41. Исследование вязкости растворов полиизобутиленов в минеральных маслах. I. Зависимость вязкости от концентрации и молекулярного веса / Г. И. Фукс, Н. Г. Пучков // Коллоидный журнал. — 1948. — Т. 10. — №5. — С. 371–381.

42. Об эффективности присадок, понижающих температуру застывания минеральных масел / Г. И. Фукс, Е. В. Цыганова, Е. А. Смолина, А. К. Соболева // Исследование и применение нефтепродуктов. — М.-Л.: Гостоптехиздат, 1948, вып. 1. — С. 257–266.

43. О механизме действия моющих присадок // Там же. — С. 266–280.

44. Исследование вязкости растворов полиизобутиленов в минеральных маслах. II. Зависимость вязкости от температуры / Г. И. Фукс, Н. Г. Пучков // Коллоидный журнал. — 1949. — Т. 11. — №1. — С. 34–43.

45. Механизм действия и эффективность присадок, повышающих смазочную способность. // Присадки к маслам и топливам. — М.: Гостоптехиздат, 1961. — С. 228–238.

46. Влияние полярности масел на эффективность действия ингибиторов коррозии. Г. И. Фукс, Н. Н. Сидорова, В. М. Школьников, Ю. Н. Шехтер, Л. Н. Тетерина, К. М. Антипова // Химия и технология топлив и масел. — 1975. — №3. — С. 41–45.

47. Опыт промышленного применения присадок при депарафинизации масел / Ш. К. Богданов, Б. В. Грязнов, М. П. Кальсина, Б. И. Кривелев, И. Л. Кушнир, Л. А. Парфенова, О. С. Степура, Г. И. Фукс // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1977. — №8. — С. 13–15.

48. Исследование полимерных добавок для повышения эффективности процесса депарафинизации масел / Б. В. Грязнов, Ш. К. Богданов, Л. А. Парфенова, Г. И. Фукс, О. С. Степура // Химия и технология топлив и масел. — 1978. — №1. — С. 21–24.

48. О механизме синергетического действия «парных» антиокислителей / Е. К. Козлова, Г. Г. Котова, Г. И. Фукс, Е. А. Эминов // Химия и технология топлив и масел. — 1982. — №2. — С. 31–33.

49. Оценка загущающей способности вязкостных присадок / Е. Н. Марчева, Г. И. Фукс, В. А. Потанина, Ш. К. Богданов // Химия и технология топлив и масел. — 1982. — №6. — С. 35–38.

3. Методические работы

50. Метод определения температуры потери подвижности смазочных масел / Г. И. Фукс, Е. А. Смолина // Транспорт, хранение и применение нефтепродуктов. — М.-Л.: Гостоптехиздат, 1948. — Вып. 3. — С. 23–26.

51. Методика измерения испаряемости приборных масел / Г. И. Фукс, Н. Е. Гальцова. — Завод. лаб., 1952. — Т. 18. — № 2. — С. 183–187.

52. Метод исследования окисления смазочных масел при умеренной температуре / Г. И. Фукс, Н. Е. Гальцова. — Завод. лаб., 1956. — Т. 22. — №12. — С. 1468–1471.

53. Четырехшариковый прибор для исследования антифрикционных и антиизносных свойств смазочных масел. — Завод. лаб., 1956. — Т. 22. — № 5. — С. 594–598.

54. Метод оценки коррозионной агрессивности смазочных масел при умеренной температуре / Г. И. Фукс, Л. В. Тимофеева. — Завод. лаб., 1958. — Т. 24. — №4 — С. 427–429.

55. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии / И. Н. Путилова. — М.: Высшая школа, 1961. — 342 с.; гл. 7. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов и суспензий. — С. 179–210; гл. 8. Вязкость. Застудневание. Синерезис. — С. 210–230; гл. 9. Физико-механические свойства дисперсных и высокомолекулярных систем (элементы реологии). — С. 247–268.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
-------------------	---

Г. И. Фукс

Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов	8
Введение	8
Молекула. Мицелла. Коллоидная частица.	
Частица низкой степени дисперсности	9
Силы, действующие в дисперсных системах	13
Что такое коллоидная химия нефти	
и нефтепродуктов и чем она занимается	16
Нефть как дисперсная система	19
Коллоидная химия в вопросах	
интенсификации добычи нефти	21
Вопросы коллоидной химии при первичной переработке	
(подготовке) и транспортировании нефти	26
Вопросы коллоидной химии в переработке	
нефти и производстве нефтепродуктов	29
Дисперсные нефтепродукты	33
Мазуты, углемазутные суспензии, битумы	37
Межмолекулярные взаимодействия и свойства нефтяных масел	40
Присадки к маслам и механизм их действия	45
Пластичные смазки как дисперсные системы	52
Смазочное действие масел	55
Топливные и смазочно-охлаждающие эмульсии	61
Заключение	63
Литература	63

Рецензия на брошюру Г. И. Фукса «Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов»	64
---	----

И. В. Петрянов-Соколов, Г. И. Фукс

Коллоидная химия на службе технического прогресса	67
Порошкообразные продукты	68
Высокодисперсные частицы в жидких средах	69
Композиционные дисперсные материалы	72
Эмульсии, пены, пленки	73
Природные дисперсные объекты	74
Поверхностно-активные вещества	76
Роль коллоидной химии в решении топливно-энергетических проблем	
Охрана окружающей среды от загрязнений промышленными отходами	
.....	83

Григорий Исаакович Фукс	86
-------------------------------	----

Основные публикации Г. И. Фукса по вопросам

коллоидной химии нефти и нефтепродуктов	90
1. Общие вопросы	90
2. Смазочные материалы и присадки	91
3. Методические работы	94