

Особенности электрофизических свойств жидких углеводородных сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ

Изучение электрофизических свойств нефтей и жидких нефтепродуктов - важный инструмент для исследования их дисперсной структуры, определяемой, в первую очередь, высокомолекулярными смолисто-асфальтеновыми веществами (САВ). Большой интерес к исследованию электрофизических свойств связан и с промышленным применением электрических полей как для интенсификации технологических процессов (обезвоживание, обессоливание, депарафинизация), так и для контроля за качеством нефтей и нефтепродуктов.

Измерение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости нефтяных дисперсных систем успешно использовали для изучения закономерностей макроскопических структурных фазовых переходов (СФП), таких как переход из связнодисперсного состояния (гель) в свободнодисперсное состояние (золь), что позволило разработать новые методы определения температуры застывания нефтей [1]. До сих пор, однако, недостаточное внимание уделяют изучению в свободнодисперсном состоянии нефтяных систем микроскопических СФП, на уровне отдельных дисперсных частиц и агрегатов молекул САВ. Перспективность применения электрофизических методов к исследованию СФП на микроскопическом уровне была подробно продемонстрирована для полимеров [2].

Цель настоящей работы - использование электрофизических методов для изучения особенностей ассоциации и диспергирования САВ в достаточно простой модельной жидкой среде при температурах выше температуры застывания.

Необходимо отметить, что в большинстве проводившихся ранее исследований диэлектрических свойств [3, 4, 5] подробно изучали влияние концентрационного состава жидкостей, в то время как шаг изменения температуры (5°C и более) был слишком велик для выявления детального характера термических особенностей, связанных с осуществлением микроскопических СФП.

Дисперсионной средой модельной жидкости служил толуол (ч.д.а.), источником дисперсной фазы – гудрон западносибирской нефти (Новоуфимский НПЗ) с массовой долей асфальтенов 10,9 %. Проведенные ранее исследования вязкости подобных жидкостей с концентрациями гудрона от 30 до 300 г/л [6] показали, что несмотря на различия концентрационного состава, в одном и том же интервале температур (17°C - 30°C) наблюдаются резкие изменения энергии активации вязкого течения. Эти температурные особенности были отождествлены с осуществлением СФП в асфальтеновых микрочастицах и последующей перестройкой их сольватных оболочек, состоящих из молекул смолистых и ароматических веществ.

Электрофизические свойства жидких сред в высокочастотных электрических полях (до частот $\omega=10$ ГГц) изучали с помощью автоматического временного диэлектрического спектрометра производства ЦНТДИСИ КНЦАН СССР (г. Казань). При температуре $T=22^{\circ}\text{C}$ были исследованы спектры комплексной диэлектрической проницаемости [7]:

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega),$$

где действительная часть $\varepsilon'(\omega)$ в пределе малых частот совпадает с обычной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon=\varepsilon'(0)$ для статического поля; мнимая часть $\varepsilon''(\omega)$ связана с релаксационными диэлектрическими потерями в системе молекулярных диполей. Рассчитывали также тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\varphi = \varepsilon'' / \varepsilon'$, описывающий долю энергии переменного поля, поглощаемой в веществе за один период колебаний.

На рис.1 показаны типичные зависимости $\varepsilon'(\omega)$, нормированные к соответствующим статическим значениям $\varepsilon'(0)$. Видно, что для чистого толуола (кривая 1) характерна нормальная дисперсия диэлектрических свойств – рост величины ε' с увеличением частоты поля. Для смеси толуол – гудрон, содержащей высокомолекулярные САВ (кривая 3), поведение диэлектрической проницаемости

меняется качественным образом и наблюдается аномальная дисперсия – уменьшение ε' с ростом ω . Изменение характера дисперсии в присутствии САВ можно объяснить тем, что при достаточно высоких частотах крупные молекулы и агрегаты молекул САВ, обладающие значительными дипольными моментами, не успевают переориентироваться по направлению переменного электрического поля. Меньшая степень аномальной дисперсии для чистого гудрона (кривая 2) может являться следствием формирования в высоковязкой среде достаточно стабильных диполь-дипольных агрегатов САВ с относительно малыми суммарными дипольными моментами.

На рис.2 показано влияние частоты электрического поля на тангенс угла диэлектрических потерь исследованных жидкостей. На спектрах $\text{tg}\varphi(\omega)$ присутствуют максимумы поглощения, которые отвечают различным типам молекулярных релаксационных процессов в жидких средах. В показанном диапазоне частот можно выделить две полосы поглощения - ниже 100 МГц и в диапазоне 150 - 250 МГц. По положениям максимумов этих полос можно определить соответствующие времена диэлектрической релаксации $\tau_1 \approx 17$ нс и $\tau_2 \approx 4,5$ нс. Высокочастотная полоса поглощения, характеризуемая временем релаксации τ_2 , наблюдается как в толуоле (кривая 1), так и в чистом гудроне (кривая 2), а также в смеси толуол-гудрон (кривая 3). Характерным признаком наличия в жидкой среде высокомолекулярных САВ является появление нового максимума поглощения при частотах, не превышающих нескольких десятков МГц. Возникновение низкочастотного максимума связывают [8, 5] с наличием в среде крупных частиц и комплексов, обладающих высокой инерционностью и, следовательно, большим временем релаксации τ_1 . Хорошее разрешение низкочастотного максимума на кривой 2 свидетельствует о том, что в чистом гудроне комплексы САВ достаточно однородны по размерам. Для смеси толуол-гудрон (кривая 3) высокочастотный и низкочастотный максимумы поглощения сливаются, что можно объяснить осуществлением при температуре проведения измерений процессов частичной диссоциации комплексов САВ и изменения состава их сольватных оболочек.

Влияние температуры на электрофизические свойства жидких сред изучали при низких частотах электрического поля ($\omega = 1008$ Гц), с помощью

термостатируемой цилиндрической ячейки (конденсатора), между электродами которой находилась исследуемая жидкость. При измерениях методом конденсатора [9, 10] вещественную часть комплексной диэлектрической проницаемости рассчитывают по результатам измерений электрической емкости заполненной ячейки C и пустой ячейки C_0 :

$$\varepsilon' = C / C_0 .$$

Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости при этом определяется потерями энергии, обусловленными электропроводностью жидкости, и ее величину рассчитывают как:

$$\varepsilon'' = 1 / C_0 R \omega,$$

где R - электрическое сопротивление ячейки, ω - частота переменного поля.

У жидкостей, содержащих САВ, обнаружены аномалии электрофизических свойств в тех же температурных диапазонах, в которых ранее наблюдались аномалии вязкого течения [6]. На рис. 3 показано влияние температуры на величину ε' смеси толуол - гудрон с концентрацией гудрона 282 г/л. Приведены результаты, усредненные по нескольким сериям измерений. Видно, что в исследованном диапазоне температур наблюдаются два относительно стабильных состояния жидкой среды, характеризующиеся различными, но примерно постоянными, значениями диэлектрической проницаемости. Переход от одного состояния к другому осуществляется в температурном интервале 292-306 К и сопровождается характерным ступенчатым спадом величины ε' . Подобные немонотонные изменения зависимости $\varepsilon(T)$, указывают на осуществление СФП в исследуемых жидких дисперсных средах [2, 4, 5]. Наличие восходящих участков $\varepsilon(T)$ обычно связывают с увеличением дисперсности нефтяных систем при повышении температуры. При нагревании ε растет вследствие "освобождения" полярных групп, участвующих в образовании молекулярных ассоциатов САВ. Монотонное медленное уменьшение $\varepsilon(T)$ может наблюдаться в растворах САВ после завершения диссоциации их коллоидных структур на отдельные базовые элементы, содержащие асфальтеновые ядра и сольватные оболочки из смолистых и ароматических веществ [4, 5]. Подобное снижение ε объясняют тем, что при повышении температуры понижается удельный вес вещества и растет скорость движения молекул, что препятствует ориентации диполей в электрическом поле.

Наблюдаемый на рис. 3 спад величины ϵ' в узком температурном интервале может быть связан с СФП внутри самих базовых элементов САВ – например, с осуществлением полиморфного превращения асфальтеновых ядер [6], приводящего к уменьшению их дипольных моментов.

При измерениях температурных зависимостей мнимой части диэлектрической проницаемости обнаружено сравнительно быстрое возрастание величины ϵ'' с увеличением температуры. В исследованиях методом конденсатора подобный рост связан с увеличением подвижности различных носителей заряда дисперсных нефтяных систем [12, 13] и с результирующим изменением электропроводности жидкости :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-U_3/kT) ,$$

где U_3 – энергия активации электропроводности [10, 11]. Отклонения энергии активации от постоянного значения [т.е. отклонения от гладкой экспоненциальной зависимости $\epsilon''(T)$] могут указывать на осуществление СФП в нефтяных системах. Эти, сравнительно слабые, отклонения можно выявить путем нормирования результатов измерений $\epsilon''(T)$ к их гладкой аппроксимации $\epsilon''_A = \epsilon''_0 \exp(-U_3/kT)$. Наилучшая аппроксимация измеренных зависимостей $\epsilon''(T)$ была получена при использовании энергий активации $U_3=0,15-0,16$ эВ. Ранее, при измерениях динамической вязкости η этой же жидкой среды в диапазоне температур 290-300 К, было получено значение энергии активации $U_B=0,145$ эВ [6]. Выполнение условия $U_3 \approx U_B$ соответствует правилу Писаржевского-Вальдена $\eta\sigma = \text{const}$ и свидетельствует в пользу механизма электрофоретической (ионной) проводимости нефтяных систем, содержащих САВ [12], где носителями заряда могут являться частицы асфальтенов [3]. В альтернативной же модели электронного механизма электропроводности [13], предполагается отсутствие корреляции с вязкостью системы.

На рис. 4 представлены результаты измерений $\epsilon''(T)$ для смеси толуол - гудрон с концентрацией гудрона 282 г/л. Температурные зависимости нормированы описанным выше способом и усреднены по нескольким сериям измерений. На рисунке хорошо видны две области относительно стабильных состояний жидкой среды по обе стороны минимума ϵ''/ϵ''_A в температурном интервале 292-306 К. Появление подобного минимума можно отождествить с

осуществлением обсуждавшегося выше СФП в асфальтовых ядрах коллоидных частиц. Так как ε'' пропорциональна поглощенной энергии, наличие экстремума этой величины указывает на то, что данному СФП соответствует отличная от нуля скрытая теплота перехода. Как известно, подобное свойство характерно для структурных фазовых переходов первого рода [14]. В заключение обсуждений результатов рис. 4 необходимо отметить, что обнаружение микроскопических СФП может быть осуществлено лишь на пределе чувствительности использованных методов измерения мнимой части диэлектрической проницаемости. Так, изменения энергии, связываемые со скрытой теплотой СФП, не превышают 1% полных регистрируемых диэлектрических потерь.

Таким образом, проведенные измерения подтвердили чувствительность электрофизических методов исследования не только к наличию в нефтяных системах высокомолекулярных смолисто-асфальтовых веществ, но и к осуществлению структурных преобразований дисперсных систем с участием молекул САВ и их агрегатов. При этом могут быть зарегистрированы не только макроскопические изменения структуры, типа гель-золь, но и структурные превращения на уровне отдельных частиц дисперсной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куркова З.Е., Мансуров Р.И., Бриль Д.М. // В сб. науч. тр. *Проблемы химии нефти*. Новосибирск: Наука, Сиб. Отд. РАН, 1992, с. 128-132.
2. Blythe A.R. *Electrical properties of polymers*. Cambridge Univ. Press, 1977. – 191 p.
3. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М. *Аномальные нефти*. М., Недра, 1975. -168 с.
4. Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. *Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти*. М., Наука, 1979. - 269с.
5. Сафиева Р.З. *Физикохимия нефти*. М., Химия, 1998. - 448с.
6. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. - ХТТМ, (в печати)
7. Брандт А.А. *Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах*. М., Физматгиз, 1963. - 403 с.
8. Сагитова Ч.Х., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. // В сб. трудов между. конф. «Проблемы комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и природных битумов». Казань, ИОФХ КНЦ РАН, 1994. Т. 4. С 203.
9. Надь Ш.Б. *Диэлектрометрия, пер. с венг.*, М., Энергия, 1976. - 200 с.
10. Эме Ф. *Диэлектрические измерения, пер. с нем.*, М., Химия, 1967. - 223 с.
11. Богородницкий Н.П., Волокобинский Ю.М., Воробьев А.А., Тареев Б.М. *Теория диэлектриков*. М., Энергия, 1965. - 344 с.
12. Крылов И.Ф., Соколова Г.И., Власов Н.Ф., Глушенков М.Ю. – ХТТМ, 1991, № 9, с.26 – 33.
13. Белоусов А.И., Бушуева Е.М. – ХТТМ, 1985, № 10, с.24 – 25.
14. Фольмер М. *Кинетика образования новой фазы, пер. с нем.* М., Наука. 1986. - 208 с.

Рис. 1. Нормированные частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости для жидких сред ($T=22^{\circ}\text{C}$). **1** – толуол; **2** – гудрон; **3** – смесь толуол – гудрон (282 г/л).

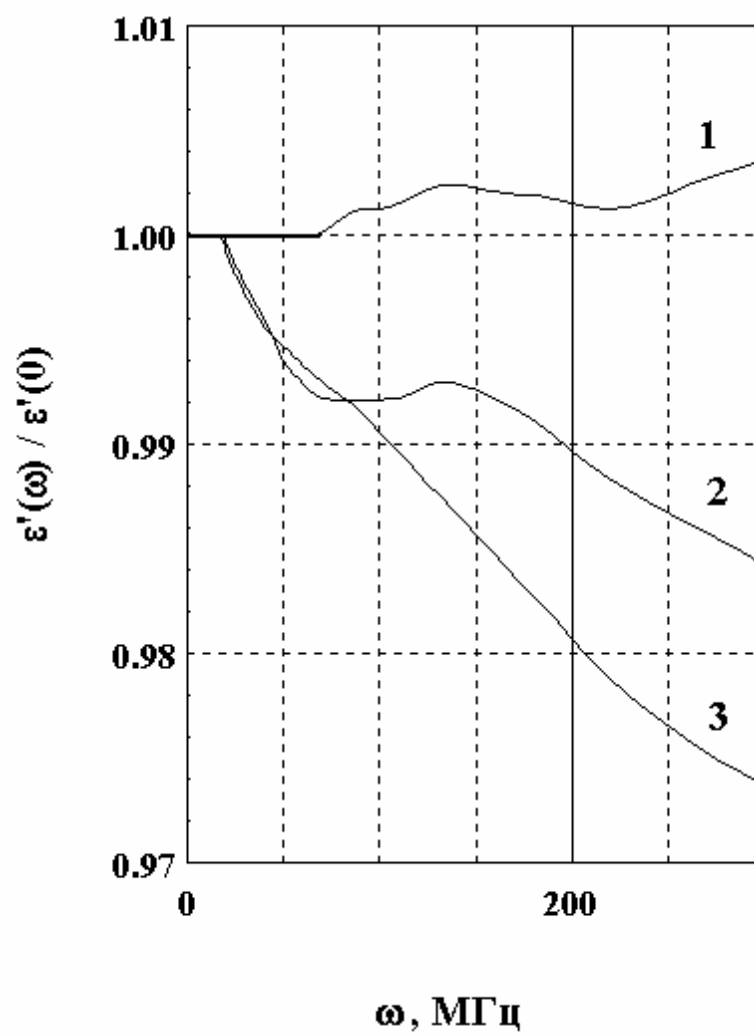


Рис. 2. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для жидких сред ($T=22^{\circ}\text{C}$). **1** – толуол; **2** – гудрон; **3** – смесь толуол – гудрон (282 г/л).

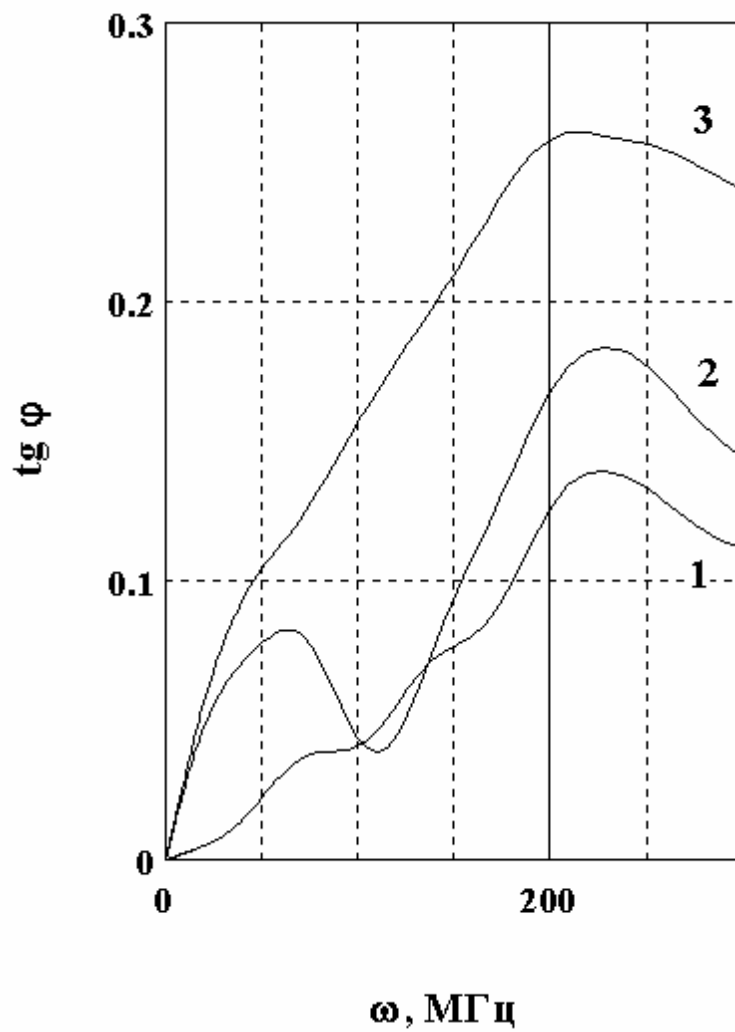


Рис. 3. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для жидкой смеси толуол – гудрон с концентрацией гудрона 282 г/л.

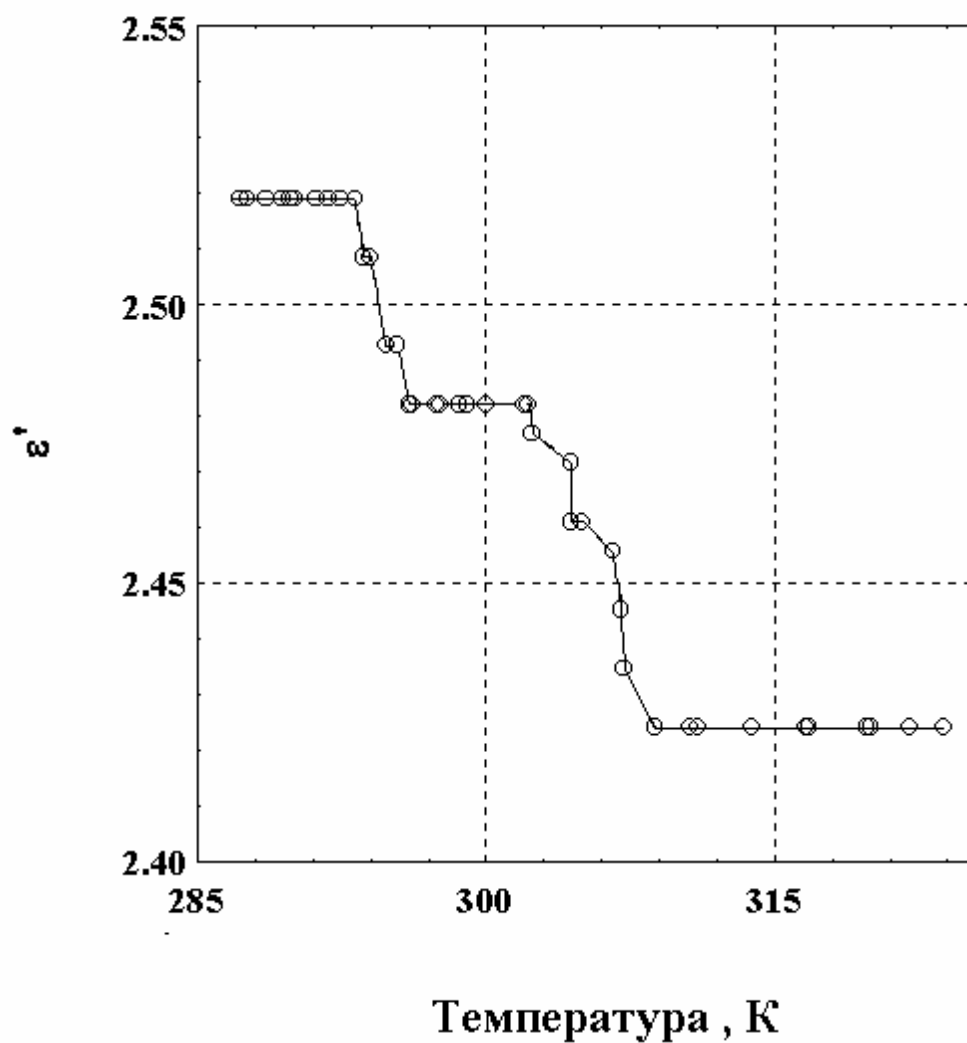


Рис. 4. Нормированная температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости для жидкой смеси толуол – гудрон с концентрацией гудрона 282 г/л.

