

Е. И. Грушова, доцент; А. О. Шруббок, студент; А. И. Юсевич, доцент

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

The specific geometric surface and the average surface diameter of the dark particles of dispersed phase of the different petroleum systems have been determined by the optical density measurements. The influence of the dilution degree of atmospheric residue by toluene on dispersion degree and the concentration of the dispersed phase particles has been investigated. The correlation between the dilution coefficient and the average surface diameter of the atmospheric residue dispersed phase particles has been determined.

Введение. Согласно гипотезе, выдвинутой З. И. Сюняевым [1, 2] и подтвержденной исследованиями Ф. Г. Унгера и его сотрудников [3, 4], нефть и нефтепродукты представляют собой дисперсные системы, а не молекулярные растворы. При этом дисперсная система состоит из дисперсных частиц, окруженных дисперсионной средой [5]. Дисперсные частицы в свою очередь состоят из ядер, образованных, как правило, из молекул асфальтенов с высоким значением соотношения С : Н и сольватных оболочек из смолистых веществ и полициклических ароматических соединений.

Одной из важнейших характеристик нефтяных дисперсных систем является устойчивость, так как от нее зависит способность системы сопротивляться внутренним процессам межчастичного взаимодействия, которые могут привести к изменениям размеров частиц дисперсной фазы, и сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы в объеме [6]. Поэтому радиус частиц дисперсной фазы не может достигать каких угодно размеров, так как из-за различия в плотностях фазы и среды может начаться процесс расслоения. Однако, согласно [4, 6], размеры дисперсных частиц могут изменяться при воздействии внешних факторов (при температурных колебаниях, под действием сдвиговых деформаций среды, под действием добавок различных веществ и т. д.). Однако поскольку структура нефтяных дисперсных систем определяет их физические и эксплуатационные свойства (низкотемпературные, вязкостно-температурные, агрегативную устойчивость и т. д.), имеется возможность регулировать свойства таких систем за счет изменения природы соединений, входящих в состав дисперсной фазы, и размеров частиц дисперсной фазы. Следовательно, не меняя технологического оформления процессов, можно повлиять на выход и качество целевых продуктов.

Например, в ряде работ [7–10] было показано, что при переводе частиц дисперсной фазы из связаннодисперсного в свободнодисперсное состояние и ингибировании их добавками ароматической природы можно увеличить отбор дистиллятных нефтепродуктов с улучшенными свойствами.

Поскольку сведения о структуре нефтяных дисперсных систем необходимы при разработке методов совершенствования известных процессов переработки нефти и рационального применения

нефтепродуктов, то в данной работе были исследованы структурные параметры темных частиц дисперсной фазы нефти и ряда нефтепродуктов.

Основная часть. Для определения размеров частиц дисперсной фазы использовали фотоэлектроколориметрический метод, основанный на измерении оптической плотности исследуемого образца нефти или нефтепродукта при определенной длине волны проходящего света [11]. Однако для таких сложных дисперсных систем, как нефтяные, речь идет о средних размерах частиц дисперсной фазы [12].

Измерение оптической плотности нефти и нефтепродуктов проводили на приборе КФК-3 при длинах волн света 530 и 680 нм. Для получения тонкого прозрачного слоя образца нефтепродуктов с высокой температурой застывания разбавляли толуолом в соотношении 1 : 1. Для этого, согласно [11], на предметное стекло, подогретое до температуры 40–70°C, наносили одну каплю предварительно нагретого до температуры 50–70°C исследуемого образца. Затем второе предметное стекло клали на образец, стекла плотно прижимали, не допуская их сдвига относительно друг друга. Измерение одного образца на одних и тех же длинах волн выполняли не менее трех раз с целью получения сходимых результатов. Все операции, включая измерение оптической плотности, проводили не более 3 мин, чтобы избежать коалесценции частиц дисперсной фазы под воздействием прижимающих плоскостей [11].

Для определения среднего диаметра частиц сначала рассчитывали удельную межфазную поверхность S , м²/г, частиц по следующей формуле [11, 12]:

$$S = 8,08 \cdot 10^3 b,$$

$$b = \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

где D_1, D_2 – оптические плотности при разных длинах волн; λ_1, λ_2 – длины волн, нм.

Считая частицы дисперсной фазы сферическими, вычисляли их средний поверхностный диаметр d_n , м:

$$d_n = \frac{6000}{\rho S},$$

где ρ – плотность частиц дисперсной фазы, принятая равной 1120 кг/м³ [11].

В табл. 1 приведены результаты определения размеров частиц в исследуемых образцах.

Как видно из табл. 1, наибольший средний поверхностный диаметр имеют частицы дисперсной фазы битума, а наименьшей – частицы дисперсной фазы нефти.

Для измерения минимальных размеров сложных структурных единиц, т. е. частиц асфальтенов вместе с сольватным слоем, осуществляли последовательное увеличение коэффициента разбавления для образца мазута. При этом измеряли массы смешиваемых компонентов и для каждого разбавления рассчитывали поверхностный диаметр частиц. Результаты исследований представлены в табл. 2.

По итогам измерений была построена зависимость диаметра частиц от коэффициента разбавления, которая представлена на рисунке. Как видно, полученная зависимость проходит через минимум и минимальный диаметр сложной структурной единицы не превышает 135 нм.

Для определения численной концентрации частиц дисперсной фазы рассчитывали толщину слоя l , см, образца между стеклами с учетом коэффициента разбавления k [11]:

$$l = \frac{G - G_0}{\rho F(k+1)},$$

где G , G_0 – масса двух стекол соответственно с прослойкой образца и без него, г; ρ – плотность образца с учетом разбавления, г/см³; F – площадь поверхности стекол, см².

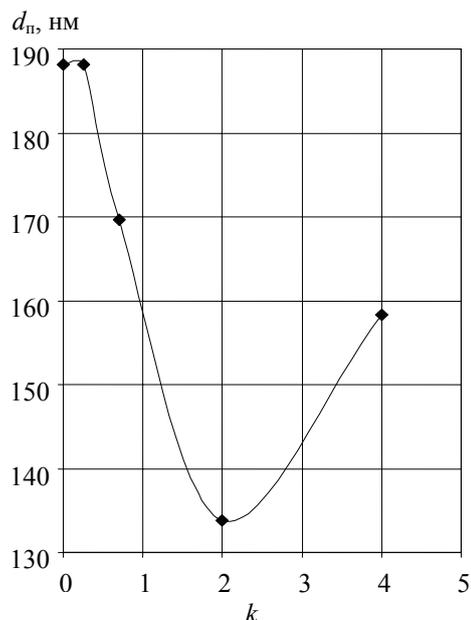


Рисунок. Зависимость среднего диаметра частиц d_n от коэффициента разбавления k

Согласно данным, представленным в табл. 2, по-видимому, с ростом коэффициента разбавления происходит изменение сольватной оболочки частиц дисперсной фазы как за счет уменьшения их среднего поверхностного диаметра и увеличения удельной геометрической поверхности частиц, так и за счет распада ядра частиц дисперсной фазы.

Таблица 1

Размеры частиц нефтепродуктов

| Образец | Оптическая плотность | | Удельная поверхность, м ² /г | Поверхностный диаметр частиц, нм |
|--|----------------------|--------|---|----------------------------------|
| | 530 нм | 680 нм | | |
| Нефть обессоленная и обезвоженная | 0,228 | 0,051 | 35,03 | 152,9 |
| Асфальт, разбавленный толуолом в соотношении 1 : 1 | 1,475 | 0,433 | 28,67 | 186,8 |
| Сырье висбрекинга, разбавленное толуолом в соотношении 1 : 1 | 1,306 | 0,306 | 33,95 | 157,8 |
| Битум, разбавленный толуолом в соотношении 1 : 1 | 3,06 | 1,036 | 25,34 | 211,4 |
| Гудрон, разбавленный толуолом в соотношении 1 : 1 | 0,16 | 0,05 | 27,21 | 196,9 |
| Мазут | 1,239 | 0,367 | 28,46 | 188,2 |

Таблица 2

Результаты исследования минимального размера частиц дисперсной фазы

| Показатель | Коэффициент разбавления мазута толуолом k | | | |
|---|---|-------|-------|-------|
| | 0,25 | 0,7 | 2 | 4 |
| Оптическая плотность D : | | | | |
| – при 530 нм | 1,016 | 0,671 | 0,072 | 0,034 |
| – при 680 нм | 0,301 | 0,174 | 0,013 | 0,008 |
| Плотность слоя между стеклами ρ , г/см ³ | 0,91 | 0,90 | 0,88 | 0,88 |
| Толщина слоя между стеклами $l \cdot 10^3$, см | 3,327 | 2,806 | 0,598 | 0,661 |
| Удельная геометрическая поверхность частиц S , м ² /г | 28,46 | 31,58 | 40,04 | 33,85 |
| Средний поверхностный диаметр частиц d_n , нм | 188,2 | 169,7 | 133,8 | 158,3 |
| Численная концентрация частиц $c \cdot 10^{-12}$, см ⁻³ | 4,31 | 6,21 | 17,01 | 9,73 |

Заключение. Представленный метод исследования позволяет оценить влияние внешних воздействий и, в частности, растворителя, близкого по природе к компонентам сольватной оболочки частиц дисперсной фазы, на состояние дисперсной фазы нефтепродуктов и, соответственно, качество нефтепродуктов в условиях производства и применения.

Литература

1. Сюняев, З. И. Нефтяной углерод / З. И. Сюняев. – М.: Химия, 1980. – 270 с.
2. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
3. Унгер, Ф. Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф. Г. Унгер, Н. Г. Андреева. – Новосибирск: Наука: РАН, 1995. – 185 с.
4. Гиниятуллин, В. М. К вопросам о механизме изменения вязкости нефтяных дисперсных систем / В. М. Гиниятуллин, Э. Г. Теляшев, С. Ф. Урманчеев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997. – № 3. – С. 18–20.
5. Исследование ассоциативных структур нефти и битума / Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 58–60.
6. Туманян, Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б. П. Туманян. – М.: ООО «ТУМО ГРУПП»: Изд-во «Техника», 2000. – 336 с.
7. Агрегативная устойчивость тяжелого дистиллятного сырья в присутствии активирующих добавок / Р. Г. Абдульманов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 1. – С. 28–29.
8. Новый метод интенсификации перегонки нефтяных остатков / З. И. Сюняев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1981. – № 10. – С. 3–5.
9. Сюняев, З. И. Перегонка нефтяных остатков в присутствии ароматических концентратов / З. И. Сюняев, В. Р. Мартиросов, Б. П. Туманян // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1982. – № 4. – С. 3–5.
10. Усейнов, А. И. Экспресс-метод вакуумной перегонки мазута в присутствии добавок // А. И. Усейнов, И. И. Стологанов, А. П. Сидоренко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1983. – № 10. – С. 10–11.
11. Гилязетдинов, Л. П. Определение параметров темных частиц дисперсной фазы в нефтяных системах / Л. П. Гилязетдинов, М. Аль-Джомаа // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 3. – С. 27–29.
12. Глаголева, О. Ф. Определение параметров частиц дисперсной фазы в нефтяных системах колориметрическим методом / О. Ф. Глаголева. – М.: ГАНГ, 1996. – 14 с.