

07;12

Рентгеновская малоугловая диагностика изменения размера сложных структурных единиц нефтяной дисперсионной системы под воздействием миллисекундного лазерного излучения

© А.П. Петраков

Сыктывкарский государственный университет,
167001 Сыктывкар, Россия

(Поступило в Редакцию 30 октября 1998 г.)

На основе анализа малоуглового рассеяния рентгеновских лучей высокопарафинистой нефтью определен размер ядер сложных структурных единиц. Исследовано изменение размера ядер в зависимости от количества и энергии миллисекундных облучений рубиновым лазером.

Исследование влияния физических воздействий на структуру и свойства нефти играет важную роль в разработке технологии глубокой переработки ее, а также уменьшения вязкости, облегчающее добычу и транспортировку. В настоящее время в нефтяной промышленности уже применяется ультразвуковое воздействие для исключения отложений солей и парафинов в скважинах и трубопроводах [1]. Следует ожидать трансформации свойств нефти и в процессе импульсного лазерного воздействия, широко используемого для изменения структуры различных материалов [2–4]. Лазерное излучение стимулирует химические реакции [5,6], что в сочетании с экстремальными условиями, имеющими место при импульсном облучении, может привести к изменению размера сложных структурных единиц (ССЕ) нефтяных дисперсных систем.

Нефть представляет собой коллоидно-дисперсную систему, ССЕ которой — нефтяная дисперсная единица, состоящая из ядра, окруженного сольватной оболочкой. Ядро образовано из высокомолекулярных алканов, полиареновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ, а сольватная оболочка — из соединений, менее склонных к межмолекулярному взаимодействию [7].

Физические воздействия приводят к изменению размера ССЕ [7], который можно оценить на основе анализа малоуглового рассеяния рентгеновских лучей дисперсными системами [8]. Знание размера необходимо при разделении нефтей на фракции в процессах перегонки, ректификации, стекловании и т. д.

Для повышения точности малоугловую съемку можно проводить на трехкристальном рентгеновском дифрактометре [9–12]. Данная установка позволяет получить высокомонокроматизированное излучение (на выходе щелевого монохроматора с трехкратным отражением практически присутствует только $K\alpha_1$ -излучение) и коллимированное в горизонтальной плоскости (угловая расходимость на выходе трехкратного монохроматора составляет менее 9 angl.s.).

Целью настоящей работы является рентгеновское малоугловое исследование на трехкристальном дифрактометре изменения размера ССЕ нефти под воздействием миллисекундных импульсов рубинового лазера.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовалась высокопарафинистая нефть (содержание парафина 32.1% от массы). Нефтяная пленка толщиной 1 mm помещалась на металлическое кольцо с внутренним диаметром 3 см. Облучение пленки производилось рубиновым лазером, работающим в режиме свободной генерации. Длительность импульса составляла 0.5 ms, плотность энергии $W = 11, 14$ и 18 J/cm^2 , количество облучений — от 1 до 3 раз, диаметр лазерного луча в плоскости пленки 1 см. Лазерное излучение падало перпендикулярно поверхности пленки.

Размер ССЕ исследовался с помощью трехкристального рентгеновского дифрактометра, на $\text{Cu}K\alpha_1$ -излучении. В трехкристальной схеме дифракции нефтяная пленка устанавливалась после монохроматора, перпендикулярно рентгеновскому лучу. Угловое распределение интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного пленкой, регистрировалось кристаллом-анализатором, после которого стоял детектор с широкой щелью. В качестве щелевого монохроматора использовался монокристалл кремния с трехкратным отражением (111). Анализатором также служил кремний, но с однократным отражением (111).

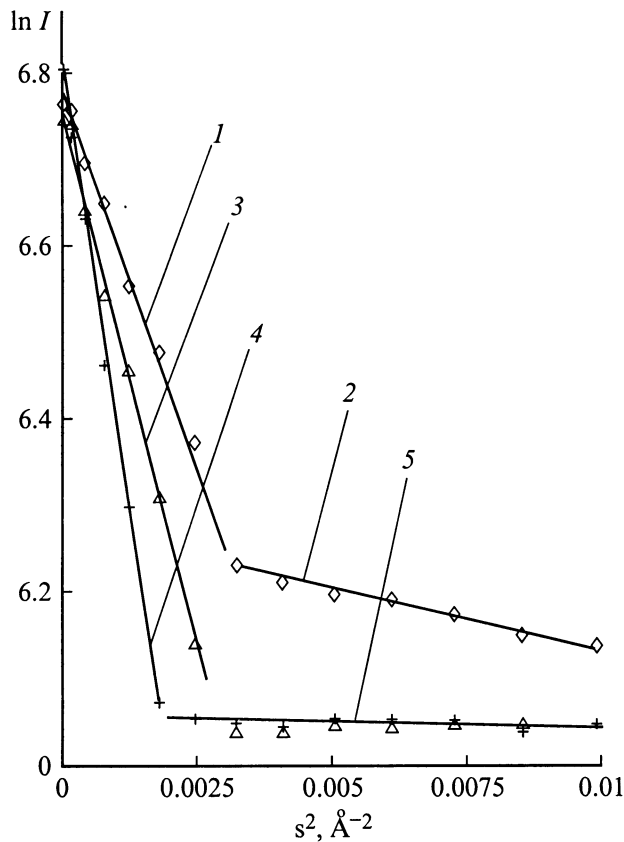
Экспериментальные результаты и их обсуждение

Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей дисперсной системой определяется формулой Гинье

$$I(s) = I_0 \exp(-s^2 r_g^2 / 3),$$

где I_0 — интенсивность рассеяния в нулевой угол, $s = (4\pi/\lambda) \sin(\Theta/2)$, λ — длина волны, Θ — угол рассеяния, r_g — радиус инерции частицы относительно ее центра масс.

Радиус инерции связан с характерными размерами частиц r . В случае рассеяния частицами шарообразной формы эта связь имеет вид $r_g^2 = 3r^2/5$ [9].



Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей нефтяной дисперсной системой: 1, 2 — рассеяние образцом до лазерного облучения; 3 — после однократного облучения с $W = 11 \text{ Дж/см}^2$; 4 — после двукратного облучения; 5 — уровень фона.

На рисунке приведена зависимость $\ln I(s)$ от s^2 (график Гинье). Экспериментальные точки для исходной нефти (до лазерного облучения) ложатся вдоль двух прямых, тангенсы углов с осью абсцисс которых составляют 176.24 и 13.51. После облучения с плотностью энергии 11 Дж/см^2 логарифм интенсивности спадает до уровня фона вдоль одной прямой с тангенсом угла наклона 246.38. Повторное облучение с такой же энергией приводит к более быстрому спаду интенсивности. Экспериментальные точки в этом случае ложатся вдоль прямой с тангенсом угла наклона 416.77. После третьего облучения экспериментальные точки практически совпадают с точками после повторного облучения.

Аналогично себя ведет интенсивность рассеяния рентгеновских лучей образцом, облученным с плотностью энергии 14 Дж/см^2 . При дальнейшем же повышении плотности энергии до 18 Дж/см^2 уже после первого облучения экспериментальные точки совпадают с точками после повторного облучения с $W = 11 \text{ Дж/см}^2$.

Размер рассеивающих частиц можно определить с погрешностью 5% по углу наклона прямых на рисунке. Согласно приведенным выше формулам, для частиц в форме шара справедливо $r = (5 \text{ tg } \alpha)^{1/2}$. На основе малоуглового рассеяния рентгеновских лучей можно

определить только размер более упорядоченной области ССЕ, каковой является ядро [7]. Таким образом, размер ядер ССЕ в исходной нефти составляет 30 и 8 Å. Наличие двух значительно отличающихся размеров означает, что исследуемая нефть представляет собой полидисперсную систему, состоящую из первичных ССЕ двух размеров. Для добываемых нефтей полидисперсность является характерной чертой [7].

В процессе однократного лазерного облучения с $W = 11 \text{ Дж/см}^2$ нефть переходит в монодисперсное состояние, образующиеся при этом вторичные ССЕ имеют ядра с характерным размером 35 Å. Увеличение размера ядер происходит в результате слияния первичных ССЕ. Этот вывод подтверждается исследованиями влияния тепловых, механических, электромагнитных и других воздействий на структуру нефтяных дисперсных систем [8].

Повторное облучение с этой же энергией привело к дальнейшему росту характерного размера до 46 Å, что указывает на слияние вторичных ССЕ. Дальнейшее увеличение количества облучений не сопровождалось ростом размера ядер ССЕ.

Аналогичное изменение размера ядер наблюдалось при облучении с $W = 14 \text{ Дж/см}^2$. После однократного облучения с плотностью энергии 18 Дж/см^2 размер ядер становится таким же, как после двукратного с $W = 11$ или 14 Дж/см^2 . Повторное облучение с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ не влияло на размер ядер, что означает наличие верхнего предела у этой величины.

На основе проведенных исследований можно сделать следующий вывод. Анализ малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с помощью трехкристального рентгеновского дифрактометра позволяет определить размер ядер ССЕ нефтяных дисперсных систем. Миллисекундное облучение рубиновым лазером переводит полидисперсные высокопарафинистые нефтяные системы в монодисперсные с повышением размера ядер ССЕ. С увеличением числа облучений и ростом энергии в импульсах размер ядер может расти до некоторого предела.

Список литературы

- [1] Кузнецов О.А., Ефимов С.А. Применение ультразвука в нефтяной промышленности, М.: Недра, 1983. 286 с.
- [2] Рэди Дж. Действие мощного лазерного излучения. М.: Мир, 1974. 468 с.
- [3] Бушуев В.А., Петраков А.П. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 2. С. 355–364.
- [4] Петраков А.П., Голубев Е.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 1. С. 156–160.
- [5] Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 45. № 6. С. 1018–1042.
- [6] Либерман М.А., Трибельский М.И. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. Вып. 1. С. 194–201.
- [7] Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
- [8] Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.

- [9] *Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М.* Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. М.: Наука, 1989. 152 с.
- [10] *Iida A., Kohra K.* // Phys. St. Sol. (a) 1979. Vol. 51. N 2. P. 533–542.
- [11] *Ратников В.В., Кютт Р.Н.* // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 2. С. 391–393.
- [12] *Бушуев В.А., Петраков А.П.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 1043–1049.