

РАЗРАБОТКА НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

DOI: 10.15593/2224-9923/2015.15.7

УДК 544.77.022; 622.276.72

© Злобин А.А., 2015

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ И САМОСБОРКИ НАНОЧАСТИЦ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

А.А. Злобин

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

Впервые описана новая модель для определения структурных характеристик нефтяных дисперсных систем импульсным методом ядерного магнитного резонанса. Главное ее отличие заключается в подходе, основанном на явлении сольватации, которое приводит к неэкспоненциальной ядерной релаксации молекул углеводородов. Получены формулы для расчета радиуса асфальтенового ядра, толщины адсорбционно-сольватной оболочки дисперсных наночастиц. Проведены эксперименты с модельными дисперсными системами с различными добавками асфальтено-смолистых веществ, исследована структура нативных нефтей с высоким содержанием асфальтенов. Получено, что радиус асфальтенового ядра изменяется от 27 до 106 нм, толщина адсорбционно-сольватного слоя из смол составляет 8–55 нм. Рассмотрен механизм агрегации ядра при изменении содержания асфальтенов. Рост радиуса ядра описывается не монотонной зависимостью, отражающей наличие у асфальтенов долгоживущих метастабильных состояний, что однозначно подтверждается периодическими колебаниями энергии активации дисперсионной среды. Показано, что основную роль в формировании надмолекулярных структур играют слабые водородные связи с энергией 5,6–8,9 кДж/моль, которые обуславливают формирование в дисперсной системе фрактальных агрегатов с переменной плотностью от центра к периферии комплекса. При этом, чем больше линейные размеры конечных агрегатов, тем ниже энергия связи. Расчет фрактальной размерности асфальтеновых кластеров показал, что она составляет 1,739 ед. С использованием энергии активации дисперсной фазы и дисперсионной среды впервые для нативных нефтей построена функция агрегации ядра от безразмерной энергии, которая может быть использована при разработке новых нанотехнологий в нефтепромысловом деле, а также для формирования банка данных структурных параметров нефтей различных регионов.

Ключевые слова: метод ядерного магнитного резонанса, структура нефтяных дисперсных систем, размер асфальтенового ядра и сольватной оболочки, фрактальная размерность, агрегация асфальтенов.

EXPERIMENTAL RESEARCH OF NANOPARTICLE AGGREGATION AND SELF-ASSEMBLY IN OIL DISPERSED SYSTEMS

A.A. Zlobin

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

For the first time a novel model is described for determination of structural characteristics of oil dispersed systems by a pulse method of nuclear magnetic resonance. Its main feature is in an approach based on the phenomenon of solvation which leads to non-exponential nuclear relaxation of hydrocarbon molecules. The formulae for the calculation of the asphaltene nucleus radius, thickness of the adsorption solvate shell of dispersed nanoparticles are produced. The experiments with dispersed systems with various additives of asphaltene-tarry substances are conducted, the structure of native oils with high asphaltene content is explored. It is established that the radius of the asphaltene nucleus varies from 27 to 106 nm, while thickness of the adsorption-solvate resin layer is 8–55 nm. A mechanism of nucleus aggregation is examined under asphaltene content modification. An increase of nucleus radius is not described by monotonic dependence meaning that asphaltenes possess lasting metastable states, which is immediately confirmed by periodic fluctuations of dispersion medium activation energy. It is shown that the weak hydrogen bonds of 5.6–8.9 kJ/mole condition formation of fractal aggregates with variable density from the center to the complex periphery in a dispersed system, thus playing the key role in formation of supermolecular structures. The bigger the linear dimensions of the finite aggregates are, the lower the bond energy is. The calculation of fractal dimensionality of asphaltene clusters showed that it makes 1.739. Drawn upon activation energy of disperse phase and dispersed medium, the function of nucleus aggregation vs dimensionless energy is built for the first time for native oils. The function can be used in development of new nanotechnology in oil industry and in creation of a data bank of structural parameters of oils in various regions.

Keywords: nuclear magnetic resonance, structure of oil dispersed systems, dimensions of asphaltene nucleus and solvate shell, fractal dimensionality, asphaltene aggregation.

Введение

В настоящее время метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко и эффективно используется для анализа структуры жидких фаз (комплексов и ассоциатов) в физической химии [1, 2], а также в нефтяной геологии для определения физических свойств горных пород, нефтенасыщенности, вязкости в поровом объеме [3] и эффективности действия химреагентов. Однако, несмотря на уникальные свойства (экспрессность, высокая информативность), до сих пор отсутствуют работы по анализу ЯМР микроструктурных параметров природных нефтяных дисперсных систем (НДС) в свободном (неограниченном) объеме и непосредственно в микрообъеме нефтяных пород. Это объясняется сложным составом добываемых нефтей, высоким содержанием асфальтено-смолистых веществ (АСВ) и отсутствием теоретических моделей ядерной релаксации в них. Тем не менее это направление исследований имеет, несомненно, большой научный и практический интерес в связи с разработкой современных нанотехнологий по интенсификации процессов разработки, добычи и транспорта нефти.

В представленной работе описана комплексная модель для расчета структурных характеристик наноагрегатов и проведены эксперименты с нативными нефтями различных продуктивных объектов.

Исследование модельных нефтяных дисперсных систем

Экспериментально измеряемыми параметрами импульсного ЯМР являются скорость релаксации $1/T_{1,2}$ (спин-решеточной и спин-спиновой) протонов углеводородов (УВ) и населенности гетерогенных фаз [1].

Анализ большого количества экспериментальных ЯМР-данных показывает, что в сырых нефтях различных регионов России (Западной Сибири, Башкирии,

Татарии, Удмуртии, Пермского края и др.) в диапазоне динамической вязкости 1–500 мПа·с наблюдается не одно время спин-решеточной релаксации (СРР) T_1 , как в гомогенных диамагнитных жидкостях, например воде, керосине, парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородах (пентан, гексан, гептан, бензол, гексадекан и др.), а два различных времени релаксации T_{1a} и T_{1b} , отражающих сложную структуру НДС:

$$M(t) = M(0) \times \left[a \exp(-t/T_{1a}) + b \exp(-t/T_{1b}) \right], \quad (1)$$

где $M(0)$, $M(t)$ – начальная при $t = 0$ и текущая намагниченность спиновой системы; a и b – населенности свободной и связанной фаз молекул углеводородов; $1/T_{1a}$, $1/T_{1b}$ – скорости спин-решеточной релаксации фаз.

Двухфазный характер протонной релаксации нефтей сохраняется в широком диапазоне пластовых температур от 5 до 100 °С, что характеризует высокую устойчивость структуры природных НДС, не «размываемых» тепловым движением молекул. Наблюдаемая неэкспоненциальная релаксация в нефтях объясняется влиянием дисперсной фазы – нефтяных асфальтенов и смол – на подвижность молекул углеводородов непосредственно вблизи адсорбционных комплексов, носящих название сложных структурных единиц (ССЕ) нефтяных дисперсных систем [4–6].

Для подтверждения основной роли асфальтено-смолистых веществ в процессе формирования структуры дисперсных систем нами были поставлены эксперименты с использованием модельных растворов НДС. Для исследований готовили из дегазированных нефтей модельные образцы с различной концентрацией асфальтенов и смол. Образцы представляли собой герметичные запаянные стеклянные ампулы с различным компонентным составом, которые до анализа про-

ходили длительную в течение 7–8 сут термообработку в термостате с перемешиванием при температуре 90 °С. В качестве дисперсионной среды в моделях использовали реальные фракции до 200 °С из нефти Чикулаевского месторождения ($C_{асф} = 4,32$ мас. %, $C_{смола} = 19,8$ мас. %, $C_{параф} = 2,72$ мас. %, $C_{аромат} = 42,44$ мас. %, $\rho_{20} = 887$ кг/м³, $\mu_{20} = 30,2$ мПа·с) Пермского края. Дисперсной фазой НДС являлись нефтяные асфальтены и смолы. Асфальтены получали методом осаждения петролейным эфиром или гексаном, а смолы – из деасфальтизированного остатка нефти методом комплексообразования с тетрахлоридом титана с последующим разложением комплекса раствором серной кислоты.

Спин-решеточную ядерно-магнитную релаксацию измеряли на импульсном спектрометре фирмы Bruker (Германия) с резонансной частотой 20 МГц, с пороговой чувствительностью по нефти 1,5–2 мг. Ошибка определения времен релаксации в нефтях составляет 4,5 отн. %. В опытах использовалась жидкостная система термостабилизации датчика спектрометра.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные, из которых следует, что исходная дисперсионная среда характери-

зуется экспоненциальной релаксацией с одним временем $T_1 = 1,670$ с. В случае добавки к нефтяной фракции смол и асфальтенов или одновременно двух компонентов (№ 2–7, см. табл. 1) в системе после некоторой граничной концентрации АСВ появляется вторая стабильная фаза со своим объемным весом и фазовым временем релаксации T_{1b} , существенно отличающимся от исходного времени дисперсионной среды в 2,7–4,5 раз. При этом, чем выше массовое содержание асфальтенов и смол в НДС, тем больше объемный коэффициент b фазы связанных молекул. По теории Циммермана и Бриттина при условии медленного обмена молекулами между неэквивалентными фазами a и b наблюдаемая скорость релаксации $1/T_1$ сложной дисперсной системы является суперпозицией независимых скоростей исчезновения намагниченности в объеме каждой фазы [7]:

$$1/T_1 = a/T_{1a} + b/T_{1b}, \quad a + b = 1, \quad (2)$$

а населенности и фазовые времена релаксации при этом поддаются точному экспериментальному измерению при обработке уравнения намагниченности $M(t)$ от времени (1).

Таблица 1

Времена протонной ядерно-магнитной релаксации воды в модельных нефтяных дисперсных системах

№ п/п	Модельные НДС	Параметры спин-решеточной релаксации			
		Объемное одержание свободной фазы a , доли ед.	Время релаксации свободной фазы T_{1a} , с	Объемное одержание связанной фазы b , доли ед.	Время релаксации связанной фазы T_{1b} , с
1	Дисперсионная среда – фракция (до 200 °С) нефти Чикулаевского месторождения	1,0	1,670	0	–
2	Добавка 1,9 % асфальтенов	1,0	1,575	0	–
3	Добавка 2,9 % смол	1,0	1,667	0	–
4	Добавка 13,9 % асфальтенов	0,83	1,635	0,17	0,380
5	Добавка 12,3 % смол	0,76	1,567	0,24	0,633
6	Добавка 0,85 % асфальтенов и 12,2 % смол	0,80	1,633	0,25	0,600
7	Добавка 13 % асфальтенов и 6 % смол	0,64	1,667	0,36	0,567

Появление второй стабильной фазы b связано с явлением сольватации – изменением энергетических и структурных характеристик растворителя, обусловленным присутствием молекул растворенного вещества. Помещение высокоактивных молекул смол и асфальтенов в углеводородный растворитель приводит к объемному перераспределению молекул углеводородов с образованием сольватного слоя конечной толщины вокруг дисперсных частиц за счет действия ориентационных, индукционных и дисперсионных сил [1, 4]. В результате процесса сольватации в нефтях всегда присутствуют две фазы углеводородов с различной локальной подвижностью молекул: непосредственно вблизи ССЕ и вдали от нее, что подтверждается прямыми данными ЯМР нефтей из различных регионов. Двухфазная структура нефтей по ЯМР сохраняется также при смешении различных нефтей и добавке химреагентов по предотвращению образования асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО) в скважинах при добыче нефти [8].

Наличие взаимно однозначной связи между составом и ядерно-магнитными характеристиками исследуемых НДС позволяет использовать метод ЯМР для анализа структуры и динамики изменения нефтяных дисперсных систем при различных физико-химических воздействиях в свободном и органическом поровом пространстве пористых сред.

Модель для расчета структурных характеристик нефтяных дисперсных систем

Для определения структурных параметров ССЕ в нефтях воспользуемся методическим подходом, который апробирован для анализа по ЯМР зольей и гелей [9]. В качестве структурной модели рассматривается так называемая коллоидная модель, в которой асфальтены находятся в нефти в виде твердых частиц в коллоидной суспензии, стабилизированной

смолами, адсорбированными на поверхности частиц.

Если принять, что НДС состоит из одинаковых сферических комплексов с радиусом R , как показано на рис. 1, то поверхность S дисперсной частицы связана с эффективной площадью ω , занимаемой одной молекулой углеводородов, и числом молекул N_s на поверхности дисперсных частиц соотношением

$$S = \omega N_s, \quad (3)$$

С другой стороны, искомую поверхность можно определить по известной массе M , плотности ρ и диаметру частиц d дисперсной фазы:

$$S = \frac{6M}{\rho d}. \quad (4)$$

Из соотношений (3) и (4) следует уравнение для определения диаметра частиц:

$$d = \frac{6M}{\rho \pi r^2 N_s}. \quad (5)$$

Количество молекул N_s с радиусом r на поверхности частиц выразим через объемное содержание φ_s адсорбированной фазы в нефти:

$$N_s = \frac{\varphi_s V_{oil}}{V_0}, \quad (6)$$

где V_{oil} , V_0 – объем пробы нефти и объем одной молекулы УВ на поверхности дисперсной частицы.

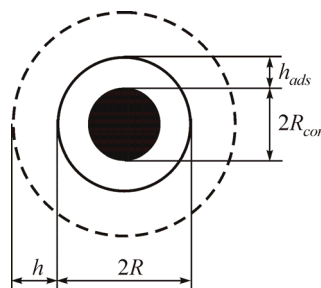


Рис. 1. Сферическая модель сложной структурной единицы нефтяной дисперсной системы: R – радиус ССЕ; R_{cor} – радиус ядра; h – толщина внешнего сольватного слоя молекул растворителя; h_{ads} – толщина адсорбционно-сольватного слоя

Если массу M в соотношении (4) выразить через массовую концентрацию C дисперсной фазы и плотность нефти ρ_{oil} , а объем молекулы V_0 определить как объем сферы $(4/3)\pi r^3$, то уравнение (5) с учетом (6) преобразуется к виду

$$d = \frac{8C\rho_{oil}r}{\rho\varphi_s}. \quad (7)$$

Объемная доля φ_s поверхностных адсорбированных молекул непосредственно связана с объемным коэффициентом b в уравнении (2) сольватно связанного слоя, но, как показывает практика, более устойчивые связи наблюдаются при использовании фазовой скорости протонной релаксации b/T_{lb} нефти, которая отражает комплексное влияние силового поля ядра на структурные и энергетические характеристики сольватированных молекул вблизи частиц дисперсной фазы. Это проявляется, с одной стороны, в наличии пропорциональной зависимости скорости ядерно-магнитной релаксации и удельной поверхности S/V дисперсных частиц:

$$\varphi_s \sim \left(\frac{S}{V}\right) \sim \left(\frac{1}{T_{lb}}\right), \quad (8)$$

а с другой стороны, объемная доля адсорбированных молекул пропорциональна объемному коэффициенту b с учетом числа молекулярных слоев n , входящих в сольватный слой:

$$\varphi_s \sim \frac{b}{n}. \quad (9)$$

Для определения объемной доли φ_s предлагается использовать степенную релаксационную модель как функцию фазовой скорости:

$$\varphi_s = B \left(\frac{b}{T_{lb}}\right)^\alpha, \quad (10)$$

где B , α – эмпирические постоянные с граничными условиями

$$\varphi_s \left(\frac{b}{T_{lb}} \rightarrow 0\right) = 0; \quad \varphi_s \left(\frac{b}{T_{lb}} \rightarrow \infty\right) = \varphi_{s,max}. \quad (11)$$

Равенство нулю объемной доли φ_s характеризует отсутствие дисперсной фазы, а предельное фиксированное значение $\varphi_{s,max}$ соответствует конкретной концентрации и размеру дисперсных частиц в НДС.

Для нефтей Пермского края установлены следующие значения констант в релаксационной модели (10): $B = 2,7756 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0,1485$.

Для расчета структурного размера d наночастиц по формуле (7) необходимо знать радиус r молекул углеводородов вблизи ССЕ. Из литературы известно, что этот параметр для углеводородов находится в интервале 0,27–0,33 нм [10]. В расчетах используется среднее значение, равное 0,3 нм. В конечном итоге для оценки среднего радиуса R (нм) дисперсных частиц ССЕ методом ЯМР получено следующее пятипараметрическое расчетное уравнение вида

$$R = 4,323C \left(\frac{\rho_{oil}}{\rho}\right) \left(\frac{b}{T_{lb}}\right)^{-0,1485}, \quad (12)$$

где C – суммарная концентрация ($C_{res} + C_a$) смол и асфальтенов в нефти, мас. %; ρ_{oil} – плотность сырой поверхностной нефти, $\rho_{oil} = 785...940$ кг/м³; ρ – средневзвешенная плотность дисперсной фазы, $\rho = 1000...1070$ кг/м³; T_{lb} – время спин-решеточной релаксации молекул углеводородов во внешней сольватной оболочке ССЕ, $T_{lb} = 0,033...0,558$ с; b – объемный коэффициент, $b = 0,325...0,760$, долей ед. В расчетах средняя экспериментальная плотность смол для нефтей Урала – Поволжья задается $\rho_{res} = 1020$ кг/м³ и асфальтенов $\rho_a = 1120$ кг/м³ [10].

Таким образом, размер частиц дисперсной фазы по уравнению (12) линейно зависит от суммарного содержания АСВ в нефти, отношения плотностей дисперсионной и дисперсной фаз и индивидуального адсорбционного показателя нефти – величины межмолекуляр-

ных взаимодействий в сольватной оболочке комплекса ССЕ.

Если известен радиус R частиц дисперсной фазы, то с учетом сферической модели ССЕ (см. рис. 1) можно рассчитать весь набор параметров тонкой структуры сольватированного комплекса. Бесспорные преимущества метода ЯМР по сравнению с классическими методами коллоидной химии заключается в возможности прямого измерения объема сольватного слоя молекул углеводов при высокой концентрации смол и асфальтенов в оптически непрозрачных (темных) нефтях без предварительного разбавления ароматическими растворителями и без специальной подготовки проб в виде сверхтонких слоев жидкости в кюветах измерительного устройства.

По теории сольватации толщина сольватной оболочки h (см. рис. 1) вычисляется по формуле

$$h = R(K^{1/3} - 1), \quad (13)$$

где K – коэффициент сольватации, равный отношению эффективной объемной доли φ^* дисперсной фазы с сольватно связанным слоем жидкости к объемной доле φ дисперсной фазы:

$$K = \frac{\varphi^*}{\varphi} = \frac{(\varphi + b)}{\varphi} = 1 + \frac{b}{\varphi}. \quad (14)$$

Как следствие, из уравнения (13) отношение толщины сольватного слоя к радиусу вычисляется по уравнению

$$\frac{h}{R} = \left(1 + \frac{b}{C} \frac{\rho}{\rho_{oil}}\right)^{1/3} - 1. \quad (15)$$

По аналогии с внешним сольватным слоем характеристическое отношение h_{ads}/R_{cor} для адсорбционно-сольватного слоя нефтяных смол толщиной h_{ads} (см. рис. 1) с учетом (13) и (14) будет определяться по уравнению

$$\frac{h_{ads}}{R_{cor}} = \left(1 + \frac{C_{res}}{C_a} \frac{\rho_a}{\rho_{res}}\right)^{1/3} - 1. \quad (16)$$

Если известно отношение (16) и радиус R (12), то с учетом сферической модели (см. рис. 1) средний радиус асфальтенового ядра R_{cor} комплекса ССЕ рассчитывается по уравнению

$$R_{cor} = \frac{R}{\left(1 + \frac{C_{res}}{C_a} \frac{\rho_a}{\rho_{res}}\right)^{1/3}}. \quad (17)$$

При этом средняя объемная концентрация дисперсных частиц N определяется по формуле

$$N = \frac{C\rho_{oil}}{8\pi R^3}.$$

В рассмотренной сферической структурной модели (см. рис. 1) не детализируется собственно структура ядра комплекса, которая может включать как компактные наноагрегаты асфальтенов, так и кластеры из наноагрегатов. Как известно, сольватация макромолекул не отличается от сольватации мономеров [11], что позволяет использовать предложенную модель для описания структуры агрегатов дисперсной фазы различного масштаба.

Эксперименты с нативными нефтями

Импульсным методом ЯМР по описанной выше модели (12)–(17) при температуре 25 °С были получены структурные параметры ССЕ для группы из 52 сырых поверхностных безводных нефтей Пермского края различных нефтеносных объектов башкирских (C_{2b}), визейских (C_{1v}), турнейских (C_{1t}) и девонских (D_{3fm}) отложений. В табл. 2 для примера приведены структурные размеры по группе нефтей визейского нижнекаменноугольного возраста (~365 млн лет). Нефти Пермского края по данным ИК-спектроскопии характеризуются слабой окисленностью и высокой разветвленностью парафиновых углеводов. Молекулярная масса нефтей изменяется от 198 до 375. Содержание нафтеновых кислот

составляет 0,01–0,063 %, фенолов – 0,004–0,08 %. В таких природных НДС радиус комплекса ССЕ из опытов изменяется в пределах 27–106 нм, радиус асфальтенового ядра 9–58 нм и толщина адсорбционно-сольватного слоя 8–55 нм. По величине адсорбционный слой в нативных нефтях совпадает с реальной толщиной серых и черных поверхностных пленок, образующихся в газомульсионных пенах [12]. С учетом средней посадочной площади молекулы смол, равной 0,8 нм², количество монослоев в адсорбционном слое изменяется в среднем от 9 до 62.

Следует заметить, что для каждой пробы нефти различных месторождений характерно свое соотношение структурных элементов радиуса комплекса, ядра и толщины адсорбционно-сольватной оболочки (табл. 2).

Дополнительно проведено сопоставление полученных результатов с литературными источниками, которое показывает хорошее согласие структурных параметров надмолекулярных комплексов (табл. 3). На рис. 2 для исследованных нефтей построены графики корреляции радиуса R сложных структурных единиц и ядра R_{cor} от содержания асфальтено-смолистых веществ в диапазоне от 5,5 до 42,1 мас. %. Установленные аналитические зависимости описываются степенными уравнениями вида

$$R = 5,169C^{0,8150}, \quad r = 0,988;$$

$$R_{cor} = 1,456C^{1,0017}, \quad r = 0,937;$$

$$R_{cor} = 5,176R^{0,7210}, \quad r = 0,935;$$

$$R = 0,205R_{cor}^{1,2137}, \quad r = 0,935,$$

где C – в мас. %.

Дополнительно на рис. 2 приведен график 5 для радиуса кристаллического ядра в сырых тяжелых нефтях (Зап. Сибирь, Татарстан, Монголия) по методу малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) [16], который наглядно показывает, что большая часть (70–93 % от фак-

тического радиуса твердого ядра R_{cor}) представлена аморфными нерегулярными структурами с достаточно низкой степенью упорядочения, не дающими вклада в рентгеновское рассеяние. Максимальный радиус асфальтеновых кристаллитов ядра составляет 4 нм. По мере снижения АСВ доля аморфной фазы ядра сокращается. В свою очередь, размеры кристаллической области ядра слабо зависят от содержания АСВ. Отсюда, при генезисе нефтей в условиях повышенных температур формируются относительно рыхлые центральные структуры комплекса ССЕ, являющиеся внутренней стерически-стабилизирующей оболочкой из асфальтенов типа А2 вокруг малого по размерам твердого кристаллического ядра из асфальтенов типа А1 [17, 18].

На рис. 3 приведены экспериментальные графики зависимости толщины внешнего сольватного слоя молекул углеводородов h и толщины адсорбционно-сольватного слоя смол h_{ads} от радиуса ССЕ. Корреляционные зависимости описываются уравнениями вида

$$h = 11,995\ln R - 11,013, \quad r = 0,764,$$

$$h_{ads} = 0,418R + 4,577, \quad r = 0,849.$$

Во-первых, из рисунка видно, что граничные слои в нефтях напрямую связаны с размером R частиц дисперсной фазы и представляют собой достаточно протяженные структуры примерно одного порядка с толщиной от 10 до 50 нм. Это полностью совпадает с выводами З.И. Сюняева о значительной толщине адсорбционно-сольватных слоев в нефтяных дисперсных системах [4]. Для сравнения, по литературным данным, толщина сольватного слоя вокруг заряженной частицы золя изменяется в пределах 10–200 нм и в среднем составляет 35–40 нм. В целом зависимости на рис. 3 носят статистический характер с наличием некоторой скрытой периодической компоненты, которая особенно явно проявляется на h -оболочке.

Таблица 2

Физико-химические, ядерно-магнитные и структурные свойства нативных нефтей

Месторождение	Физико-химические свойства нефти										ЯМР-параметры				Структурные размеры, нм				Объемная плотность частиц N , 10^{19} м^{-3}
	Плотность ρ_{15} , кг/м^3	Вязкость η_{sp} , мПа·с	Асфальтены C_a , мас.-%	Смолы C_{res} , мас.-%	Парафины C_p , мас.-%	Время релаксации $T_{1\rho}$, с	Объемная доля b , доли ед.	Радиус комплекса R	Радиус ядра R_{cor}	Толщина сольватного слоя h_{solv}	Радиус комплекса R	Объемная доля b , доли ед.	Радиус ядра R_{cor}	Толщина сольватного слоя h_{solv}					
Губановское	875	12,4	2,31	14,4	2,53	0,140	0,52	50,3	25,3	25,0	4,12								
Степановское	869	16,9	2,3	29,8	5,70	0,130	0,64	92,7	37,4	55,3	1,52								
Чернушинская	880	22,5	3,4	22,8	3,70	0,125	0,76	73,8	36,4	37,4	2,06								
Чекурское	895	38,8	4,7	20,8	3,50	0,077	0,58	70,4	39,1	31,3	2,35								
Гожанское	901	61,9	3,5	25,2	3,27	0,075	0,75	76,9	37,1	39,8	2,04								
Савинское	914	120,3	2,74	19,1	3,80	0,036	0,70	53,8	26,2	27,6	4,65								
Быркинское	934	362,9	7,4	34,7	3,30	0,033	0,61	106,2	58,0	48,2	1,18								
Мосинское	842	4,8	0,79	11,9	4,40	0,400	0,63	42,1	16,2	25,9	5,15								
Шумовское	906	87,9	1,48	17,1	4,47	0,045	0,55	48,8	20,4	28,4	5,18								
Жуковское	876	18,5	4,63	16,2	3,69	0,090	0,47	59,2	35,0	24,2	3,35								
Курбатовское	834	5,6	1,19	9,75	3,83	0,330	0,48	35,7	16,6	19,1	7,64								
Енаповское	849	6,4	1,67	8,54	2,80	0,255	0,52	32,5	17,3	15,2	9,07								
Курашимское	852	7,1	0,61	9,55	4,40	0,200	0,39	33,0	12,6	20,4	8,66								
Канахинское	854	8,9	2,69	10,5	3,43	0,210	0,46	41,7	23,9	17,8	5,58								
Уньинское	851	9,1	0,98	13,4	6,34	0,298	0,57	46,8	18,6	28,2	4,28								
Копыловское	857	9,5	2,37	15,6	4,08	0,253	0,65	56,0	27,7	28,3	3,16								
Кокуйское	857	13,3	1,76	16,5	4,46	0,141	0,500	54,4	24,3	30,1	3,87								
Ножовское	919	54,3	7,46	20,6	3,33	0,128	0,52	86,5	54,4	32,1	1,43								
Ярино-Каменоложское	823	4,1	0,355	8,21	5,19	0,210	0,45	26,6	18,9	7,7	14,90								
Диапазон	823-934	4,1-362,9	0,355-7,5	8,2-34,7	2,5-6,3	0,033-0,4	0,39-0,76	26,6-106,2	8,9-58,0	15,2-55,3	1,18-14,9								

Таблица 3

Сравнение структурных размеров ССЕ, полученных в нефтях и модельных нефтяных дисперсных системах

№ п/п	Радиус сложной структурной единицы и ядра, нм		Литературная ссылка	Тип нефтяной дисперсной системы по литературным данным	Относительная ошибка, %
	Нефти Пермского края	Различные типы нефтяных дисперсных систем			
1	2,9 (R_{cor})	3,3; 4,1 (ср. 3,7)	[13]	Асфальтены из нефти В-6 в толуоле и в смеси толуол + гексан (1:1)	21,6
2	8,7 (R_{cor})	10	[14]	Асфальтены в толуоле и циклогексане	13,0
3	14,6 (R_{cor})	13,5			8,2
4	5,8 (R_{cor})	5,0			16,0
5	2,9 (R_{cor})	5,0; 2,0 (ср. 3,5)			17,1
6	39,2 (R)	39	[5]	Нефть Зап.-Сибирской провинции	0,5
7	91,1 (R)	90–100 (ср. 95)	[15]	Нефть Таймурзинского месторождения	4,1
8	98,1 (R)	90	[5]	Смесь гудрона с ДКО	7,0
Средняя ошибка, отн. %					10,9

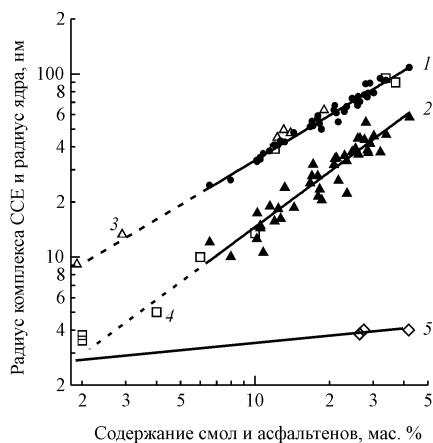


Рис. 2. Графики зависимости радиуса ССЕ 1 и ядра 2 от содержания асфальтено-смолистых веществ в нативных нефтях Пермского края: 3 – анализ модельных дисперсных систем (см. табл. 1); 4 – данные литературных источников (см. табл. 3); 5 – график для среднего радиуса кристаллического асфальтенового ядра в сырых нефтях по МУРР [16]. Пунктирные линии – экстраполяция графиков в область низких концентраций АСВ

Во-вторых, величина внешнего и внутреннего слоев в нефтях меньше радиуса ССЕ в 1,5–2 раза. На толщину сольватного слоя h оказывает влияние

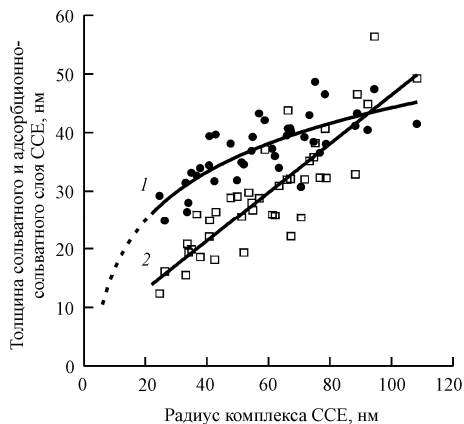


Рис. 3. Зависимость толщины слоя сольватированных молекул углеводородов 1 и толщины адсорбционно-сольватного слоя смол 2 от радиуса комплекса ССЕ в нативных пробах нефтей

кривизна поверхности дисперсной частицы начиная с радиусов меньших 30 нм. В этом случае видно, что оболочка растет по логарифмическому закону быстрее, чем радиус ядра. При больших размерах ССЕ толщина сольватного слоя выходит на асимптоту в 40–45 нм. Что касается адсорбционно-сольватного слоя h_{ads} на поверхности ядра, то он описыва-

ется линейным или близким к нему аддитивным законом, отражающим тесную обменную связь ядра и адсорбционного слоя, имеющих генетическое родство по элементному составу и углеродному каркасу. Установленная прямо пропорциональная зависимость размеров ССЕ и сольватных слоев обусловлена тем, что в опытах фактически рассматривались только седиментационно и кинетически устойчивые природные коллоидные системы, стабилизированные естественными ПАВ. К ним, в первую очередь, относятся нефтяные смолы, являющиеся связующими компонентами между дисперсионной средой и твердым ядром ССЕ. Критерии агрегативной устойчивости таких НДС можно оценить статистическим соотношением между минимальной толщиной экранирующего структурно-механического барьера из смол и граничными размерами комплекса ССЕ:

$$h_{ads}(R_{max}) \geq 0,33R, \quad h_{ads}(R_{min}) \geq 0,51R.$$

Следовательно, с увеличением радиуса ССЕ относительная толщина адсорбционно-сольватного слоя в нефтях снижается в среднем в 1,5 раза.

Агрегация асфальтенового ядра нативных нефтей

По данным ЯМР-экспериментов с широким классом нефтей получено, что размеры ядра и комплекса ССЕ с увеличением АСВ в нефтяных дисперсных системах возрастают неодинаково (см. рис. 2). Более интенсивно наращивается ядро и менее интенсивно размеры комплекса ССЕ в целом. Последнее проявляется в монотонном снижении среднего отношения R/R_{cor} от 2,3 до 1,8 ед. Увеличение дисперсии радиуса R_{cor} ядра в 8 раз по сравнению с размером ССЕ R отражает проявление индивидуальных особенностей строения ядра у каждой из проб нефтей как функции агрегации молекул асфальтенов при данных термодинамических условиях.

В связи с этим проведем анализ динамики изменения радиуса ядра как функции от содержания асфальтенов в нефтях. На рис. 4 приведен график зависимости радиуса ядра от содержания в нефтях асфальтенов. С увеличением асфальтенов радиус ядра увеличивается, но не монотонно. На графике наблюдаются периодические ступенчатые экстремумы (всего 6), которые совпадают с известными фазовыми концентрационными границами (0,7–1,3; 2–3,4; 7–9 мас. %) на известной диаграмме фазового состояния наноагрегатов асфальтенов в координатах температура – содержание, построенной И.Н. Евдокимовым с соавторами [17, 19, 20].

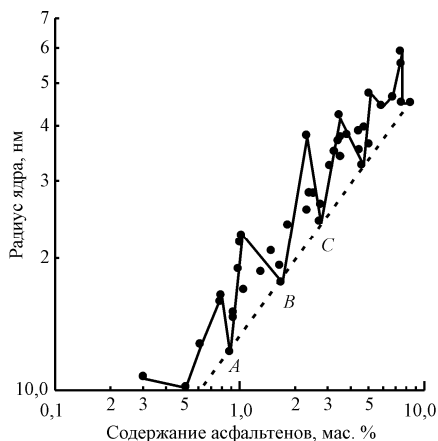


Рис. 4. Зависимость радиуса ядра от содержания асфальтенов в нефтях: А, В, С – точки локальных минимумов; пунктирная линия – огибающая локальных минимумов радиуса ядра

Нами установлено, что на каждой фазовой границе (см. рис. 4) происходит качественная перестройка наноструктуры комплекса. Вначале идет быстрый скачкообразный рост радиуса ядра в среднем в 1,7 раз, а затем его снижение в 1,4 раза до определенного локального минимума, обозначенного буквами А, В, С, огибающая точек которых выделена пунктирной линией. График корреляции «нулевой» линии на рис. 4 и обратной

зависимости $C = F(R)$ хорошо описываются степенными уравнениями вида

$$R_{cor}^{\min} = 13,388C_a^{0,575},$$

$$C_a = 0,075R_{cor}^{1,739}.$$

Получается, что при критической концентрации асфальтенов происходит спонтанное самосогласованное агрегирование асфальтенов в некоторую крупную конформационную кинетически устойчивую структуру ядра. В дальнейшем наращивание асфальтенов ведет к обратимому процессу пептизации и разукрупнения ядра до более устойчивого энергетического состояния под действием теплового броуновского движения.

Приведенное выше массовое уравнение вида $C_a = F(R)$ описывает так называемые фрактальные свойства асфальтеновых ядер. Дробный показатель степени при радиусе называется фрактальной размерностью [21], которая меньше топологической ($D = 3$) и в случае нефти составляет 1,739 ед. Данное экспериментальное уравнение указывает на то, что, во-первых, ядро является неоднородной рыхлой структурой, а во-вторых, с увеличением радиуса от центра к периферии нелинейно уменьшается плотность вещества фрактала.

Для объяснения полученных данных рассмотрим более подробно механизмы скачкообразного изменения размеров ядра. Анализ показывает, что динамика агрегации и устойчивость структуры ядра могут быть описаны общими закономерностями, вытекающими из прямой корреляции текущего радиуса R_{cor} и энергии активации E_c^V углеводородов дисперсионной среды.

Впервые экспериментально установлено, что на фазовых критических границах асфальтенов энергия активации E_c^V молекулярных движений претерпевает достаточно динамичные скачки-пе-

реходы (рис. 5), обуславливающие перестройку структуры и размеров ядра. Аналогичные процессы характерны также для энергии E_c^S связанной фазы молекул сольватного слоя.

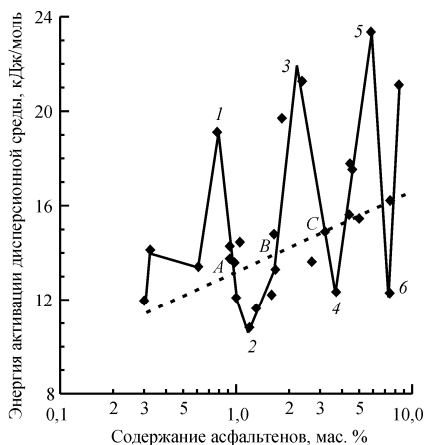


Рис. 5. Изменение энергии активации углеводородов дисперсионной среды от содержания асфальтенов: 1–6 – номера экстремумов на рис. 4; пунктирная линия – уровень энергии активации, соответствующий огибающей локальных минимумов на рис. 4

Энергия активации углеводородов нефти определялась импульсным методом ЯМР из температурной зависимости времени спин-решеточной ядерной магнитной релаксации парциальных фаз в диапазоне от 3 до 3,6 ($10^3/T$) K^{-1} по уравнению Аррениуса [1]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right),$$

где τ_0, τ – время корреляции в равновесном и активированном состояниях; T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

Из рис. 5, во-первых, видно, что по порядку величины речь идет о слабых водородных связях с относительно невысокой энергией до 30 кДж/моль. Во-вторых, энергия активации имеет явную периодическую структуру с амплитудой максимального размаха от 11 до 24 кДж/моль.

Сопоставление графиков на рис. 4 и 5 позволяет установить следующую явную закономерность. Все нечетные экстремумы (1, 3, 5) на рис. 4 с максимальным радиусом ядра имеют предельно высокую энергию активации, монотонно возрастающую с 19 до 24 кДж/моль, а, соответственно, все четные экстремумы (2, 4 и 6) имеют минимальную (11–12,5 кДж/моль) или «отрицательную» энергию активации относительно среднего равновесного нулевого уровня.

Таким образом, в НДС при определенных термодинамических условиях происходит процесс возбуждения и последующий процесс диссипации (рассеяния) энергии дисперсной системы с появлением долгоживущих метастабильных состояний, обусловленных наличием установленных потенциальных барьеров, о которых ранее упоминал И.Н. Евдокимов [22]. Спусковым механизмом, определяющим процессы структурной перестройки, как отмечается во многих работах, являются фазовые переходы, которые активируются в виде эволюционного скачка свойств системы (роста радиуса, вязкости, температуры застывания и др.) при определенной концентрации и температуре агрегатов асфальтовых молекул.

Если, например, построить экспериментальные экстродиаграммы совместного изменения радиуса ядра и энергии активации на фазовых границах асфальтенов (0,7–1,3) мас. % и (2–3,4) мас. %, то получим график, приведенный на рис. 6. Здесь цифрами 1, 2, 3 отмечены текущие максимумы, а буквами А, В и С соответственно минимумы радиуса ядра R_{cor} . Анализ показывает, что рост асфальтенового ядра происходит в результате суперпозиции трех термодинамических факторов: энергии дисперсионной среды E_c^V , энергии частиц дисперсионной среды E_c^S и тепловой броуновской энергии.

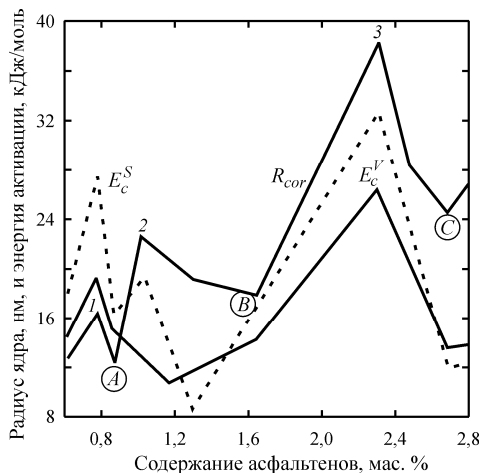


Рис. 6. Экспериментальные диаграммы изменения радиуса ядра, энергии активации дисперсионной среды и сольватного слоя от содержания асфальтенов в нативных нефтях: 1–3 – максимумы радиуса; А–С – минимумы радиуса ядра

Если потенциал дисперсной фазы стремится изменить структуру ядра за счет агрегации молекул из сольватного слоя и за его пределами, то энергия дисперсионной среды препятствует этому процессу в качестве стабилизирующего фактора, выравнивающего локальные дефекты и неоднородности структуры растворителя.

Анализ графиков показывает, что в точках роста 1, 2 и 3 разность удельных энергий $\Delta E_c = E_c^S - E_c^V$ составляет соответственно 8,9; 6,2 и 6,0 кДж/моль и значительно выше кинетической энергии $kT = 2,5$ кДж/моль (k – константа Больцмана) образования устойчивых ассоциатов. Напротив, в точках минимума радиуса ядра А, В и С на рис. 6 разность ΔE_c конкурирующих потоков энергии составляет всего 1,5; 2,9 и 1,8 кДж/моль, что ниже энергии броуновского движения. Это приводит к разрыву слабых водородных связей и разрушению структуры сольватного слоя и ядра, что ведет к уменьшению видимого радиуса ядра до минимума.

Таким образом, процессы самосборки асфальтеновых комплексов в экстремальных точках происходят всегда при превышении общим потоком энергии агрегации порогового уровня энергии тепловых движений в системе. В противном случае происходит частичный распад наноагрегатов и в НДС появляются локальные минимумы радиуса ядра.

Анализ абсолютных значений энергии ΔE_c говорит о том, что основную роль в формировании надмолекулярных структур в особых точках роста играют слабые вандерваальсовы взаимодействия с энергией 5,6–8,9 кДж/моль. Близкие значения в 5–7 кДж/моль энергии агрегации асфальтенов получены в работе [6]. Это объясняется тем, что в нативных нефтях асфальтеновые ядра при концентрациях C_a больших 0,5 мас. % представляют собой кластеры из наноагрегатов диаметром 2–10 нм [17]. Кластеры имеют фрактальную структуру [6, 23], и отдельные наноагрегаты связаны между собой слабыми водородными и вандерваальсовыми связями по механизму частица – кластер или кластер – кластер. При этом, чем больше линейные размеры агрегатов и ядра, тем ниже средняя энергия связи [6].

Особенно важным выводом из опытов является то, что энергетический баланс в нефтях при ступенчатом агрегировании должен сопровождаться экзотермическими и эндотермическими реакциями и/или фазовыми переходами, выступающими в роли внутренних источников энергии. Установленные скачки агрегативной активности движущих сил в НДС должны сопровождаться синхронной подкачкой внутренней энергии дисперсной фазы на критических фазовых границах. Действительно, во многих работах с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при нагревании асфальтенов наблюдаются периодические интервалы поглощения и выделения тепла в результате появления

и исчезновения твердых и жидких фаз асфальтенов за счет конформационных превращений асфальтеновых молекул [17, 19, 20]. Однако природа переходов до сих пор не ясна и вызывает много вопросов.

Построение функции агрегации ядра в сырых нефтях

Процессы самоорганизации НДС в общем случае достаточно сложные и не до конца изучены. Однако энергетический метод анализа является наиболее общим и достоверным. Состояние, структура ССЕ и процессы самосборки ядра по теории определяются балансом сил межмолекулярных взаимодействий между дисперсионной средой и дисперсной фазой [4]. Частным следствием из теории является формула для оценки радиуса ядра ССЕ:

$$R_{cor} = \frac{R_{cor}^0}{\left| 1 - \frac{W^V}{W^S} \right|}, \quad (18)$$

где R_{cor}^0 – минимальный радиус ядра; W^V , W^S – объемная энергия дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно. Уравнение (18) имеет экстремум при равенстве энергий $W^V/W^S = 1$, который сопровождается возрастанием радиуса $R_{cor} \rightarrow \infty$. При всех остальных отношениях объемных энергий $W^V/W^S > 1$ и $W^V/W^S < 1$ радиус ядра асимптотически стремится к его минимальному значению: $R_{cor} \rightarrow R_{cor}^0$.

Воспользуемся данной теорией агрегации для анализа нативных нефтей методом ЯМР.

В уравнении (18) объемная энергия среды и сольватной фазы не поддается точному измерению или расчету по той причине, что для этого необходимо в общем случае учесть все молекулярные, атомные, электронные и ядерные

степени свободы всех частиц коллоидной системы. Поэтому вместо величины объемной энергии предлагается использовать энергию активации молекулярных движений. Такое допущение правомерно, так как, во-первых, соответствующая энергия активации в общем случае пропорциональна полной энергии системы и, во-вторых, в уравнение (18) входит отношение энергий, а не их разность. При этом немаловажен тот факт, что константу активации можно определить экспериментально с достаточно высокой точностью не хуже 5 отн. %.

Следовательно, динамика агрегации асфальтенов в соответствии с уравнением (18) в первом приближении будет контролироваться параметром, характеризующим безразмерную энергию активации

$$X = \frac{E_c^V}{E_c^S} \text{ в НДС.}$$

Полученные данные позволяют нам впервые построить реальную характеристику агрегации ядра ССЕ в сырых нефтях. На рис. 7 приведена экспериментальная зависимость радиуса ядра R_{cor} от параметра $X(E_c)$ в пробах нативных нефтей. Аналогичная картина в соответствии с уравнением (17) будет наблюдаться и для радиуса R комплекса ССЕ.

Установленная функция агрегации асфальтенового ядра описывается асимметричным негауссовским распределением. При стремлении безразмерной энергии к критическому пределу $X(E_c)=1$ слева и справа радиус ядра нелинейно возрастает от 10 до 56 нм. Аналогичный по виду теоретический график для описания роста частиц водного золя приведен в работе [24], но в качестве параметра движущей силы агрегации использован показатель кислотности среды pH, а радиус частиц изменялся от 5 до 30 нм.

Если радиус ядра заменить на структурное отношение h_{ads}/R_{cor} , то получим экстрогограмму, проходящую через мини-

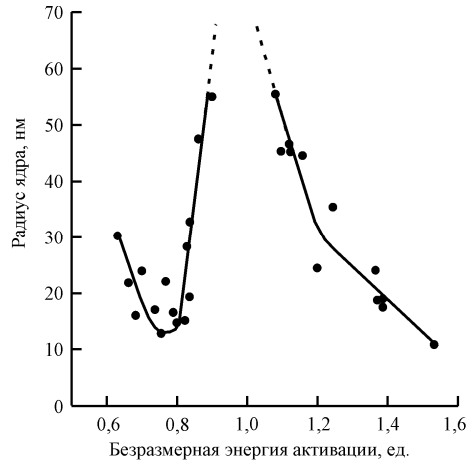


Рис. 7. График функции агрегации асфальтенового ядра от безразмерной энергии межмолекулярных взаимодействий в нативных пробах нефтей. Пунктирные линии – экстраполяция функции

мум функции, аналогично той, что теоретически была описана З.И. Сюняевым [4]. Такая инверсия графика в первую очередь выгодна тем, что функция в точке разрыва имеет конечные физические пределы и после экстраполяции может быть представлена простой математической моделью, например полиномиальной:

$$\frac{h_{ads}}{R_{cor}} = 3,5627 + 0,8018X - 8,6571X^2 + 4,9970X^3, \quad (19)$$

где $0,652 > X > 1,533$; $R^2 = 0,866$.

При известных значениях энергии активации можно по выражению (19) достаточно быстро дифференцировать тип и параметры наноструктуры ССЕ без привлечения данных о содержании АСВ в исследуемой пробе нефти. Установленная модель агрегации на рис. 7 является базовой или исходной в том смысле, что после действия внешних физико-химических полей, как показали наши дополнительные опыты, происходит существенная перестройка наноструктуры комплекса ССЕ и макросвойств дисперсной системы с переходом в новое равновесное состояние. Сравнение с базовой

функцией агрегации ядра позволяет планировать и управлять процессом трансформации наноструктуры для получения технологически полезных макросвойств дисперсной коллоидной системы. Например, как показывают опыты, химерагенты приводят к расщеплению и уширению основной «линии» (см. рис. 7) агрегации ядра за счет изменения энергетического баланса движущих сил в НДС при адсорбции ингибиторов на поверхность ССЕ. В состав ингибиторов, как правило, входят ПАВ и органические растворители, например легкая или тяжелая пиролизные смолы, состоящие на 70–86 % из ароматических углеводородов, являющихся хорошими пептизаторами асфальтенов. Это приводит к изменению размеров ядра и сил межмолекулярного взаимодействия.

Заключение

В работе физически обоснована новая сферическая модель для расчета по методу ЯМР структурных параметров наноагрегатов и проведены эксперименты с нативными нефтями с высоким содер-

жанием асфальтено-смолистых веществ, в которых получены размеры ядра и адсорбционного слоя.

Впервые установлено, что на концентрационных фазовых границах асфальтенов наблюдаются высокоамплитудные периодические скачки энергии активации молекулярных движений, отражающие наличие метастабильных состояний, обуславливающих перестройку структуры асфальтенового ядра сложных наноккомплексов при росте концентрации асфальтенов в нефтях.

Рассмотрен механизм ступенчатой агрегации асфальтенового ядра и установлена величина энергии образования асфальтеновых агрегатов в 5,6–8,9 кДж/моль, хорошо согласующаяся с литературными источниками.

Впервые для нативных нефтей построена функция агрегации ядра от безразмерной энергии, которая может быть использована при разработке новых нанотехнологий в нефтепромысловом деле, а также для формирования банка данных структурных параметров НДС различных нефтяных залежей.

Список литературы

1. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. – М.: Наука, 1996. – 224 с.
2. Derome A.E. Modern NMR Techniques for Chemistry Research. – New York: Pergamon Books Ltd., 1987. – 401 p.
3. Митрофанов В.П., Злобин А.А. Остаточная нефтенасыщенность и особенности порового пространства карбонатных пород / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2003. – 240 с.
4. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 224 с.
5. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1998. – 310 с.
6. Сюняев Р.З. Макромолекулярная организация и физико-химические свойства олеодисперсных (нефтяных) систем: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – М., 1999. – 347 с.
7. Zimmerman J.R., Brittin W.J. Nuclear Magnetic Resonance Studies in Multiple Phase Systems: Lifetime of a Water Molecule in an Adsorbing Phase on Silica Gel // J. Phys. Chem. – 1957. – Vol. 61. – P. 1328–1333. DOI: 10.1021/j150556a015
8. Злобин А.А., Мордвинов В.А., Юшков И.Р. Энергия активации углеводородов нефти как критерий выбора ингибиторов парафиновых отложений // Нефть, Газ и Бизнес. – 2011. – № 9. – С. 50–54.
9. Пронин И.С., Вашман А.А., Макаров В.М. Исследование процессов гелеобразования по данным ядерной магнитной релаксации // Радиохимия. – 1981. – Т. 23, № 6. – С. 919–923.
10. Глушенко В.Н., Силин М.А., Герин Ю.Г. Нефтепромысловая химия. Т. V. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений. – М.: Интерконтакт. Наука, 2009. – 475 с.
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – 2-е изд. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
12. Шуклин Е.Д., Перлов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – 3-е изд. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
13. Gawrys K.L., Spiecker P.M., Kilpatrick P.K. The Role of Asphaltene Solubility and Chemistry on Asphaltene Aggregation // Petroleum Science and Technology. – 2003. – Vol. 21, № 3–4. – P. 461–489. DOI: 10.1081/LFT-120018533
14. Ассоциация и фазообразование в растворах асфальтенов / М.А. Анисимов, И.А. Дмитриева, А.А. Крупина, А.С. Курляндский, И.К. Юдин // Хим. технология топлив и масел. – 1988. – № 8. – С. 34–37.
15. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Влияние магнитного поля на структурно-реологические свойства нефтей // Известия Томск. политехн. ун-та. – 2006. – Т. 309, № 4. – С. 104–109.
16. Дисперсный состав коллоидных частиц в образцах тяжелых нефтей по данным малоугловой рентгеновской дифрактометрии / Ф.В. Тузиков, Ю.В. Ларичев, Л.С. Борисова, И.В. Кожевников, О.Н. Мартынов // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51, № 4. – С. 291–295.
17. Ганева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 10. – С. 1034–1050.
18. Acevedo S., Zuloaga C., Rodriguez P. Aggregation-Dissociation Studies of Asphaltene Solutions in Resins Performed Using the Combined Freeze Fracture-Transmission Electron Microscopy Technique // Energy Fuels. – 2008. – Vol. 22. – P. 2332–2340. DOI: 10.1021/ef800108p
19. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Нефтяные нанотехнологии – преодоление стереотипов // Нефтяное хозяйство. – 2008. – № 8. – С. 78–81.
20. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Особенности вязкого течения жидких сред со смолисто-асфальтеновыми веществами // Хим. технология топлив и масел. – 1999. – № 6. – С. 32–34.

21. Mandelbrot B.B. *Fractals: Form, Chance and Dimension*. – San Francisco: W.H. Freeman & Co, 1977. – 265 p.
22. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Долгоживущие в метастабильных состояниях коллоидные структуры нефтяных остатков // *Хим. технология топлив и масел*. – 2005. – № 3. – С. 38–42.
23. Структурная организация нефтяных дисперсных систем / И.З. Мухаметзянов, И.Р. Кузеев, В.Г. Воронов, С.И. Спивак // *Докл. АН СССР* 2002. – Т. 387, № 3. – С. 353.
24. Костин А.С., Кольцова Э.М. К вопросу о механизме агрегации наночастиц диоксида титана // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – № 6. – С. 647–651.

References

1. Vashman A.A., Pronin I.S. *Iadernaia magnitnaia relaksatsionnaia spektroskopiia* [Nuclear magnetic relaxation spectroscopy]. Moscow: Nauka, 1996. 224 p.
2. Derome A.E. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*. New York: Pergamon Books Ltd., 1987. 401 p.
3. Mitrofanov V.P., Zlobin A.A. *Ostatochnaia nefenasyschennost' i osobennosti porovogo prostranstva karbonatnykh porod* [Residual oil saturation and specific features of porous space in carbonate rock]. Permiskii gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet, 2003. 240 p.
4. Siuniaev Z.I., Siuniaev R.Z., Safieva R.Z. *Neftianyie dispersnye sistemy* [Oil dispersed system]. Moscow: Khimia, 1990. 224 p.
5. Safieva R.Z. *Fizikokhimiia nefiti. Fiziko-khimicheskie osnovy tekhnologii pererabotki nefiti* [Oil physicochemistry. Physical and chemical basis of oil refinery technology]. Thesis of Doctor of Technical Sciences. Moscow, 1998. 310 p.
6. Siuniaev R.Z. *Makromolekuliarnaia organizatsiia i fiziko-khimicheskie svoista oleodispersnykh (neftianykh) sistem* [Macromolecular organization and physical-chemical properties of oleodisperse (petroleum) systems]. Thesis of Doctor of Physical and Mathematical Sciences. Moscow, 1999. 347 p.
7. Zimmerman J.R., Brittin W.J. *Nuclear Magnetic Resonance Studies in Multiple Phase Systems: Lifetime of a Water Molecule in an Adsorbing Phase on Silica Gel*. *J. Phys. Chem.* 1957, vol. 61, pp.1328-1333. DOI: 10.1021/j150556a015
8. Zlobin A.A., Mordvinov V.A., Iushkov I.R. *Energiia aktivatsii uglevodorodov nefiti kak kriterii vybora ingibitorov parafinovykh otlozhenii* [Oil hydrocarbon activation energy as a criterion in selection of paraffin deposit inhibitors]. *Neft', Gaz i Biznes*, 2011, no. 9, pp. 50-54.
9. Pronin I.S., Vashman A.A., Makarov V.M. *Issledovanie professorov geleobrazovaniia po dannym iadernoi magnitnoi relaksatsii* [Investigation of the processes of gelation using the data of nuclear magnetic relaxation]. *Radiokhimiia*, 1981, vol. 23, no. 6, pp. 919-923.
10. Glushchenko V.N., Silin M.A., Gerin Iu.G. *Neftepromyslovaia khimiia. Tom V. Preduprezhdenie i ustranenie asfal'tenopoloparafinovykh otlozhenii* [Oilfield chemistry. Vol. 5. Prevention and removal of asphaltene-resin-paraffin deposits]. Moscow: Interkontakt. Nauka, 2009. 475 p.
11. Frolov Iu.G. *Kurs kolloidnoi khimii. Poverkhnostnye iavleniia i dispersnye sistemy* [A coursebook of colloidal chemistry. Surface phenomena and dispersed systems]. 2nd ed. Moscow: Khimiia, 1989. 464 p.
12. Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. *Kolloidnaia khimiia* [Colloidal chemistry]. 3rd ed. Moscow: Vysshiaia shkola, 2004. 445 p.
13. Gawrys K.L., Spiecker P.M., Kilpatrick P.K. *The Role of Asphaltene Solubility and Chemistry on Asphaltene Aggregation*. *Petroleum Science and Technology*, 2003, vol. 21, no. 3-4, pp. 461-489. DOI: 10.1081/LFT-120018533
14. Anisimov M.A., Dmitrieva I.A., Krupina A.A., Kurliandskii A.S., Iudin I.K. *Assotsiatsiia i fazoobrazovanie v rastvorakh asfal'tenov* [Association and phase-formation in asphaltene solutions]. *Khimicheskaiia tekhnologiia topliv i masel*, 1988, no. 8, pp. 34-37.
15. Loskutova Iu.V., Iudina N.V. *Vliianie magnitnogo polia na strukturno-reologicheskie svoista neftei* [Influence of magnetic field on structure-rheological properties of oils]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2006, vol. 309, no. 4, pp. 104-109.
16. Tuzikov F.V., Larichev Iu.V., Borisova L.S., Kozhevnikov I.V., Mart'ianov O.N. *Dispersnyi sostav kolloidnykh chastits v obratzakh tiazheilykh neftei po dannym malouglovoi rentgenovskoi diffraktometrii* [Colloidal particle size distribution of heavy oil samples using small-angle X-ray diffractometry data]. *Neftekhimiia*, 2011, vol. 51, no. 4, pp. 291-295.
17. Ganeeva Iu.M., Iusupova T.N., Romanov G.V. *Asfal'tenovyie nanoagregaty: struktura, fazovye prevrashcheniia, vliianie na svoista neftiianykh sistem* [Asphaltene nanoaggregates: structure, phase transformation, effects on oil system properties]. *Uspekhi khimii*, 2011, vol. 80, no. 10, pp. 1034-1050.
18. Acevedo S., Zuloaga C., Rodriguez P. *Aggregation-Dissociation Studies of Asphaltene Solutions in Resins Performed Using the Combined Freeze Fracture-Transmission Electron Microscopy Technique*. *Energy Fuels*, 2008, vol. 22, pp. 2332-2340. DOI: 10.1021/ef800108p
19. Evdokimov I.N., Losev A.P. *Neftianyie nanotekhnologii – preodolenie stereotipov* [Oil nanotechnologies: overcoming stereotypes]. *Nefianoe khoziaistvo*, 2008, no. 8, pp. 78-81.
20. Evdokimov I.N., Eliseev N.Iu. *Osobennosti viazкого tehniciiia zhidkikh sred so smolisto-asfal'tenovymi veshchestvami* [Specificity of viscous flow of fluids with resin-asphaltene substances]. *Khimicheskaiia tekhnologiia topliv i masel*, 1999, no. 6, pp. 32-34.
21. Mandelbrot B.B. *Fractals: Form, Chance and Dimension*. San Francisco: W.H. Freeman & Co, 1977. 265 p.
22. Evdokimov I.N., Eliseev N.Iu. *Dolgozhivushchie v metastabil'nykh sostoiianiakh kolloidnye struktury neftiianykh ostatkov* [Longlasting metastable colloidal structures of oil residues]. *Khimicheskaiia tekhnologiia topliv i masel*, 2005, no. 3, pp. 38-42.
23. Mukhametzyanov I.Z., Kuzeev I.R., Voronov V.G., Spivak S.I. *Strukturmaia organizatsiia neftiianykh dispersnykh sistem* [Structural organization of oil dispersed system]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 2002, vol. 387, no. 3, p. 353.
24. Kostin A.S., Koltsova E.M. *K voprosu o mekhanizme agregatsii nanochastits dioksida titana* [On mechanism of titanium dioxide nanoparticle aggregation]. *Fundamental'nye issledovaniia*, 2012, no. 6, pp. 647-651.

Об авторе

Злобин Александр Аркадьевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазовых технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: ZlobinAA55@gmail.com).

About the author

Aleksandr A. Zlobin (Perm, Russian Federation) – Ph. D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Oil and Gas Technologies, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29; e-mail: ZlobinAA55@gmail.com).

Получено 24.03.2015

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Злобин А.А. Экспериментальные исследования процессов агрегации и самосборки наночастиц в нефтяных дисперсных системах // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. – 2015. – № 15. – С. 57–72. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.15.7

Please cite this article in English as:

Zlobin A.A. Experimental research of nanoparticle aggregation and self-assembly in oil dispersed systems. *Bulletin of PNRPU. Geology. Oil & Gas Engineering & Mining*, 2015, no. 15, pp. 57-72. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.15.7