

УДК 622.276:665.61.033.28

Статья / Article

© ПНИПУ / PNRPU, 2018

ВЛИЯНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ АСФАЛЬТЕНОВЫХ АГРЕГАТОВ НА МАКРОСВОЙСТВА НАТИВНОЙ НЕФТИ

А.А. Злобин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
(614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский пр., 29)

EFFECT OF FRACTAL DIMENSION OF ASPHALTEN AGGREGATES ON MACRO PROPERTIES OF NATIVE OIL

Aleksandr A. Zlobin

Perm National Research Polytechnic University (29 Komsomolskiy av., Perm, 614990, Russian Federation)

Получена / Received: 07.02.2018. Принята / Accepted: 09.06.2018. Опубликовано / Published: 29.06.2018

Ключевые слова:

размеры асфальтенового ядра, строение сложных структурных единиц, фрактальная размерность ядра, температурная агрегация асфальтенов, эффективность ингибиторов АСПО.

В представленной работе с использованием данных метода ядерно-магнитного резонанса экспериментально проведен комплексный анализ энергетических и структурных особенностей строения асфальтеновых наноагрегатов и рассчитана фрактальная размерность ядра сложных структурных единиц (CSE) для двух альтернативных групп нативной нефти, которая составляет 2,040 и 1,556 ед. Установлено, что нефть с низкой фрактальной размерностью ядра обладает более высокой (в 1,5–5,0 раз) динамической вязкостью, и проведено теоретическое обоснование данного физического явления. Выявлено, что нефть с низкой фрактальной размерностью в силу своей структурной индивидуальности строения парамагнитного каркаса обладает повышенной естественной ингибирующей способностью асфальтенов ядра по отношению к росту и выпадению твердых парафинов, формирующих органические асфальтеносмолопарафиновые отложения (АСПО). По данным температурных исследований, моделирующих охлаждение потока нефти при подъеме в насосно-компрессорных трубах, установлено, что динамика роста радиуса ядра CSE при агрегации асфальтеновых частиц хорошо описывается линейной моделью, при этом интенсивность агрегации выше в среднем в 3,6 раза в нефти с более низкой фрактальной размерностью. Дополнительно выявлено, что коэффициент температурной агрегации асфальтенов зависит от радиуса начальной затравки и для нефти с высокой фрактальной размерностью описывается монотонной логарифмической моделью. Для нефти с низкой размерностью установлена аномальная нелинейная агрегация при малых радиусах начальной затравки, что приводит к нарушению монотонного характера изменения коэффициента агрегации. По результатам опытов, моделирующих осаждение парафинов на металлической поверхности, установлено, что эффективность действия ингибиторов АСПО в нефти с низкой фрактальной размерностью на 5–49 % выше по сравнению с группой высокоразмерной нефти. Полученные в работе результаты могут быть использованы на практике при создании современных методов управления свойствами нефтяных дисперсных систем при разработке, добыче и переработке углеводородов.

Key words:

dimensions of asphaltenic core, structure of complex structural units, fractal dimension of nucleus, temperature aggregation of asphaltenes, effectiveness of wax inhibitors.

The paper discusses the complex analysis of the energy and structural features of the structure of asphaltenes of nanoaggregates that was experimentally conducted using the data of the nuclear magnetic resonance method. Fractal dimension of the core of complex structural units (CSU) for two alternative groups of native oil was calculated, which is equal to 2.040 and 1.556 units. It is established that crude oils with a low fractal dimension of nucleus have a 1.5–5.0 times higher dynamic viscosity. Theoretical substantiation of the physical phenomenon was carried out. It is established that oils of low fractal dimension due to their structural individuality of the structure of the paramagnetic framework have an increased natural inhibitory capacity of the asphaltenes of the nucleus in relation to growth and fallout of solid paraffins forming organic was deposition. According to temperature studies simulating cooling of the flow of oil during lifting in the tubing, it was established that the growth of the radius of the CSU nucleus during aggregation of asphaltenes is well described by the linear model. The aggregation intensity is 3.6 times higher in oil with more than low fractal dimension. In addition, it was revealed that the coefficient of temperature aggregation of asphaltenes depends on the radius of the initial material, and for the oil with a high fractal dimension it is described by a monotonous logarithmic model. There was an abnormal nonlinear aggregation established for low-dimensional oil at small radii of the initial material, which leads to a violation of the monotonic nature of the change in the coefficient of aggregation. According to results of experiments that simulate the deposition of paraffins on a metal surface, it has been established that the effectiveness of wax inhibitors in oil with a low fractal dimension is 5–49 % higher compared to a group of high-dimensional oil. The results obtained in the work can be used in practice when developing modern methods of managing the properties of petroleum dispersed systems in the development, production and processing of hydrocarbons.

Злобин Александр Аркадьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазовых технологий (тел.: +007 919 457 05 38, e-mail: ZlobinAA55@gmail.com).

Aleksandr A. Zlobin (Author ID in Scopus: 36712914500) – PhD in Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Technologies (tel.: +007 919 457 05 38, e-mail: ZlobinAA55@gmail.com).

Введение

Одним из приоритетных направлений повышения эффективности технологий извлечения и переработки углеводородного сырья является разработка и внедрение современных нанотехнологий.

На сегодняшний день в мире нет единого стандарта, описывающего, что такое нанотехнологии и нанопродукция. На территории Российской Федерации понятие нанотехнологий установлено в ГОСТ Р 55416-2013 [1] (идентичен международному документу ИСО/ТС 80004-1:2010 [2]) «Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения», а именно: совокупность технологических методов, применяемых для изучения, проектирования и производства материалов, устройств и систем, включая целенаправленный контроль и управление строением, химическим составом и взаимодействием составляющих их отдельных элементов нанодиапазона. Практический аспект нанотехнологий включает в себя производство устройств и их компонентов, необходимых для *создания, обработки и манипуляции атомами, молекулами и наночастицами*. В более широком смысле этот термин охватывает также методы диагностики, характерологии и исследований таких нанобъектов.

Один из важнейших теоретических и практических вопросов, стоящих сегодня перед нанотехнологией, как заставить молекулы группироваться определённым способом, самоорганизовываться, чтобы в итоге получить материалы и объекты с новыми физико-химическими свойствами [3]. Это открывает возможности для более эффективного управления свойствами дисперсных систем (нефти, эмульсий, буровых растворов, поверхностно-активных веществ, смазочных масел, присадок и др.) в различных технологических процессах нефтегазового дела [4–6], что и обуславливает актуальность внедрения нанотехнологий на промыслах.

В серии предыдущих работ автором была решена задача разработки способа для определения наноструктуры сложной структурной единицы (ССЕ) нефти с использованием данных метода ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) [7], проведены исследования процессов агрегации и самосборки наночастиц [8, 9] и оценки фрактальной

размерности асфальтенового ядра [10] нативной нефти. Результаты исследований апробированы на практике для выбора ингибиторов парафиноотложений [11] и разработки методов предотвращения выпадения асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО) в добывающих скважинах [12].

В представленной работе, продолжающей цикл работ по нанобъектам, проведен комплексный анализ двух групп нативной нефти, отличающихся различной величиной фрактальной размерности асфальтеновых агрегатов, и исследовано влияние фрактальной размерности на различные технологические макросвойства добываемых углеводородов.

Процессы агрегации и фрактальная размерность асфальтеновых комплексов

В настоящее время достаточно хорошо известны физико-химические свойства, фазовые состояния асфальтеновых агрегатов и их зависимость от критических параметров системы, тем не менее подчеркивается, что «текущих знаний достаточно для прогнозирования, но еще недостаточно для управления фазовым поведением асфальтенов и нефтяных систем в целом» [13, 14].

Процессы самоорганизации дисперсных систем в общем случае достаточно сложны и не до конца изучены. Так, в теории водных дисперсных систем основную роль при агрегации играют зарядовые кулоновские взаимодействия частиц и потенциалы заряженных межфазных поверхностей, которые хорошо описываются теорией Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека [15–17].

В олеодисперсных системах все значительно сложнее. Во-первых, здесь отсутствуют кулоновские силы, во-вторых, основные вандерваальсовы взаимодействия (ориентационные, индукционные и дисперсионные) обладают специфическими квантовыми свойствами и зависят от соотношения полярных и неполярных молекул, в-третьих, частицы дисперсной фазы, так называемые сложные структурные единицы, окруженные молекулами дисперсионной среды, имеют сложный состав структурных элементов – ядро, внешнюю и внутреннюю сольватную оболочку (рис. 1), которые могут трансформироваться и кардинально перестраиваться при внешних воздействиях физико-химических полей. Например, под действием температуры

непрерывно происходит изменение размеров асфальтенового ядра и сольватной оболочки, причем в каждой нефти по своему закону [11]. Рост радиуса комплекса ССЕ характеризует процесс агрегации, а снижение – соответственно пептизацию частиц.

Процессы агрегации надмолекулярных асфальтеновых структур заключаются в сближении за счет броуновского движения и столкновении отдельных активных комплексов, что ведет к образованию более крупного асфальтенового ядра и ССЕ в целом. В свою очередь, процессы пептизации, обратные агрегации, заключаются в самопроизвольном термодинамически выгодном диспергировании (дроблении) ядра и появлении большого количества более мелких комплексов ССЕ. В любой дисперсной системе, к которой относится и нефть, устанавливается динамическое равновесие между процессами агрегации и пептизации, что обуславливает кинетическую устойчивость наноструктуры агрегатов под действием температурного фактора KT (T – температура, K – постоянная Л.Э. Больцмана).

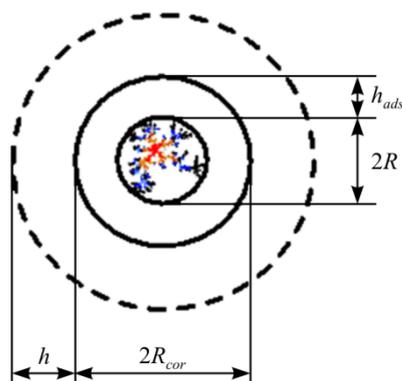


Рис. 1. Сферическая модель сложной структурной единицы нефтяной дисперсной системы: R_{cor} – радиус ССЕ; R – радиус асфальтенового фрактального ядра; h – толщина внешнего сольватного слоя молекул растворителя; h_{ads} – толщина внутреннего адсорбционно-сольватного слоя из смол. В центре – фрактальное ядро

Состояние, структура ССЕ и процессы самосборки асфальтенового ядра по теории определяются энергетическим балансом межмолекулярных взаимодействий между дисперсионной средой и дисперсной фазой [18, 19] с учетом проницаемости сольватной оболочки из смол. В работе [8] было установлено, что в случае олеодисперсных систем в качестве

параметра агрегации асфальтенов в нефти может использоваться относительная энергия активации $X(E_c) = E_c^V / E_c^S$, характеризующая результирующую движущую силу при самосборке ССЕ в нефти. С использованием такого подхода построена графическая функция агрегации ядра ССЕ в нативной нефти (рис. 2) с учетом реального содержания углеводородов и асфальтеносмолистых веществ.

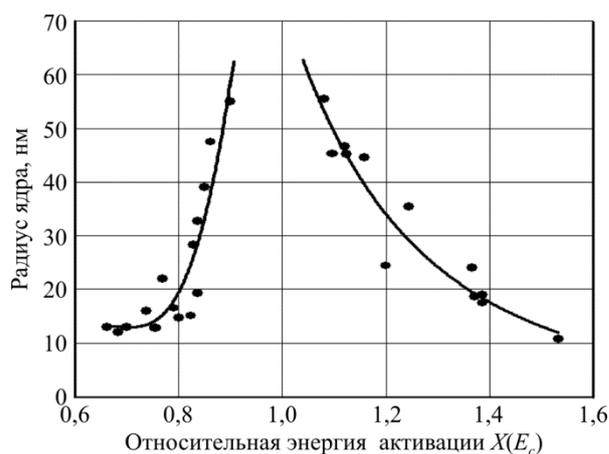


Рис. 2. График зависимости радиуса асфальтенового ядра от параметра агрегации в нативных пробах нефти

Анализ данных показывает, что при значительном отличии энергии дисперсионной среды и дисперсной фазы НДС величина ядра слева и справа стремится к равновесному состоянию с минимальным радиусом, равным 10 нм (рис. 2), что достаточно хорошо подтверждает теорию экстремальных состояний ССЕ [18]. Равенство энергии среды (растворителя) и дисперсной фазы является предельным условием экстремального метастабильного состояния ядра, к которому стремятся обе ветви графика, но реально не достигают его. Полученный «резонансный» вид графика на рис. 2 является универсальным как для олеофобных, так и олеофильных систем, что подтверждается данными [20], где описывается механизм роста частиц водного золя металлов. Но в качестве движущей силы агрегации в [20] выступает показатель рН среды, который регулирует потенциал электростатического взаимодействия исходных частиц.

Функция изменения размеров ядра ССЕ от параметра агрегации для нативной нефти на рис. 2 состоит из двух ветвей – левой и правой, которые характеризуют различный энергетический

потенциал ядра. Левая ветвь описывает нефть, в которой выполняется условие $X(E_c) < 1$, т.е. энергия дисперсионной среды меньше энергии на межфазной границе с ядром. Правая ветвь на рис. 1 описывает группу нефти, где выполняется условие $X(E_c) > 1$ и, соответственно, энергия дисперсионной среды больше энергии дисперсной фазы. В целом функция агрегации ядра на рис. 2 является асимметричной, что говорит о существенном отличии этих двух групп нефти. Используя аналогию с агрегацией в водных коллоидах, можно предположительно говорить о реализации в нефти механизма быстрой [21] (левая ветвь) и медленной (правая ветвь) агрегации частиц.

Таким образом, установлено, что агрегация асфальтенов в нативной нефти происходит по двум несхожим сценариям, которые обусловлены индивидуальными структурно-энергетическими свойствами ССЕ.

Для анализа нефть с левосторонней агрегацией при описании будем условно относить к первой группе с «сильным ядром», а с правосторонней, соответственно, ко второй экспериментальной группе со «слабым ядром».

Для сильного ядра характерно крутое скачкообразное увеличение радиуса агрегата (см. рис. 2), а для слабого перестройка ядра происходит плавно и монотонно на более широком диапазоне (0,45 против 0,25 доли ед.) изменения параметра агрегации $X(E_c)$.

Проведенный комплексный анализ по сопоставлению свойств двух не эквивалентных по агрегации групп нефти показал, что при одинаковых радиусах ядра наблюдаются следующие отличия: средняя плотность нефти у первой группы несколько больше, чем у второй; средняя толщина сольватной оболочки из смол у первой больше, чем у второй, на 32–35 %; радиус комплекса ССЕ у первой больше, чем у второй, на 18–20 %; содержание серы у первой несколько больше, чем у второй группы.

При всех перечисленных особенностях главных отличий групп является различная энергетическая активность ядра ССЕ. Это хорошо видно из данных опыта на рис. 3, где, во-первых, средняя энергия активации [22] на границе с дисперсной фазой в первой группе выше по сравнению со второй на 47,8 % отн. (18,96 против 12,83 кДж/моль). Во-вторых, характер изменения энергии активации существенно отличается в группах. Так, для

второй группы увеличение радиуса ядра сопровождается практически линейным ростом, а затем снижением энергии активации после достижения экстремального размера в 45 нм.

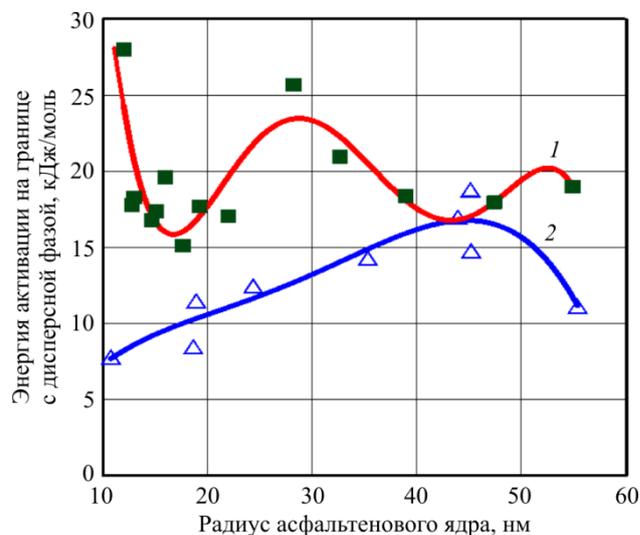


Рис. 3. Изменение энергии активации на границе с дисперсной фазой для проб нативной нефти с сильным (1) и слабым (2) асфальтеновым ядром

Для первой группы наблюдается выраженная нелинейность (осцилляции) активационного параметра, обусловленная наличием не менее трех экстремальных состояний, разделенных эквидистантными интервалами в 10–12 нм.

Таким образом, у первой группы существуют критические размеры ядра, при которых происходит самосогласованное усиление или ослабление активационного потенциала. Во второй группе такие особенности не проявляются либо они достаточно слабые по величине.

Наблюдаемые на графиках рис. 3 экстремумы в нативной нефти соответствуют метастабильным состояниям конверсии структуры ССЕ при изменении содержания дисперсной фазы, что подтверждается данными рис. 4, где приведены экспериментальные графики взаимосвязи толщины сольватной оболочки и радиуса ядра ССЕ. Установлено, что для второй группы (график 2) толщина адсорбционной оболочки в среднем остается неизменной на уровне 24 ± 2 нм вплоть до граничного радиуса и затем несколько увеличивается, что характеризует слабую зависимость толщины сольватной оболочки от радиуса ядра. Другими словами, малоактивное

ядро окружено относительно однородной тонкой сольватной оболочкой. Из сопоставления графиков на рис. 3 и 4 следует, что энергия активации на границе с ядром обратно пропорциональна отношению толщины сольватной оболочки к радиусу ядра h_{ads}/R , т.е. фактору экранирования ядра.

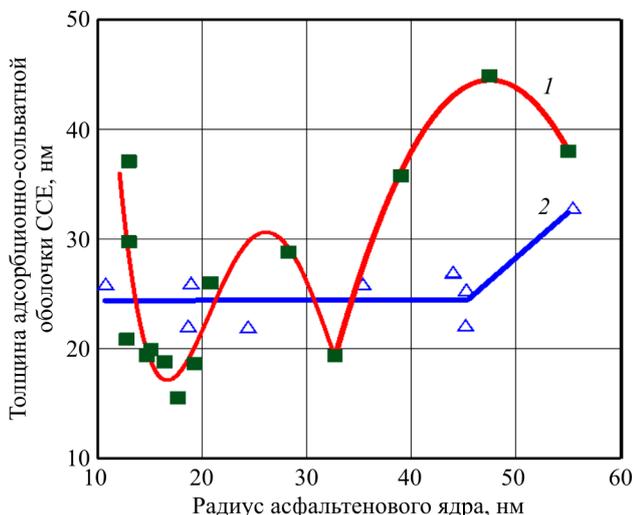


Рис. 4. Взаимосвязь толщины сольватной оболочки и радиуса ядра ССЕ для проб нативной нефти. Шифр – группы нефти

В то же время для первой группы с сильным ядром (см. рис. 4, график 1) наблюдается немонотонный процесс экстремального изменения толщины сольватной оболочки как функции геометрических размеров ядра с тенденцией ее увеличения по мере роста размеров ССЕ. При этом энергия активации не коррелирует с фактором экранирования, как во второй группе.

Установленные выше структурные отличия комплексов ССЕ в группах наводят на мысль, что основная причина заключается в самом ядре как центральной потенциальной силе, влияющей на все периферийные объекты и обменные процессы между ядром и дисперсионной средой.

Априори считается, что все ядра ССЕ сферические и с однородной пористостью, так как состоят из отдельных достаточно малых, порядка 2–2,4 нм, компактных молекул асфальтенов [23], но это не всегда так. Поэтому для исследований внутреннего строения самого ядра были привлечены представления фрактальной геометрии нанообъектов [24, 25].

В настоящее время для описания процессов самоорганизации нефтяных дисперсных систем плодотворно используются фрактальные модели

образования асфальтеновых наноагрегатов [26, 27], согласно которым асфальтеновый агрегат представляет собой парамагнитный каркас фрактальной геометрии [28]. Главная особенность заключается в том, что радиальная функция плотности $\rho(R)$ фрактального агрегата является переменной величиной и быстро убывает по степенной зависимости с увеличением расстояния от центра агрегата R :

$$\rho(r) = \rho(0)(R/r)^{D-d}, \quad (1)$$

где $\rho(0)$ – начальная плотность в центре агрегата; r – радиус частиц, из которых собирается фрактальный агрегат; D – фрактальная (дробная, нецелая) размерность; d – размерность пространства (для сферы $d = 3$).

Фрактальная размерность отражает особенное свойство агрегата, а именно максимальную степень заполнения им пространства при фиксированной массе. Чем меньше фрактальная размерность D , тем более рыхлая (с меньшей плотностью дендритных ветвей) объемная наноструктура возникает в пространстве и больше пористость агрегата [9].

С использованием полученных из опыта размеров структурных элементов ССЕ проведена оценка реальной плотности асфальтенового ядра исследуемой выборки нативной нефти. Если известны плотность нефти ρ_n , и парциальные плотности дисперсионной среды $\rho_{ув}$, и плотности смол $\rho_{см}$, то можно оценить среднюю плотность асфальтенов в нефти *in situ* без операции осаждения асфальтенов гексаном или *n*-гептаном [10].

На рис. 5, а для двух групп нативной нефти различных месторождений построена зависимость средней плотности асфальтенового ядра ССЕ от радиуса. Установлено, что по мере увеличения радиуса асфальтеновых агрегатов плотность уменьшается более чем в 2 раза по степенной зависимости, что экспериментально подтверждает фрактальную природу ядра нативной нефти.

Однако ввиду влияния различных статистических факторов полученные данные по расчетной аддитивной трехпараметрической модели на рис. 5, а не позволяют оценить фрактальную размерность в каждой группе нефти. Для этого применяют более точные методики. Например, часто используют массовое уравнение, которое связывает количество частиц N в агрегате и их массу от радиуса агрегата [29, 30]:

$$N(r) = k(R/r)^D. \quad (2)$$

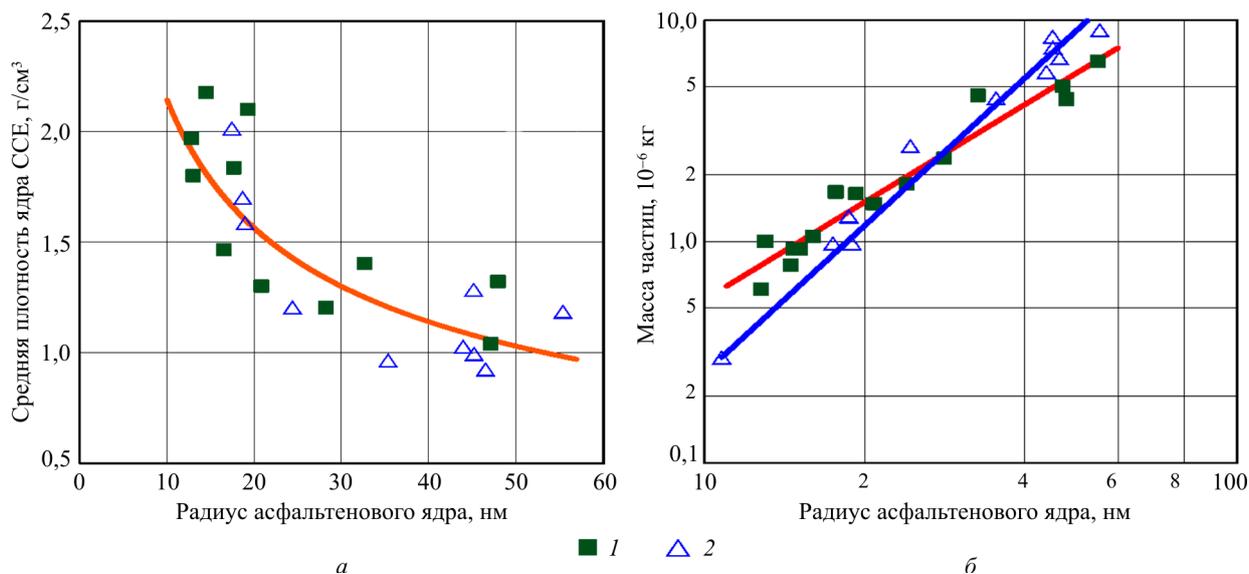


Рис. 5. Зависимость средней плотности ядра ССЕ (а) и взаимосвязь массы асфальтеновых частиц (б) от радиуса для проб нативной нефти. Шифр – группы нефти

С использованием этой методики на рис. 5, б в двойных логарифмических координатах получены линейные графики взаимосвязи массы асфальтеновых наноагрегатов и радиуса ядра для двух установленных групп нефти.

Из приведенных на рис. 5, б построений видно, что, во-первых, массовая методика дает четкую дифференциацию выборки по двум группам, во-вторых, позволяет рассчитать фрактальную размерность. Полученные по (2) экспериментальные зависимости описываются степенными уравнениями вида:

$$1\text{-я группа} - Y = 14,519 \cdot 10^{-3} X^{1,556}, \rho = 0,960; \quad (3)$$

$$2\text{-я группа} - Y = 2,857 \cdot 10^{-3} X^{2,040}, \rho = 0,985. \quad (4)$$

Отсюда следует, что фрактальная размерность асфальтенового ядра для нефти первой группы составляет $D = 1,556$, соответственно для второй $-2,040$, а отклонение ΔD между ними 31,1 %. Следовательно, первая группа нефти характеризуется более низкой, а вторая, соответственно, высокой фрактальной размерностью асфальтенового ядра.

Полученные результаты подтвердили, что «сильное» ядро по сравнению со «слабым» отличается более сложной объемной структурой фрактального каркаса ССЕ. Из сравнения размерностей и результатов компьютерного моделирования роста фракталов [9, 31] следует, что в первой группе разряженные по веществу периферийные асфальтеновые структуры ядра менее скоррелированы при тепловом броуновском

движении, чем во второй группе, и имеют больше степеней свободы, что увеличивает вероятность быстрой агрегации за счет захвата объемной коллоидной сеткой первичных асфальтеновых частиц уже на периферии ядра без возможности движения их к центральным областям фрактала.

А во второй группе ветвистые массивные периферийные структуры ядра более связаны и заторможены, тем самым возрастает вероятность радиального движения асфальтеновых частиц и их осаждения не только на периферии, но и в более глубоких слоях фрактального ядра, что характеризует относительно медленный во времени процесс формирования более компактного по массе асфальтенового агрегата.

По величине размерности $D < 1,7$ в первой группе нефти выполняется механизм диффузионно-контролируемой агрегации, а во второй группе при $D > 2,0$, соответственно, кинетически контролируемой агрегации асфальтенов [29].

Влияние фрактальной размерности на макросвойства нефти

Динамическая вязкость. Нефть является сложной дисперсной системой, и наличие асфальтеносмолистых веществ обуславливает проявление различных особенностей вязкого течения [32]. Установленные фрактальные особенности строения ядра ССЕ двух групп нефти оказывают непосредственное влияние на

технологические макропараметры нативной нефти, а именно на динамическую вязкость. Известно, что учет фрактальности приводит к изменению вязкостных свойств нефти [33].

Рассмотрим, например, зависимость динамической вязкости нефти от содержания асфальтенов, приведенную на рис. 6. С изменением содержания асфальтенов вязкость нефти по группам подчиняется уравнениям вида

$$1\text{-я группа: } \ln Y = 0,816X + 1,083, \rho = 0,950, \sigma = 0,182; \quad (5)$$

$$2\text{-я группа: } \ln Y = 0,516X + 0,895, \rho = 0,981, \sigma = 0,108. \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) видно, что для двух групп экспериментальные данные хорошо описываются линейной моделью, но при этом имеются следующие отличия. Приведенные статистические параметры в (5)–(6), характеризующие тесноту связи (дисперсия σ и коэффициент корреляции ρ), показывают, что для второй группы нефти устанавливается практически функциональная зависимость вязкости от содержания асфальтенов. Если дополнительно в расчет не включать явно отвалившуюся точку на рис. 6, то σ дополнительно снижается в 5 раз и приближается к нулю, а коэффициент корреляции ρ при этом становится равным единице.

В то же время для первой группы характерна чисто статистическая связь, которая характеризуется более высокой (в 1,7 раза) дисперсией и низким коэффициентом корреляции,

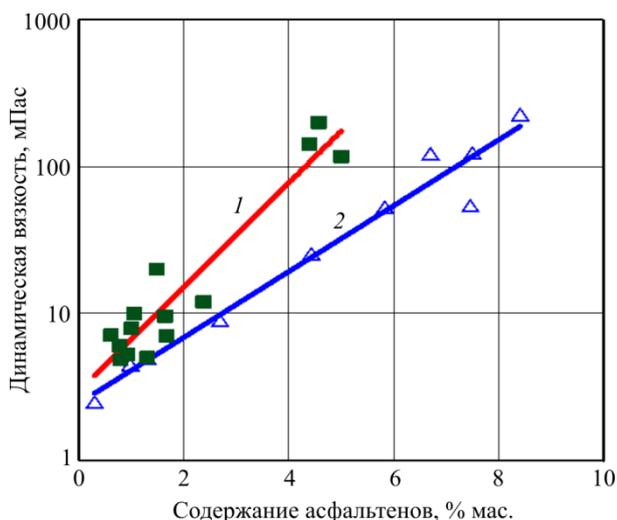


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости нефти от содержания асфальтенов для проб нативной нефти. Шифр – группы нефти

что указывает на влияние дополнительных статистически значимых параметров, кроме содержания асфальтенов. Например, если содержание асфальтенов нормировать на радиус ядра, т.е. дополнительно ввести в модель тонкие особенности геометрии комплекса ССЕ, то теснота связи по первой группе значительно увеличивается. Это говорит о том, что системы с низкой фрактальной размерностью как более сложные по строению комплексы требуют для своего описания многомерные модели физических процессов.

В количественном соотношении для первой группы интенсивность роста вязкости нефти выше в 1,6 раза, а в абсолютном выражении, при фиксированном содержании асфальтенов, вязкость больше в 1,5–5,0 раз по сравнению со второй группой. Получаем в опытах не совсем логичную картину, что при одинаковой массовой доле дисперсной фазы в первой группе возникает более высокое внутреннее сопротивление (напряжение сдвига) между слоями дисперсионной среды (жидких углеводородов), хотя экранирующий слой из смол вокруг ядра (см. рис. 4) здесь более протяженный. Объяснение данного факта заключается в наличии низкой фрактальной размерности ядра ССЕ.

Оценим принципиальную (теоретическую) возможность влияния фрактальной геометрии агрегатов на вязкость нефтяной дисперсной системы. Методом численного моделирования установлено, что гидродинамический радиус R_h и радиус инерции R_g агрегатов связаны между собой простым соотношением

$$R_h = \beta_h R_g, \quad (7)$$

где для трехмерных относительно небольших сферических агрегатов значение β_h выражается через фрактальную размерность D по формуле [34]

$$\beta_h = k^{1/D} \left[\frac{2+D}{D} \right]^{1/2}, \quad (8)$$

где $k = 1,0 \dots 1,2$. Из (7) и (8) следует, что для первой группы нефти расчетный гидродинамический радиус будет больше радиуса инерции в среднем в 1,61 раза, а для второй – соответственно в 1,47 раза.

Для количественной оценки вязкости далее воспользуемся уравнением Эйнштейна – Сима, из которого следует кубическая зависимость вязкости η от гидродинамического (стоксовского) радиуса частиц:

$$\eta = \frac{4\pi 2,5 N_a R_h^3}{3M} \quad (9)$$

где N_a – число Авогадро; M – молекулярная масса. В нашем случае увеличение R_h при одинаковых радиусах R_g агрегатов по группам приведет по (9), при постоянстве остальных параметров, к отношению вязкостей η_1/η_2 в группах, равному 1,3 ед., что достаточно близко к полученной ранее экспериментальной оценке в 1,5 ед. для нижней границы прироста вязкости в первой группе (см. рис. 6).

В области верхней границы вязкости, где для высоковязкой нефти выполняется условие связнодисперсного состояния асфальтеновых агрегатов, простое соотношение вида (8) уже не работает, и оценить по теории отношение η_1/η_2 не представляется возможным.

Таким образом, понижение фрактальной размерности ядра ССЕ является причиной проявления более высоких вязкостных и, соответственно, реологических свойств нефти при одинаковом содержании дисперсной фазы в виде асфальтенов. Отсюда фрактальные асфальтеновые агрегаты более склонны к ассоциации и формированию объемных надмолекулярных структур в нефти.

Температура насыщения нефти парафином. Второй технологический параметр – это температура насыщения нефти парафином (ТНП), которая характеризует фазовый переход цепочечных n -алканов $C_{16}H_{34}$ – $C_{36}H_{74}$ при снижении температуры с появлением в объеме нефти зародышей новой фазы и образование из них отложений твердых парафинов. Чем выше ТНП, тем больше вероятность преждевременного возникновения органических отложений сложного состава в добывающих скважинах, отстойниках, внутрицеховых и магистральных трубопроводах, что приводит к серьезным осложнениям и авариям при добыче, транспортировке и переработке нефти [35, 36].

Температура насыщения при нормальных условиях, как известно, зависит от содержания парафинов и асфальтеносмолистых веществ в нефти. При этом полярные асфальтеносмолистые вещества могут быть одновременно как пропагаторами, так и ингибиторами (терминаторами) парафиноотложений [37, 38]. При этом, как показывают опыты, ТНП зависит и от структуры комплексов ССЕ.

На рис. 7 приведены графики зависимости ТНП от структурного нанопараметра, равного отношению толщины адсорбционно-сольватной оболочки из смол к радиусу ядра h_{ads}/R , для двух групп с сильным (график 1) и слабым (график 2) асфальтеновым ядром. Из рисунка видно, что динамика ТНП существенно различается по выделенным группам нефти.

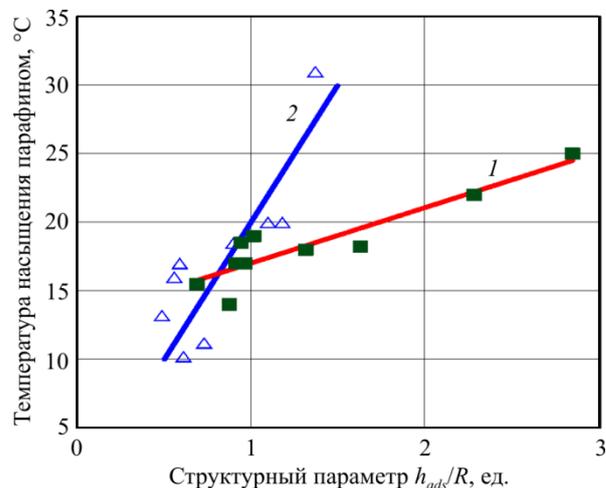


Рис. 7. Зависимость температуры насыщения нефти парафином от структурного параметра h_{ads}/r для проб нативной нефти. Шифр – группы нефти

Экспериментально для двух групп нефти установлено, что при вариации структурного параметра ССЕ ТНП изменяется по линейным уравнениям вида:

$$1\text{-я группа} - Y = 4,047X + 12,955, \rho = 0,909; \quad (10)$$

$$2\text{-я группа} - Y = 19,891X + 0,112, \rho = 0,829. \quad (11)$$

Из анализа (10) и (11) следует, что интенсивность изменения ТНП во второй группе в 4,9 раза выше по сравнению с первой.

Таким образом, можно констатировать, что ТНП, кроме всех известных параметров, зависит и от фрактальной размерности асфальтенового ядра.

Механизм корреляции ТНП и структурного параметра h_{ads}/r объясняется тем, что, во-первых, при уменьшении размеров ядра происходит рост внутренней удельной поверхности адсорбции молекул парафинов, а также количества адсорбционных центров, что увеличивает вероятность зарождения критических зародышей при более высокой температуре и образования прочной объемной сетки из кристаллов парафинов. Во-вторых, при снижении радиуса ядра возрастает экранирующая роль бесструктурных смол, которые выступают блокаторами ингибирующих свойств асфальтенов по отношению к парафинам.

Так, для второй группы, где толщина оболочки является постоянной величиной (см. рис. 4), при изменении параметра h_{ads}/R с 0,5 до 1,3 ед. за счет уменьшения радиуса до 18,5 нм величина ТНП линейно возрастает до 31 °С (см. рис. 7), а в случае увеличения размеров ядра в 2,6 раза с минимального до 48 нм приводит к снижению ТНП до 10 °С, что соответствует снижению температуры насыщения парафином в 3,1 раза.

В первой группе нефть с более толстой сольватной оболочкой ядра по аналогии, казалось бы, должна иметь более ощутимую прибавку в приросте ТНП за счет экранирования по сравнению со второй группой, но в экспериментах наблюдаем обратный эффект снижения как темпов роста, так и диапазона реальных значений ТНП нефти.

Наблюдаемый аномальный эффект возникает за счет особых свойств низкоразмерного фрактального ядра ССЕ, которые проявляются в наличии дальнедействующего воздействия (энергетического и силового) асфальтенов на молекулы парафина. Асфальтены ядра в виде радиальных нитевидных ветвей прошивают сольватную оболочку из смол, встраиваются в растущие кристаллы парафина, что приводит к нарушению их нормального роста (размеров и формы) и в дальнейшем препятствует процессу сближения кристаллов и их адгезии с образованием сплошной твердой корки парафинов, т.е. эффекту ингибирования.

Таким образом, низкая фрактальная размерность ядра стимулирует проявление ингибирующих свойств асфальтенов по отношению к парафиновым углеводородам, а высокая, соответственно, их снижает и блокирует.

На практике установленная линейная зависимость ТНП от структурных параметров ССЕ (см. рис. 7) открывает возможность прямого управления процессом выпадения парафиновых углеводородов при охлаждении нефти в насосно-компрессорных трубах (НКТ) или трубопроводе путем формирования необходимой устойчивой структуры асфальтеновых комплексов за счет как снижения толщины сольватной оболочки, так и увеличения радиуса асфальтенового ядра.

Температурная агрегация асфальтенов.

Рассмотрим далее влияние температуры на процессы агрегации асфальтенов в нативной нефти, так как самопроизвольное увеличение размеров

активных асфальтеновых комплексов является одной из главных причин формирования АСПО в различных технологических процессах [39].

Изменение температуры в сторону ее увеличения, как известно, приводит к росту скорости броуновского движения молекул и дезинтеграции связанных комплексов-ассоциатов, флоккул, агрегатов и химических связей в жидких и твердых веществах, т.е. к разрушению имеющегося в веществе порядка.

При добыче нефти, транспортировке и хранении нефтепродуктов более интересны технологические процессы, связанные не с ростом, а с медленным понижением температуры жидкости в НКТ или трубопроводе. Это в конечном итоге приводит к снижению фактора агрегативной устойчивости нефтяной дисперсной системы, которая также зависит от фрактальной размерности комплексов ССЕ.

Лабораторные температурные исследования нативной нефти проводились по технологии, близкой к промысловой. Вначале пробу нефти нагревали выше ТНП до 60 °С и выдерживали при данной температуре 4–5 часов, с периодическим перемешиванием в термостате до полного разрушения и растворения асфальтеновых комплексов в объеме нефти. Затем проба помещалась в герметичный термостатируемый контейнер, и температура нефти в нем ступенчато снижалась с шагом в 5 градусов в диапазоне от 60 до 3–5 °С и выдержкой на каждой ступени 40 минут. В процессе такого медленного ступенчатого понижения температуры методом ЯМР проводился мониторинг перестройки наноструктуры ССЕ нативной нефти за счет изменения среднего радиуса асфальтенового ядра.

На рис. 8 в качестве примера приведены температурные зависимости по динамике роста радиуса ядра ССЕ при агрегации асфальтеновых частиц для двух изовязких проб нативной нефти. Видно, что на всем диапазоне от 60 до 5 °С выполняется близкая к линейной обратно пропорциональная модель агрегации, которая характеризуется средним угловым коэффициентом (коэффициентом агрегации) $\alpha = dR/dT$ (R – радиус ядра, T – температура) оценочной линии. Данный параметр количественно отражает интенсивность влияния равномерного охлаждения нефти на результирующий структурный размер ядра ССЕ при агрегации асфальтеновых частиц.

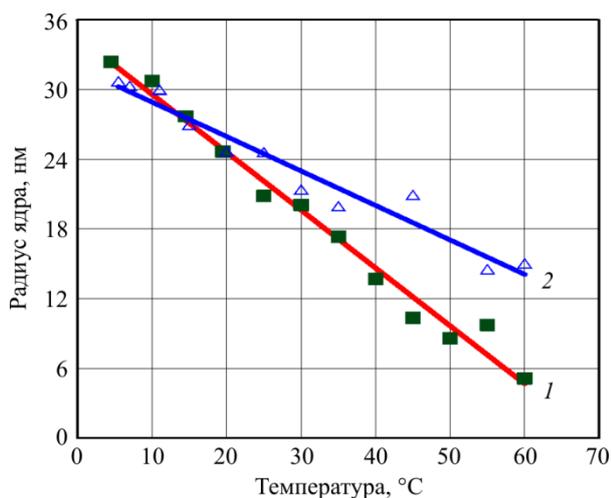


Рис. 8. Динамика изменения радиуса асфальтенового ядра от температуры и угла наклона для изовязких проб нативной нефти Мосинского (1) и Канахинского (2) месторождений

Проведенные эксперименты показали, что процессы агрегации имеют характерные особенности, которые зависят от фрактальной размерности ядра нативной нефти. В частности, снижение фрактальной размерности приводит к увеличению интенсивности агрегации асфальтеновых частиц, т.е. увеличению углового коэффициента графика прироста ядра. Так, на рис. 8 для нефти Мосинского месторождения, скв. 235 из первой группы с более низкой ($D = 1,556$) размерностью ядра коэффициент агрегации равен $0,499$ нм/град, а для нефти Канахинской, скв.71 из второй группы ($D = 2,040$) соответственно $0,297$ нм/град. В целом средний коэффициент агрегации α_{1cp} по первой группе нативной нефти в 3,6 раза выше коэффициента α_{2cp} по сравнению со второй группой ($0,391$ против $0,110$ нм/град).

Полученные факты объясняются тем, что у низкоразмерной структуры ядра ССЕ внутренняя адсорбционная поверхность и поверхностная энергия, контролирующая его реакцию и сольватирующую активность, значительно выше, чем у высокомерного ядра, за счет более разветвленного, гибкого и подвижного асфальтенового каркаса, способного к конформационным превращениям, что снижает стерические затруднения и энтальпию ассоциации при контакте и «слипании» агрегатов типа «частица – кластер» или «кластер – кластер» и обуславливает фактическое увеличение интенсивности агрегации с уменьшением температуры нефти.

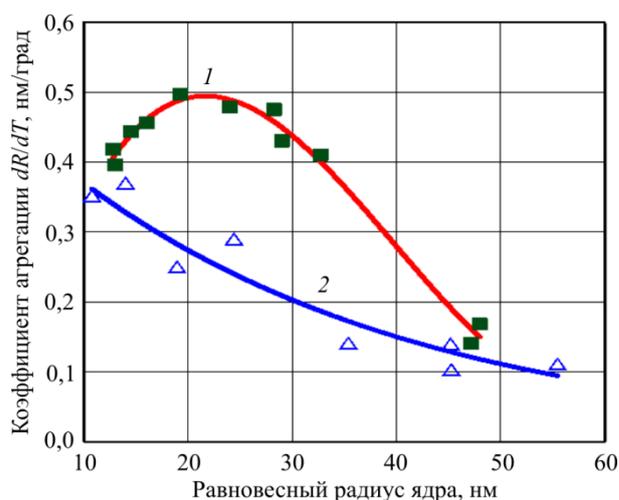


Рис. 9. Зависимость коэффициента температурной агрегации асфальтенов от равновесного радиуса ядра для двух групп нефти

При этом установлена дополнительная закономерность. Процесс агрегации асфальтеновых частиц зависит не только от фрактальной размерности, но и от исходного размера ядра-затравки (центра роста), с которого начинается агрегация. Если, например, в качестве исходного для проб нефти взять равновесный радиус ядра при комнатной (25 °C) температуре, то экспериментально наблюдаем следующую картину.

Для нефти второй высокомерной группы при увеличении радиуса начального центра роста происходит монотонное уменьшение коэффициента температурной агрегации α_2 (рис. 9, график 2), который хорошо описывается уравнением вида

$$Y = -0,1732 \ln X + 0,7902, \rho = 0,952. \quad (12)$$

Это означает, что агрегация асфальтенов на относительно малые по размеру кластеры происходит с большей интенсивностью ($\alpha_2 = 0,37$ нм/град при $R = 10$ нм), чем на более крупные ($\alpha_2 = 0,10$ нм/град при $R = 55$ нм). Для сравнения, при снижении температуры на интервале от 55 до 5 °C средний абсолютный прирост ΔR у крупных агрегатов составляет $5,5$ нм, а у мелких соответственно $20,4$ нм. Другими словами, у первых имеем относительно малый прирост радиуса на 15 – 18 %, а у вторых увеличение размера ядра оказывается существенным и составляет 150 – 200 %, т.е. значительно превышает начальные размеры затравки.

Установленный монотонный спад агрегации α_2 объясняется тем, что на интервале

равновесного радиуса ядра от 10 до 45 нм, во-первых, наблюдается линейный рост потенциального барьера – энергии активации с 7,5 до 17 кДж/моль (см. рис. 3, график 2), который тормозит и ограничивает агрегацию частиц. Во-вторых, с ростом диаметра адсорбционного центра, как показывают опыты, происходит уменьшение сольватного числа Z с 1,6 до 1,05 ед., т.е. количества контактирующих частиц, находящихся в первой координатной сфере ядра. Суперпозиция этих негативных параметров кинетического фактора приводит к снижению вероятности сближения и последующего столкновения частиц с ядром, что и обуславливает ожидаемое уменьшение коэффициента агрегации при росте равновесного радиуса.

Таким образом, в легкой по плотности нефти второй группы, несмотря на малое содержание асфальтенов в 0,3–1,3 % мас., отложения АСПО за счет повышенной температурной агрегации будут формироваться в НКТ достаточно интенсивно, что и подтверждается многочисленными промышленными данными. В то же время в тяжелой и вязкой нефти основной причиной выпадения АСПО является фазовый переход парафинов, а температурная агрегация асфальтенов, вследствие крайне низкого вклада, отодвигается уже на второй план.

Монотонный характер установленной по (12) зависимости (см. рис. 9, график 2) еще раз подтверждает наличие у второй группы нативной нефти более однородного по пористости ядра, которое по своим свойствам приближается к телам с постоянной плотностью.

Рассмотрим процесс агрегации для первой группы нефти. Как было показано выше (см. рис. 3, 4), для нефти низкоразмерной группы характерно проявление структурных и энергетических экстремальных состояний. Данная особенность установлена нами и при исследовании температурной агрегации асфальтенов. В частности, в легкой нефти первой группы при начальном увеличении радиуса затравки интенсивность агрегации асфальтенов не только не снижается, как во второй группе, а, наоборот, резко увеличивается, достигая в максимуме значения 0,5 нм/град (см. рис. 9), что хорошо описывается полиномиальным уравнением вида

$$Y = -0,1383 + 0,0668X - 0,002X^2 + 1,7783 \cdot 10^{-5}X^3, \rho^2 = 0,995. \quad (13)$$

После прохождения экстремума интенсивность температурной агрегации снижается, но при этом всегда выполняется условие дифференциации двух групп нефти $\alpha_{1i} > \alpha_{2i}$, где i – текущий радиус затравки.

Установленная экстремальная зависимость отражает проявление нелинейных свойств асфальтеновых агрегатов. В точке экстремума производная $d\alpha_1/dR$ обращается в ноль, что отражает условие слабой зависимости интенсивности температурной агрегации от радиуса затравки и других макросвойств нефти (вязкости, плотности, АСВ). В экстремальном состоянии устанавливается баланс сил, одновременно стимулирующих и блокирующих температурную агрегацию асфальтенов. Таким образом, за пределами экстремальной границы при смещении влево превалирует ускоренная аномальная агрегация асфальтенов, а при смещении вправо, соответственно, механизм нормального снижения интенсивности агрегации.

С формальной точки зрения, экстремум возникает в том случае, когда функция или физический процесс не описываются простым линейным уравнением по контролирующему параметру (аргументу). В частности, график 1 на рис. 9 моделируется полиномом третьей степени (13), в который наряду с большим линейным вкладом дополнительно входят малые по весу и отличные по знаку добавочные слагаемые (малые поправки) с аргументом во второй и третьей степени. Нелинейность по сути характеризует неоднозначную связь между аргументом и функцией, которая обусловлена наличием не одного, а нескольких корней (реальных или мнимых) решения уравнения. В физическом аспекте это может быть следствием влияния на процесс нескольких управляющих параметров, так называемых кинетических коэффициентов.

Приведенные выше оценки относятся к феноменологическому описанию термического роста размеров ядра. Из всех особенностей этого процесса наиболее интересен механизм проявления аномальной агрегации, характеризующей нелинейные свойства асфальтенов.

Анализ опытных данных показывает, что аномальная (обратная) по направлению агрегация на начальном интервале затравки от 12 до 18 нм реализуется при совместном синергетическом действии трех составляющих кинетического фактора: это наличие локального минимума (15 кДж/моль против среднего в 19 кДж/моль) энергии активации на границе с асфальтенами (см. рис. 3, график 1), локального минимума (15,5 нм против среднего в 26,6 нм) толщины сольватной оболочки (см. рис. 4, график 1) и высокого ($Z = 1,7$ ед.) сольватного числа ядра. Каждый из них определяет вероятность реализации отдельной стадии сложного динамического процесса агрегации, а произведение вероятностей физических величин определяет конечную вероятность реализации процесса в целом. Так, рост сольватного числа обеспечивает статистически значимое количество активных частиц вблизи ядра, низкий активационный барьер способствует сближению агрегирующих частиц, а малая толщина защитной оболочки облегчает непосредственный контакт частицы с ядром и формирование новой устойчивой структуры агрегата. В конечном итоге кинетическая энергия реагирующих частиц преобразуется в потенциальную энергию межчастичных связей, а показатель температурной агрегации скачком увеличивается на 25 %, хотя, казалось бы, по логике, он должен медленно понижаться с ростом размеров затравки. Следует отметить, что наблюдаемый процесс характерен только для фрактальных асфальтеновых агрегатов с низкой размерностью ядра.

Таким образом, по мере снижения фрактальной размерности ядра увеличивается число возможных микросостояний (степеней свободы) системы, что, по Л.Э. Больцману, соответствует увеличению энтропии системы. Возрастание энтропии, в свою очередь, отражает факт снижения степени упорядоченности (рост нерегулярности, хаоса) структуры ССЕ, которая и выступает генератором высокой экстремальной активности ядра ССЕ, контролирующей макросвойства нативной нефти.

Количественные оценки, проведенные по данным рис. 9, показывают, что для нефти первой группы в докритическом режиме тангенс угла $d\alpha_1/dR$ наклона левой ветви графика 1, описывающего аномальную агрегацию, составляет $+16,7 \cdot 10^{-3}$ доли ед.,

а в закритической области нормального спада соответственно $-13,3 \cdot 10^{-3}$ доли ед. При этом для второй группы нефти аналогичный спад $d\alpha_2/dR$ агрегации асфальтенов составляет $-6,25 \cdot 10^{-3}$ доли ед., что в 2,1 раза меньше, чем для первой группы.

Отсюда следует, что нефти с более низкой фрактальной размерностью ядра обладают повышенной склонностью к агрегации и вероятностью образования отложений АСПО при снижении температуры.

Эффективность ингибиторов АСПО

Рассмотрим результаты опытов по прямому наблюдению отложений АСПО на металлической поверхности. Одним из методов предупреждения выпадения АСПО является использование химерагентов-ингибиторов.

При растворении в нефти ингибитора, который является поверхностно-активным веществом, происходит адсорбция его на межфазной поверхности ССЕ, что приводит к изменению внутренней структуры жидкости и переходу нефтяной дисперсной системы в новое термодинамическое состояние. В частности, в работе [11] нами было показано, что эффективный ингибитор приводит к снижению (пептизации) среднего радиуса асфальтенового ядра ССЕ и повышению энергии активации E_a молекул дисперсионной среды. Для оценки массы АСПО на металлической поверхности после обработки нефти ингибиторами нами получено аналитическое уравнение [40], которое связывает массу отложений парафинов с энергетическим параметром ΔE_a молекул жидкости:

$$Y = 1 - U\Delta E_a, \quad (14)$$

где Y – относительная масса, равная отношению массы АСПО после обработки к массе отложений до обработки нефти ингибитором, $Y = m^{\text{инг}}/m^{\text{исх}}$, U – постоянная константа для нефти; ΔE_a – разность ($E_a^{\text{инг}} - E_a^{\text{исх}}$) энергии активации с ингибитором и без него.

Из уравнения (14) рассчитывается используемый на практике коэффициент эффективности Θ , который показывает относительное уменьшение массы АСПО на металлической поверхности после обработки нефти ингибитором:

$$\Theta = 1 - Y = U\Delta E_a. \quad (15)$$

Таким образом, эффективность ингибитора пропорциональна разности энергии активации ΔE_a углеводородов с положительным знаком, показывающей, насколько данный ингибитор может увеличивать потенциальный барьер $E_a^{\text{инг}}$ для молекул дисперсионной среды, который напрямую контролирует рост и адгезию кристаллов парафина.

На рис. 10 приведены результаты по методу холодной пластины лабораторных опытов тестирования пяти различных ингибиторов АСПО марки СНПХ с использованием проб двух групп нефти, отличающихся фрактальной размерностью асфальтенового ядра.

Во-первых, видно, что эксперименты хорошо подтверждают теорию (15) на примере использования различных по физико-химическим свойствам проб нефти и химреагентов. Полученные зависимости по эффективности действия ингибиторов АСПО описываются линейными уравнениями вида:

1-я группа

$$\Xi = -0,0755\Delta E_a + 0,015, \rho = 0,992, \quad (16)$$

2-я группа

$$\Xi = -0,0480\Delta E_a + 0,021, \rho = 0,999. \quad (17)$$

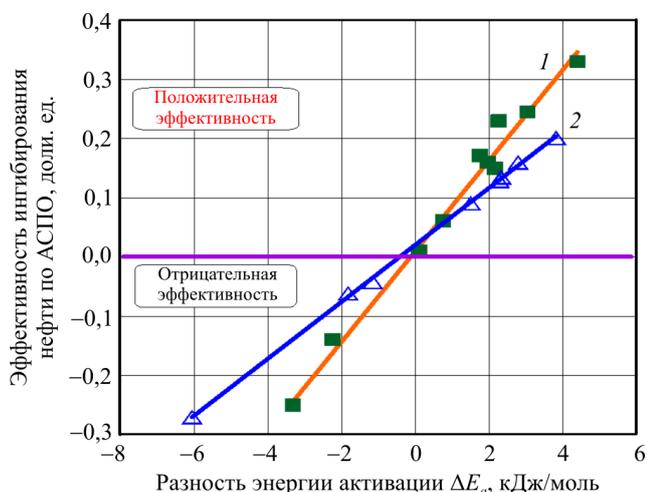


Рис. 10. Зависимость эффективности ингибирования АСПО на металлической поверхности от разности энергии активации дисперсионной среды после обработки двух групп нефти с различной фрактальной размерностью

Во-вторых, получено четкое различие в динамике относительной массы отложений АСПО по группам нефти. В частности, интенсивность $d\Xi/d\Delta E_a$ ингибирования АСПО в первой группе в 1,6 раза больше, чем во второй группе, что в точности совпадает с

аналогичным коэффициентом при сравнении динамической вязкости (см. рис. 6).

В-третьих, нефть с низкой фрактальной размерностью показывает более высокую положительную эффективность при обработке различными ингибиторами. Так, например, при сравнении ингибитора, повышающего энергию активации на +4 кДж/моль, средняя эффективность снижения массы АСПО для второй группы нефти составляет 21,3 %, а в первой соответственно 31,7 %, что дает разницу между ними в 48,8 % отн.

По отрицательному эффекту (см. рис. 10), который при обработке ингибиторами нередко приводит к увеличению массы АСПО по сравнению с холостой пробой, также лидирует первая группа с низкоразмерным ядром ССЕ.

Отрицательный эффект, особенно у проб тяжелой вязкой нефти, возникает в том случае, когда химреагенты запускают в дисперсной системе негативные процессы роста радиуса асфальтенового ядра ССЕ и снижения пороговой энергии активации нефти, что дает отрицательный знак разности ΔE_a в (15), в целом стимулирующей более интенсивный рост кристаллов парафина и увеличение их массы при адгезии на поверхности оборудования [6].

В результате проведенного комплекса исследований показано, что изменение фрактальной размерности асфальтеновых агрегатов ССЕ за счет внешних факторов и физико-химических полей может являться причиной аномального, не подчиняющегося закону аддитивности поведения технологических свойств нефти (вязкости, подвижности, ТНП, агрегации асфальтенов и выпадения АСПО). Установленная корреляция наносвойств и макрохарактеристик нативной нефти позволяет в методическом плане более обоснованно осуществлять поиск и разработку новых, в том числе и нетрадиционных, методов повышения эффективности технологических процессов в нефтегазовом деле.

Полученные в работе результаты могут быть использованы на практике при совершенствовании современных методов управления свойствами нефтяных дисперсных систем при разработке, добыче и переработке углеводородов.

Выводы

1. Экспериментально проведен комплексный анализ энергетических и структурных особенностей строения асфальтеновых наноагрегатов и рассчитана

фрактальная размерность ядра ССЕ для двух альтернативных групп нативной нефти, которая составляет 2,040 и 1,556 ед.

2. Установлено, что нефть с низкой фрактальной размерностью ядра обладает более высокой (в 1,5–5,0 раз) динамической вязкостью, и проведено теоретическое обоснование данного физического явления.

3. Выявлено, что нефть с низкой фрактальной размерностью в силу своей структурной индивидуальности обладает повышенной естественной ингибирующей способностью асфальтенов ядра по отношению к росту и выпадению твердых парафинов, формирующих отложения АСПО.

4. По данным температурных исследований установлено, что динамика роста радиуса ядра ССЕ при агрегации асфальтеновых частиц хорошо описывается линейной моделью, при

этом интенсивность агрегации в среднем выше в 3,6 раза в нефти с более низкой фрактальной размерностью.

5. Дополнительно определено, что коэффициент температурной агрегации асфальтенов зависит от радиуса начальной затравки и для нефти с высокой фрактальной размерностью описывается монотонной логарифмической моделью.

6. Для нефти с низкой размерностью установлена аномальная нелинейная агрегация при малых радиусах начальной затравки, что приводит к нарушению монотонного характера изменения коэффициента агрегации.

7. По результатам опытов установлено, что эффективность действия ингибиторов АСПО в нефти с низкой фрактальной размерностью на 5–49 % выше по сравнению с группой высокоразмерной нефти.

Библиографический список

1. ГОСТ Р 55416-2013/ISO/TS 80004-1:2010. Национальный стандарт Российской Федерации. Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения [Электронный ресурс]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200103381> (дата обращения: 12.02.2018).
2. ISO/TS 80004-1:2010 Nanotechnologies. Vocabulary. Part 1: Core terms [Электронный ресурс]. – URL: <http://shop.cntd.ru> (дата обращения: 12.02.2018).
3. Малинецкий Г.Г. Нанотехнологии. От алхимии к химии и дальше // Интеграл. – 2007. – № 5. – С. 4–5.
4. Хавкин А.Я. Нанотехнологии в добыче нефти // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 6. – С. 58–60.
5. Хавкин А.Я. Нанотехнологические перспективы нефтедобычи // Бурение и нефть. – 2009. – № 7–8. – С. 16–19.
6. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Нефтяные нанотехнологии – преодоление стереотипов // Нефтяное хозяйство. – 2008. – № 8. – С. 78–81.
7. Злобин А.А. Теория и практика применения ядерного магнитного резонанса в физике нефтяного пласта. – Пермь: Изд-во ПМ, 2015. – 272 с.
8. Злобин А.А. Экспериментальные исследования процессов агрегации и самосборки наночастиц в нефтяных дисперсных системах // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтяное и горное дело. – 2015. – № 15. – С. 57–72. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.15.7
9. Злобин А.А. Изучение структурной организации нефтяных дисперсных систем // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтяное и горное дело. – 2015. – Вып. 17. – С. 41–53. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.17.5
10. Злобин А.А. Изучение фрактальных свойств нефтяных дисперсных систем // Тенденции развития науки и образования: сб. науч. трудов по материалам XI Междунар. науч.-практ. конф., 29 февраля 2016 г. – Самара, 2016. – Ч. 1. – С. 27–37. DOI: 10.18411/lj2016-2-08
11. Злобин А.А., Протопопов А.А. Структурно-энергетический метод выбора ингибиторов парафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 6. – С. 48–51.
12. Злобин А.А. О механизме магнитной активации нефти для защиты скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 1. – С. 52–56.
13. Ганеева 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.
14. Сюняев Р.З. Макромолекулярная организация и физико-химические свойства олеодисперсных (нефтяных) систем: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – М.: РГУНиГ им. И.М. Губкина, 1999. – 347 с.
15. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 300 с.
16. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // Вестник Моск. гос. ун-та. Серия: Химия. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 300–305.
17. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – 2-е изд. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
18. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М., Химия, 1990. – 224 с.
19. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти: дис. ... д-ра техн. наук. – М.: РГУНиГ им. И.М. Губкина, 1998. – 310 с.
20. Костин А.С., Кольцова Э.М. К вопросу о механизме агрегации наночастиц диоксида титана // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 6, ч. 3. – С. 647–651.
21. Smoluchowski N.V. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Losungen // Z. Phys.Chem. – 1916. – Vol. 92. – P. 129–168.

22. Злобин А.А., Юшков И.Р. Изучение структуры нефтяных дисперсных систем // Проблемы комплексного освоения месторождений полезных ископаемых в Пермском крае: сб. материалов краевой научн.-техн. конф. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2007. – С. 32–41.

23. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. – М.: Наука, 1979. – 270 с.

24. Федер Е. Фракталы: пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 260 с.

25. Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры // Успехи физических наук. – 1986. – Т. 149, № 2. – С. 178–219.

26. Структурная организация нефтяных дисперсных систем / И.З. Мухаметзянов, И.Р. Кузеев, В.Г. Воронов, С.И. Спивак // Доклады Академии наук. – 2002. – Т. 387, № 3. – С. 353–356.

27. Мухаметзянов И.З. О применимости моделей фрактального роста к описанию структурообразования в нефтяных дисперсных системах // Коллоидный журнал. – 1991. – Т. 53, № 3. – С. 503–508.

28. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 192 с.

29. Ролдугин В.И. Свойства фрактальных дисперсных систем // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, вып. 11. – С. 1027–1054.

30. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. – М.: Наука, 1991. – 136 с.

31. Булавин Л.А., Выгорницкий Н.В., Лебовка Н.И. Компьютерное моделирование физических систем: учеб. пособие. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. – 352 с.

32. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Особенности вязкого течения жидких сред со смолисто-асфальтеновыми веществами // Химическая технология топлив и масел. – 1999. – № 6. – С. 32–34.

33. Лесин В.И., Лесин С.В. Фрактальная формула зависимости вязкости неньютоновской жидкости от градиента скорости // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 3. – С. 46–48.

34. Gmachowski L. Hydrodynamics of aggregated media // Journal of Colloid and Interface Science. – 1996. – Vol. 178, iss. 1. – P. 80–86. DOI: 10.1006/jcis.1996.0095

35. Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2000. – 653 с.

36. Мазепа Б.А. Защита нефтепромыслового оборудования от парафиновых отложений. – М.: Недра, 1972. – 120 с.

37. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1970. – 192 с.

38. Глущенко В.Н., Силян М.А., Герин Ю.Г. Нефтепромысловая химия. Т. V. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений. – М.: Интерконтакт-Наука, 2009. – 475 с.

39. Гуськова И.А., Тронов В.П., Гильманова Д.Р. Формирование асфальтосмолопарафиновых отложений в различных технологических элементах нефтедобывающей системы // Нефтяное хозяйство. – 2008. – № 3. – С. 86–87.

40. 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.

References

1. GOST P55416-2013/ISO/TS 80004-1:2010. Natsionalnyi standart Rossiiskoi Federatsii. Nanotekhnologii. Part 1. Osnovnye terminy i opredeleniia [National Standard of the Russian Federation. Nanotechnology. Part 1. Basic terms and definitions], available at: <http://docs.cntd.ru/document/1200103381> (accessed 12 February 2018).

2. ISO/TS 80004-1:2010 Nanotechnologies. Vocabulary. Part 1: Core terms, available at: <http://shop.cntd.ru> (accessed 12 February 2018).

3. Malinetskii G.G. Nanotekhnologii. Ot alkhimii k khimii i dalshe [Nanotechnology. From alchemy to chemistry and beyond]. *Integral*, 2007, no.5, pp.4-5.

4. Khavkin A.Ia. Nanotekhnologii v dobyche nefiti [Nanotechnologies in an oil recovery]. *Oil industry*, 2007, no.6, pp.58-60.

5. Khavkin A.Ia. Nanotekhnologicheskie perspektivy neftedobychi [Nanotechnological prospects for oil production]. *Burenie i nefi*, 2009, no.7-8, pp.16-19.

6. Evdokimov I.N., Losev A.P. Neftianye nanotekhnologii – preodolenie stereotipov [Petroleum Nanotechnology – Overcoming Stereotypes]. *Oil industry*, 2008, no.8, pp.78-81.

7. Zlobin A.A. Teoriia i praktika primeneniia iadernogo magnitnogo rezonansa v fizike neftianogo plasta [Theory and practice of the application of nuclear magnetic resonance in the physics of the oil reservoir]. Perm, Izdatelstvo PM, 2015, 272 p.

8. Zlobin A.A. Experimental research of nanoparticle aggregation and self-assembly in oil dispersed systems.

Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering, 2015, no.15, pp.57-72. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.15.7

9. Zlobin A.A. Study of structural organization of oil dispersed systems *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2015, iss.17, pp.41-53. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.17.5

10. Zlobin A.A. Izuchenie fraktalnykh svoistv neftiannykh dispersnykh sistem [Study of fractal properties of petroleum disperse systems]. *Tendentsii razvitiia nauki i obrazovaniia: sbornik nauchnykh trudov*. Samara, 2016, part 1, pp.27-37. DOI: 10.18411/lj2016-2-08

11. Zlobin A.A., Protopopov A.A. Strukturno-energeticheskii metod vybora ingibitorov parafinovykh otlozhenii [Structural and energy method for selection of paraffin deposits inhibitors]. *Oil industry*, 2014, no. 6, pp.48-51.

12. Zlobin A.A. O mekhanizme magnitnoi aktivatsii nefiti dlia zashchity skvazhin ot asfaltosmoloparafinovykh otlozhenii [About the mechanism of magnetic activation of oil for the protection of wells from wax deposits]. *Oil industry*, 2017, no.1, pp.52-56.

13. Ganeeva Iu.M., Iusupova T.N., Romanov G.V. Asfaltenovye nanoagregaty: struktura, fazovye prevrashcheniia, vliianie na svoistva neftiannykh sistem [Asphalten nano-aggregates: structure, phase transformations, influence on the properties of oil systems]. *Uspekhi khimii*, 2011, vol.80, no.10, pp.1034-1050.

14. Siuniaev R.Z. Makromolekuliarnaia organizatsiia i fiziko-khimicheskie svoistva oleodispersnykh (neftiannykh) sistem [Macromolecular organization and physical and

chemical properties of oleodispersed (petroleum) systems]. Doctor's degree dissertation. Moscow, 1999, 347 p.

15. Deriagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. Poverkhnostnye sily [Surface forces]. Moscow, Nauka, 1985, 300 p.

16. Summ B.D., Ivanova N.I. Kolloidno-khimicheskie aspekty nanokhimii – ot Faradeia do Prigozhina [Colloid-chemical aspects of nanochemistry – from Faraday to Prigogine]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimii*, 2001, vol.42, no.5, pp.300-305.

17. Frolov Iu.G. Kurs kolloidnoi khimii. Poverkhnostnye iavleniia i dispersnye sistemy [Colloidal chemistry course. Surface phenomena and disperse systems]. Moscow, Khimii, 1989, 464 p.

18. Siuniaev Z.I., Siuniaev R.Z., Safieva R.Z. Neftianye dispersnye sistemy [Petroleum disperse systems]. Moscow, Khimii, 1990, 224 p.

19. Safieva R.Z. Fizikokhimii nefii. Fiziko-khimicheskie osnovy tekhnologii pererabotki nefii [Physical chemistry of oil. Physical and chemical bases of oil refining technology]. Doctor's degree dissertation. Moscow, 1998, 310 p.

20. Kostin A.S., Koltsova E.M. K voprosu o mekhanizme agregatsii nanochastits dioksida titana [On the mechanism of aggregation of titanium dioxide nanoparticles]. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2012, no.6, part.3, pp.647-651.

21. Smoluchowski N.V. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Losungen. *Z. Phys. Chem*, 1916, vol.92, pp.129-168.

22. Zlobin A.A., Iushkov I.R. Izuchenie struktury neftianykh dispersnykh sistem [Studying the structure of petroleum disperse systems] *Problemy kompleksnogo osvoeniia mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh v Permskom krae. Sbornik materialov kraevoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii*. Perm, Izdatelstvo Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2007, pp.32-41.

23. Sergienko S.R., Taimova B.A., Talalaev E.I. Vysokomolekuliarnye neuglevodorodnye soedineniia nefii [High molecular weight non-hydrocarbon compounds of oil]. Moscow, Nauka, 1979, 270 p.

24. Feder E. Fraktaly [Fractals]. Moscow, Mir, 1991, 260 p.

25. Smirnov B.M. Fraktalnye klasteri [Fractal clusters]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1986, vol.149, no.2, pp.178-219.

26. Mukhamet'yanov I.Z., Kuzeev I.R., Voronov V.G., Spivak S.I. Strukturnaia organizatsiia neftianykh dispersnykh sistem [Structural organization of petroleum disperse systems]. *Doklady Akademii nauk*, 2002, vol.387, no.3, pp.353-356.

27. Mukhamet'yanov I.Z. O primenimosti modelei fraktalnogo rosta k opisaniiu strukturoobrazovaniia v neftianykh dispersnykh sistemakh [On the applicability of fractal growth models to the description of structurization in petroleum disperse systems]. *Kolloidnyi zhurnal*, 1991, vol.53, no.3, pp.503-508.

28. Unger F.G., Andreeva L.N. Fundamentalnye aspekty khimii nefii. Priroda smol i asfaltenov

[Fundamental aspects of oil chemistry. The nature of resins and asphaltenes]. Novosibirsk, Nauka, Sibirskaia izdatelskaia firma RAN, 1995, 192 p.

29. Roldugin V.I. Svoistva fraktalnykh dispersnykh sistem [Properties of fractal disperse systems]. *Uspekhi khimii*, 2003, vol.72, iss.11, pp.1027-1054.

30. Smirnov B.M. Fizika fraktalnykh klasterov [Physics of fractal clusters]. Moscow, Nauka, 1991, 136 p.

31. Bulavin L.A., Vygornitskii N.V., Lebovka N.I. Kompiuternoe modelirovanie fizicheskikh sistem [Computer simulation of physical systems]. Dolgoprudnyi, Intellect, 2011, 352 p.

32. Evdokimov I.N., Eliseev N.Iu. Osobennosti viazkogo techeniia zhidkikh sred so smolistoasfaltenovymi veshchestvami [Features of viscous flow of liquid media with resin-asphaltene]. *Khimicheskaiia tekhnologiia topliv i masel*, 1999, no.6, pp.32-34.

33. Lesin V.I., Lesin S.V. Fraktalnaia formula zavisimosti viazkosti neniutonovskoi zhidkosti ot gradienta skorosti [Fractal formula for the dependence of the viscosity of a non-Newtonian fluid on a gradient of velocity]. *Oil industry*, 2012, no.3, pp.46-48.

34. Gmachowski L. Hydrodynamics of aggregated media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, vol.178, iss.1, pp.80-86. DOI: 10.1006/jcis.1996.0095.

35. Persiantsev M.N. Dobycha nefii v oslozhnennykh usloviakh [Extraction of oil under complicated conditions]. Moscow, Nedra-Biznes-tsent, 2000, 653 p.

36. Mazepa B.A. Zashchita neftepromyslovo oborudovaniia ot parafinovykh otlozhenii [Protection of oilfield equipment from paraffin deposits]. Moscow, Nedra, 1972, 120 p.

37. Tronov V.P. Mekhanizm obrazovaniia smoloparafinovykh otlozhenii i borba s nimi [Mechanism of formation of resin-paraffin deposits and the fight against them]. Moscow, Nedra, 1970, 192 p.

38. Glushchenko V.N., Silin M.A., Gerin Iu.G. Neftepromyslovaia khimii. Vol. V. Preduprezhdenie i ustranenie asfaltenosmoloparafinovykh otlozhenii [Oilfield chemistry. Vol. V. Prevention and elimination of asphaltene-sum-paraffin deposits]. Moscow, Interkontakt-Nauka, 2009, 475 p.

39. Guckova I.A., Tronov V.P., Gilmanova D.R. Formirovanie asfaltosmoloparafinovykh otlozhenii v razlichnykh tekhnologicheskikh elementakh neftedobyvaiushchei sistemy [Formation of wax deposits in various technological elements of the oil-extraction system]. *Oil industry*, 2008, no.3, pp.86-87.

40. Zlobin A.A., Mordvinov V.A., Iushkov I.R. Energiia aktivatsii uglevodorodov nefii kak kriterii vybora ingibitorov parafinovykh otlozhenii [The activation energy of hydrocarbons as a criterion for the selection of paraffin deposit inhibitors]. *Neft, gaz i biznes*, 2011, no.9, pp.50-54.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Злобин А.А. Влияние фрактальной размерности асфальтовых агрегатов на макросвойства нативной нефти // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2018. – Т.17, №2. – С.136–151. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.2.4

Please cite this article in English as:

Zlobin A.A. Effect of fractal dimension of asphaltene aggregates on macro properties of native oil. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2018, vol.17, no.2, pp.136-151. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.2.4