

ХИМИЯ

УДК 665.45:514.18

ИЕРАРХИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СТРОЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И БИТУМОВ

канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЕВ
(Полоцкий государственный университет)

На основании результатов оптической и атомно-силовой микроскопии предложено новое видение строения нефтяных остатков и битумов. Показано, что им свойственно иерархическое строение, основным элементом которого являются агрегаты смолисто-асфальтеновых частиц тороидальной формы.

В соответствии с современными коллоидно-химическими представлениями тяжелые нефтяные остатки ~ это сложные дисперсные системы, отличающиеся друг от друга составом, строением и соотношением структурированных и неструктурированных компонентов. Они являются гетерогенными системами с сильно развитой поверхностью раздела между фазами и состоят из двух или более числа фаз. Причём по крайней мере одна из них обладает достаточно высокой дисперсностью и распределена в окружающей сплошной дисперсионной среде. Дисперсные системы вследствие сильно развитой межфазной поверхности обладают рядом особых характерных свойств: избытком свободной энергии, повышенной химической активностью, адсорбционной способностью и являются часто термодинамически или агрегативно неустойчивыми.

Свойства нефтяных остатков в значительной степени определяются их дисперсной структурой, которая оказывает сильное влияние на условия их дальнейшей технологической переработки и использования. В связи с этим вопросам изучения структуры нефтяных остатков посвящено достаточно много работ - это труды А.С. Колбановской, З.И. Сюняева, Ф.Г. Унгера, Д.В. Куликова, Т.Ф. Йена и многих других. Однако несмотря на это теория строения нефтяных остатков требует уточнения и развития.

Основные компоненты нефтяных остатков - асфальтены, смолы, гетероорганические соединения,

углеводороды различного группового состава и строения. По общепринятой точке зрения, асфальтены, сольватированные смолами, и гетероорганическими соединениями, составляют дисперсную фазу, которая распределена в сплошной, в основном углеводородной, дисперсионной среде. На сегодняшний день существует ряд точек зрения на строение смолисто-асфальтеновой дисперсной фазы нефтяных остатков. На наш взгляд, наиболее разработанными являются взгляды ученых уфимской научной школы и Т.Ф. Йена.

В странах Европы и северной Америки значительное число специалистов придерживается взглядов Т.Ф. Йена на строение битумов и нефтяных остатков. В соответствии с ними [1] битумы, как и нефть, являются коллоидными системами. На рисунке 1 показаны основные этапы агрегации таких систем.

Их основным элементом являются ассоциированные молекулы асфальтенов. Вследствие высокой полярности и большого сродства, они адсорбируют на поверхности смолы, которые обеспечивают коллоидную стабильность системы. Обычно асфальтеновая мицелла, по мнению Йена, имеет строение обратной мицеллы. При этом полярные фрагменты асфальтенов ориентируются к центру (микрочастицы воды, глины, соединений металлов). Основной движущей силой, способствующей образованию коллоидной частицы, рассматривается водородная связь.

При определенных условиях асфальтены могут менять свое расположение с образованием мицеллы Хартли [1]. Агрегаты мицелл называются супермицеллами и гигантскими супермицеллами. Углеводородные компоненты битума и нефтяных остатков могут быть блокированы внутри скопления мицелл и супермицелл.

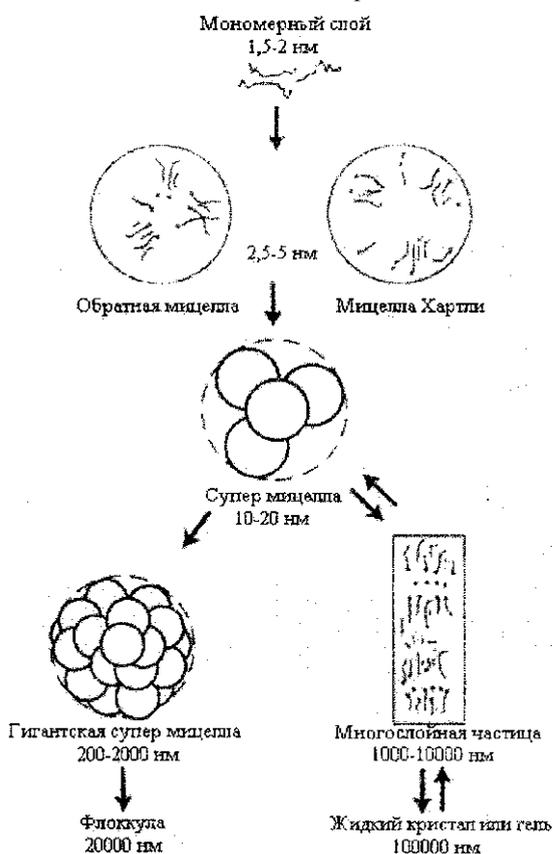


Рис. 1. Агрегация молекул асфальтенов по представлениям Т.Ф. Йена [1]

Тогда они ведут себя как межмицеллярная среда. Введение в систему поверхностно-активных веществ может изменять расположение асфальтенов и тем самым усиливать или ослаблять их агрегацию и коллоидную стабильность системы в целом.

При взаимодействии асфальтенов и их мицелл в битумах и нефтяных остатках могут формироваться надмолекулярные структуры различных размеров (см. рис. 1). Кроме крупных частиц (гигантских супер мицелл и флоккул) предпочтительно сферической формы, ассоциаты асфальтенов, но Йену, могут

образовывать объемные многослойные частицы [1] с последующим переходом их в состояние, характерное для жидких кристаллов.

Теория уфимских ученых о фрактальности парамагнитных образований и гипотеза иерархических уровней роста дисперсной фазы [2] явилась продолжением работ по объяснению строения нефтяных остатков З.И. Сюняева и Ф.Г. Унгера. Модель асфальтенов ими представляется ломаной ветвистой линией или типичной фрактальной структурой (рис. 2).

Она предполагает наличие некоторого образующего систему элемента - частицы (молекулы асфальтена, смолисто-асфальтенового комплекса) - и взаимодействия ее с аналогичными образованиями. Причем не имеет значения, какова природа частиц, в результате чего они образуются, каков их размер, а учитывается лишь дальнейшее поведение частицы в процессе (диффузия, агрегация), т.е. механизм ассоциации. На основании компьютерного моделирования показаны этапы роста первичного фрактального кластера смолисто-асфальтенового комплекса.

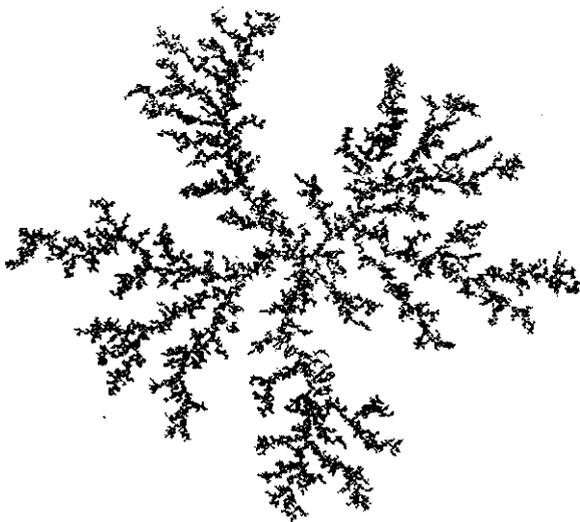


Рис. 2 Фрактальный DLA-кластер, полученный при помощи модифицированной модели [3]

Используя процедуру скейлинга (масштабно-преобразования) [2], авторы теории доказывают иерархический характер строения нефтяных остатков (рис. 3).

И.Р. Кузеев и Д.В. Куликов [3] приводят 4 характерных масштаба надмолекулярной структуры, выявленных на основе результатов трансмиссионной и оптической микроскопии в нефтяных пиролизных пеках:

- 1) первичные асфальтувые ассоциаты 7...10 нм;
- 2) сфероидные образования 100...900 нм;
- 3) зернистая структура с характерным размером зерна (1...5) * 10⁶ нм
- 4) скопления зерен (2...7) * 10⁵ нм.

Свое видение строения дисперсных систем, содержащих смолисто-асфальтеновые вещества, специалисты уфимской научной школы предложили, в основном, на основании результатов имитационного компьютерного моделирования. Недостатком таких представлений, по-видимому, является отсутствие прямых доказательств их точки зрения для более широкой группы асфальтеносодержащих систем.

Таким образом, в настоящее время в научных кругах существуют различные взгляды на теорию строения битумов и нефтяных остатков.

Общим для них всех является отнесение их к гетерогенным системам, свойства которых зависят не только от компонентного состава, но и от дисперсности, характера взаимодействия дисперсных образований между собой, интенсивности и величины внешних воздействий.

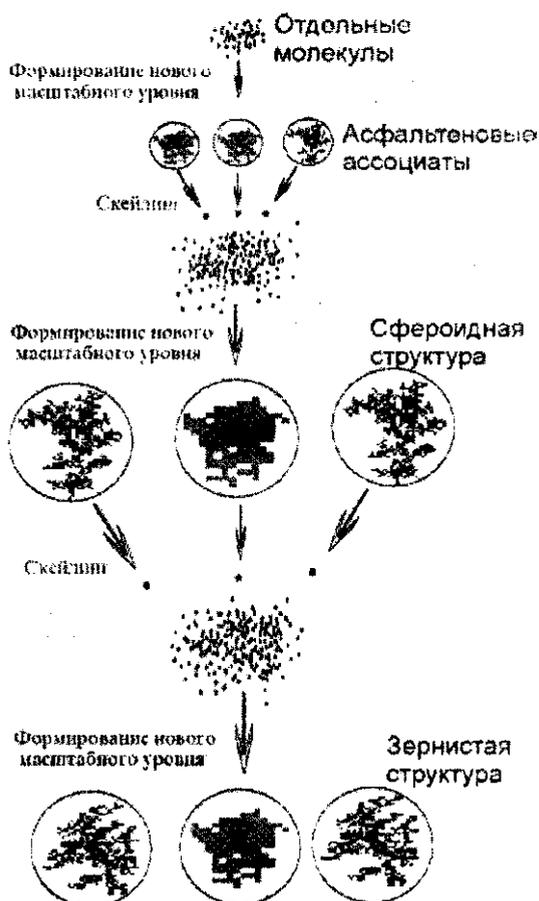
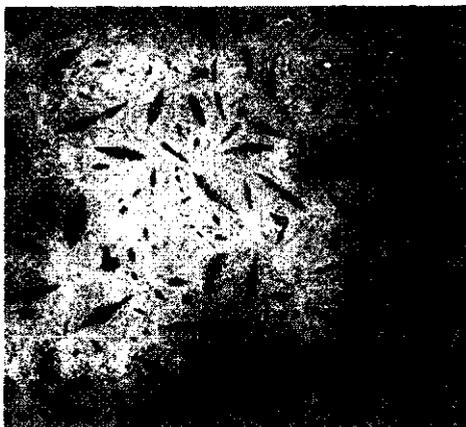
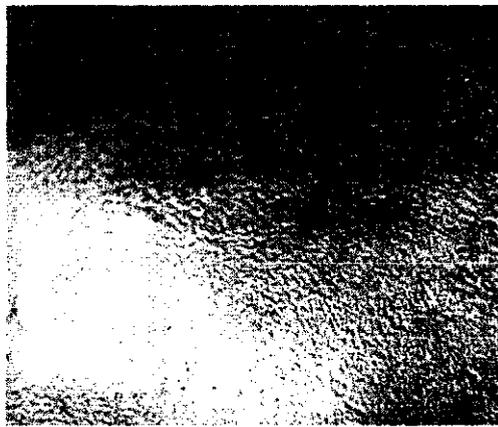


Рис. 3 Иерархическая последовательность стадий роста дисперсной фазы в критических точках [3]

Изучение топографии поверхности битумов и нефтяных остатков (рис. 4 и 5) с помощью оптической микроскопии показано наличие в них как минимум двух типов макроструктур гофровой и зернистой структуры (хорошо видны уже при увеличении 50 или 100 крат) [4]. Гофровые структуры способны существовать отдельно друг от друга (рис. 4, а) и создавать скопления причудливой формы (рис. 5, а). Они легко образуются в нефтяных остатках и битумах, имеющих температуру размягчения до 55...60 °С при относительно небольших скоростях охлаждения образца (около 1 °С/мин).



а)



б)

Рис. 4. Гофровая и зернистая структура окисленных битумов при медленном охлаждении, х 200:
а - битум БНД 90/130; б - битум БН 90/10

На рисунке 5, а показана поверхность гудрона, представляющая собой ассоциацию структур гофрового типа. На основании результатов оптической микроскопии доказано, что продолговатые элементы в виде «лодочек» - это гофры, расположенные под поверхностью нефтяного остатка.



а)



б,

Рис. 5. Поверхность гудрона, формирующаяся при медленном (а) и быстром (б) охлаждении разогретого до 150 *С образца, х500

На рисунке 6 представлен увеличенный вид гофрового образования.



Рис. 6. Поверхность остатка висбрекинга, формирующаяся при медленном охлаждении, х 10000



Рис. 7. Гофровая структура на поверхности битума БНД 90/130, полученная с помощью атомно-силового микроскопа

Что может представлять собой структура, дающая на поверхности битума гофроподобные образования? Это, на наш взгляд, кластер, имеющий форму либо спирали, либо совокупности торов, каждый виток которых образован из более мелких элементов (рис. 8). Трудно представить, что отдельные частицы, не связанные химически между собой, могут сформировать макроструктуры спирального типа. Поэтому было сделано предположение о том, что гофровая структура, наблюдаемая на поверхности (нами доказано ее существование и в объеме) нефтяных остатков и битумов образуется из элементов, имеющих форму тора (назовем его большим тором) с внешним диаметром от 1 до 1.5 мкм и диаметром его кольцевой части 0,3...0,5 мкм.

При большом увеличении (10000 крат) в зернистой структуре нефтяных остатков (рис. 9) прослеживаются существенно более мелкие, чем на рисунке 6, фрагменты, также гофрового типа. На основании этого была высказана гипотеза о том, что зернистая структура должна состоять из элементов, похожих по форме на те, из которых образуются крупные гофры, показанные на рисунках 6 и 7. Особо четко их мы можем видеть в центре рисунка 9, б. Они также состоят из тороидальных образований (средние торы), однако диаметр последних составляет 200...400 нм.

Анализируя представленные материалы, а также целый ряд закономерностей по изменению свойств, которые проявляются при введении различных веществ в нефтяные остатки и битумы, для объяснения их строения была взята точка зрения Йена, в основе базирующаяся на коллоидном подходе к ним [1].

Нами, а также зарубежными авторами [5] на основе результатов, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии, доказано, что гофровые структуры это объемные образования, ребра которых имеют выпуклую форму, возвышающуюся над поверхностью нефтяного остатка или битума на 50...100 нм (рис. 7). Расстояние между центрами ребер составляет 0,8... 1,1, а толщина ребра 0,3...0,5 мкм. Длина гофры обычно составляет 3,5...10,0 мкм, однако для отдельных типов нефтяного остатка, его свойств и условий приготовления образца она может достигать 150 мкм.

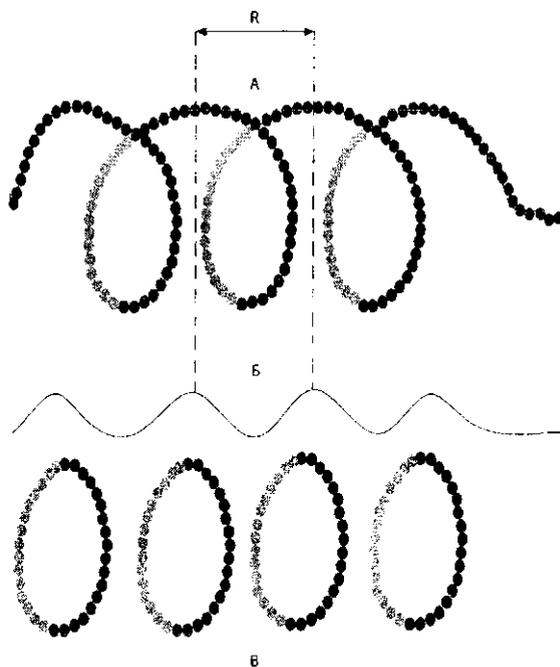
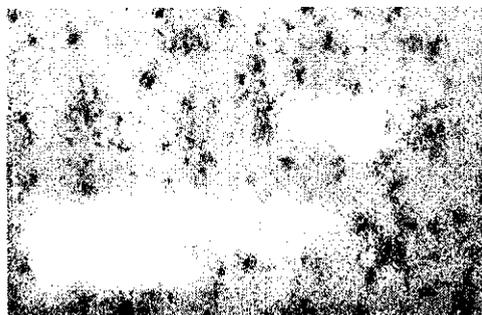
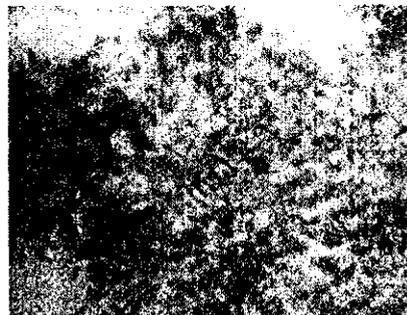


Рис. 8. Возможное строение гофровых структур: А – условное пространственное строение спиралевидного кластера; Б – рельеф поверхности, образующийся при наличии в битуме гофровых структур; В – условное пространственное строение торообразных кластеров; R – расстояние между соседними ребрами гофры



а)



б)

Рис. 9. Поверхность гудрона (а) и остатка висбрекинга (б), формирующаяся при быстром охлаждении, x 10000

Анализ результатов атомно-силовой микроскопии битумов, для которых характерной является зернистая макроструктура (рис. 10), подтверждает тот факт, что средние торы (расположены в нижней части рисунка) имеют диаметр примерно 200...400 нм. Кроме того, на рисунке 10 можно видеть, что данные образования в свою очередь являются ассоциацией малых торов с внешним диаметром около 100...150 нм, которые также состоят из отдельных ассоциированных элементов. На сегодняшний день мы не можем с уверенностью говорить о форме этих нанобразований. На приведенном рисунке они просматриваются как стержнеподобные частицы со средними размерами 15 нм (толщина) x 40 (длина) нм. Однако не исключено, что они имеют тороидальное строение (назовем их супермалые торы).



Рис. 10. Тороидальные образования, формирующиеся в битуме, имеющем зернистую макроструктуру, получены с помощью атомно-силовой микроскопии, участок 10 на 5 мкм

На наш взгляд, при умеренной кислотности или основности молекулы асфальтенов в нефти, нефтяных остатках и битумах ассоциируются с образованием первичных коллоидных частиц, имеющих строение, аналогичное строению обратной мицеллы. При повышенном содержании в нефтяном остатке компонентов основного или кислотного характера, а также в некоторых других случаях обратная мицелла может перестраиваться в мицеллу Хартли. Это предположение не противоречит мнению Йена,

При концентрациях асфальтенов в нефтяных системах выше 1.. 2 %, вероятно, мицелла приобретает вид стержня либо визикулы (рис. 11). Такая частица имеет толщину от 3 до 10 нм и диаметр тора (или длину «стержня») 8...15 нм [6]. Обладая повышенной искривленностью поверхности и возникающими при этом неоднородностями электронной плотности, ассоциаты асфальтенов концентрируют (сольватируются) на своей поверхности компоненты нефти, близкие к ним по строению и свойствам (смолы, гетероорганические соединения, полициклические ароматические углеводороды). Количество этих компонентов определяется не только природой асфальтенов и самой нефти, но и целым рядом факторов, в том числе интенсивностью и характером внешних воздействий (присутствие растворителей и поверхностно-активных веществ (ПАВ), различные скорости нагрева или охлаждения, ультразвуковая обработка и т.п.).

Следует отметить, что при изменении условий количество молекул, адсорбированных на поверхности асфальтеновых частиц, может изменяться. При этом происходит перераспределение углеводородов между фазами, что оказывает влияние на свойства всей системы в целом.

Если проанализировать описанные выше размеры зафиксированных нами тороидальных образований, то выявляется следующая закономерность.

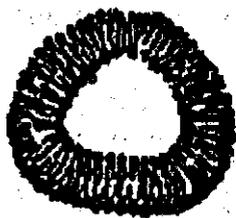
Рис. 11. Возможные микроструктуры асфальтенов в нефтяных остатках:

а – «стержень»;

б – однокамерная визикула



а)



б)

Каждый новый масштабный уровень отличается от предыдущего примерно на величину 3,14 (число л). Сегодня мы не знаем точный смысл этого коэффициента масштабирования. Возможно, это действительно число π , или значение фрактальной размерности для тороидальных структур.

Если мы разделим размер обнаруженных нами на основании данных атомно-силовой микроскопии наиболее мелких наночастиц (15 x 40 нм) на 3,13, то получим соответственно величины 4,8 на 12,7 нм, которые полностью совпадают с данными, полученными и Т.Ф. Йеном [1] и И.Р. Кузеевым [3], для первичных асфальтеновых ассоциатов.

«Стержни» или визикулы при определенных условиях (например, в зависимости от концентрации асфальтенов, температуры и вязкости нефтяной системы) могут подвергаться ассоциации с образованием супермалых торов, которые в свою очередь при агрегации формируют малые торы, из которых состоят средние, а из последних - большие торы.

Если дальнейшей самоорганизации нефтяной системы не происходит, то нефтяной остаток или битум приобретает зернистое строение.

В случае агрегации больших торов формируются гофры. Нельзя исключать и возможность формирования из названных нами гофровых структур суперторов и их последующую агрегацию. Факт их существования подтвержден нами при анализе топографии поверхности битума, модифицированного некоторыми присадками. Таким образом, по данному предположению в нефтяных остатках и битумах протекает многоэтапное образование самоподобных структур, схематическое изображение которых представлено на рисунке 12.

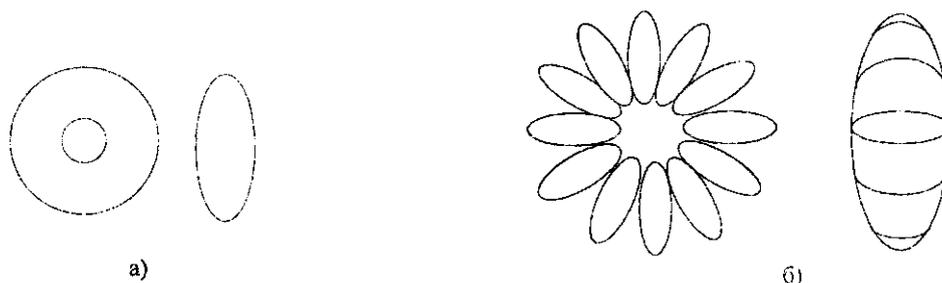


Рис. 12. Торообразные элементы (виды спереди и сбоку): а – при малом увеличении; б – при большом увеличении

Если сопоставить по размерам выявленные нами надмолекулярные структуры, то подучается следующий ряд масштабных уровней, приведенных в таблице.

Наименование и размеры выявленных надмолекулярных структур в сопоставлении с известными моделями

Предлагаемая классификация надмолекулярных образований в смолисто-асфальтеновых веществах (САВ)					По Т.Ф. Йену [1], нм	По И.Р. Кузеву [3], нм
Наименование структуры САВ	Измеренные значения, нм		Расчетные значения, нм			
	длина (диаметр)	ширина	длина (диаметр)	ширина		
Супергофры (агрегаты гофр)	10000...150000	3000...10000	12198*	4582	1000...10000 многослойная частица	10000.. 50000 зернистая структура
Гофры или супертор	3500...5000	1200...1600	3885	1459		..
Большие торы	1000...1500	300...500	1237	465	200...2000 гигантская супермицелла	100...900 сфероидные образования
Средние торы	200...400	100...150	394	148		..
Малые торы	100...150	50...60	126	47
Супермалые торы	40	15	40	15	10...20 супермицелла	..
Мицеллы в виде «стержней» или визикул	12,7	4,8	2...5	7...10

* - Фигура в виде тора.

Налицо иерархическое строение нефтяных асфальтенов содержащих систем. По-видимому, можно говорить об их фрактальном характере, так как фракталы, по определению, - это объекты древовидной, кораллоподобной и других сложных форм, обладающие свойствами однородности и самоподобия, а также особенностью неплотно занимать окружающее их пространство [7].

Строгая иерархичность строения пока нами не выявлена только на последнем макроуровне.

Супергофры подвергаются ассоциации, но при этом часто наблюдается образование древовидных и кораллоподобных фигур (см. рис. 5, а).

Таким образом, на основании результатов оптической и атомно-силовой микроскопии предложено новое видение строения нефтяных остатков и битумов.

В серии дальнейших публикаций планируется привести сведения по влиянию на структуру и свойства нефтяных систем добавок ПАВ различной природы, твердых парафиновых углеводородов и т.п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yen T.F. Structures and dynamics of asphaltenes. - New York.: Plenum Press, 1998. - 450 p.
2. Мухаметзянов И.З. Структурирование в жидкой фазе и фазовые переходы при термоллизе нефтяных остатков: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Уфа: УНИ, 1990.
3. Куликов Д.В., Мекалова Н.В., Закирничная М.М. Физическая природа разрушения: Учеб, пособие для вузов / Под общ. ред. И.Р. Кузеева. - Уфа.: УГНТУ, 1999.- 396 с.
4. Суховило Н.П., Ткачев С.М., Ощепкова Н.В. Изучение надмолекулярной структуры дорожных битумов // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. 2004. № 4. С. 62- 68.
5. Masson J-F, Leblond V, Margeson J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy //Journal of Microscopy. - 2006. - V. 211, pt. 1, Jan.-P. 17-29,
6. Фенелонов В.Б. МММ без обмана или новое в биометике //Химия и жизнь, 2001. - № 11. С. 8 - 11.
7. Куликов Д.В. Структурная иерархия нефтяных пеков: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Уфа: УГНТУ, 1998.