

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

А.А. Злобин

Пермский национальный исследовательский политехнический
университет, Пермь, Россия

С использованием решеточной модели диффузионно-лимитированной агрегации Виттена–Сандера проведено моделирование роста асфальтенового кластера и определена его фрактальная размерность, равная 1,687 ед. Впервые проведено измерение фрактальной размерности асфальтенового ядра комплексов сложных структурных единиц (ССЕ) нефти различного геологического возраста, которая изменяется от 1,604 до 2,223 ед. Установлено, что фрактальная размерность ядра коррелирует с возрастом нефти и монотонно увеличивается вниз по разрезу залежи. Показано, что фрактальная размерность структуры асфальтеновых агрегатов является интегральным генетическим признаком дифференциации природной нефти по степени ее «созревания». Экспериментально установлена корреляционная зависимость снижения фрактальной размерности от энергии активации дисперсионной среды и содержания асфальтенов. С использованием метода ядерного магнитного резонанса проведена оценка средней плотности асфальтенового ядра в нефти *in situ* без операции осаждения асфальтенов гексаном или петролейным эфиром. Установлено снижение фрактальной плотности ядра с ростом его радиуса, которая коррелирует не с геологическим возрастом, а со средней плотностью групп нефти. На основе анализа представительной выборки, включающей 353 пробы нефти Пермского края, проведен мониторинг строения ССЕ и впервые выделены характерные интервалы размеров ядра с различным механизмом агрегации асфальтеновых комплексов ССЕ. На интервале радиуса асфальтенового ядра 20–28 нм впервые установлен фазовый переход, сопровождающийся сохранением удельной поверхностной энергии на границе «сольватный слой – ядро». Увеличение толщины сольватной оболочки с ростом размеров ядра приводит к аномальному снижению динамической вязкости нефти в среднем на 37,5 % отн. Полученные результаты могут быть использованы при разработке современных методов управления свойствами нефтяных дисперсных систем при добыче нефти и ее переработке.

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

STUDY OF STRUCTURAL ORGANIZATION OF OIL DISPERSED SYSTEMS

A.A. Zlobin

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

The modeling of asphaltene growth was done by use of lattice model of diffusion-limited Witten-Sander aggregation. Obtained value of its dimension is 1,687. For the first time asphaltene nuclear fractal dimension of the complex structural units (CSU) of different geological age oil was measured. Dimension varies from 1,604 to 2,223. It was determined that fractal nuclear dimension correlates with the age of oil grade and increase downward in field cross-section. It is shown that the fractal dimension of asphaltene aggregates structure is an integral feature of the genetic differentiation of natural oil on the degree of its maturation. Correlation between fractal dimension decrease, activation energy of dispersion environment and asphaltene concentration was experimentally determined. Evaluation of average density of asphaltene nuclear in the oil *in situ* was done by use of nuclear magnetic resonance without subsidence of asphaltene by hexane or light petroleum. A reduction in the density of the fractal core with growth of its radius, which is not correlated with the geological age and average density of oil groups, was determined. Based on analysis of 353 representative sample of Perm region oil, CSU structure was monitored. For the first time characteristic intervals of nuclear size were determined with different mechanisms of asphaltene aggregation complexes. In the range of nucleus radius 20–28 nm for the first time phase transition that accompanied by preservation of specific surface energy at the border «solvate layer – core» was determined. Increase in thickness of solvate layer with size of the nucleus growth leads to anomalous reduction of the dynamic viscosity of the oil by 37.5 % rel. in average. The results can be used in the development of modern methods for control of properties of the oil disperse systems for oil production and its processing.

Keywords: nuclear magnetic resonance method, oil dispersed systems structure, sizes of asphaltene nucleus and solvate layer, asphaltene aggregation, fractal dimension and nuclear density.

Введение

Одним из приоритетных направлений повышения нефтеотдачи и добычи нефти является разработка и внедрение современных нанотехнологий, которые уже 10–15 лет используются в биологии, медицине, электронике, металлургии, физике покрытий, но достаточно слабо в нефтяной отрасли, хотя обладают огромным потенциалом увеличения технологической эффективности всех процессов нефтепромышленного дела. Такое заметное отставание объясняется отсутствием фундаментальных знаний о структуре и кинетике нефтяных дисперсных систем (НДС) в условиях промысла при добыче углеводородов. Задача управления свойствами НДС на всех этапах разработки залежи уже не может решаться традиционным знанием элементного, группового, фракционного и химического составов добываемой нефти. В настоящее время назрела объективная необходимость перехода к более тонким нанотехнологиям воздействия на свойства пластовых флюидов, основанным на базовых принципах самоорганизации сложных структурно-динамических систем. В связи с этим актуальными остаются задачи исследования структурной организации нефтяных дисперсных систем современными физическими *in situ* методами в естественных условиях промысла и продуктивного пласта. Данная работа продолжает начатые ранее исследования НДС [1, 2] с целью детализации особенностей наноструктуры активной нефти Пермского края.

Моделирование роста фрактальных асфальтеновых агрегатов

Добываемая из залежи нефть представляет собой природную коллоидную дисперсную систему, характерная особенность которой заключается в существовании в ней так называемых надмолекулярных структур (НМС) – внутренних адсорбционных комплексов, построенных из молекул асфальтенов и смол, размеры которых в 10–1000 раз больше молекулярных. Основная роль в образовании НМС отводится молекулам нефтяных асфальтенов. Они являются продуктами высокотемпературных катагенетических превращений углеводородов и обладают высокой склонностью к ассоциации и агрегированию за счет парамагнитной природы комплексов [3]. Асфальтены образуют центральную часть (ядро) надмолекулярных структур, которые по классификации З.И. Сюняева носят название сложных структурных единиц (ССЕ) [4].

В литературе часто описывают асфальтеновое ядро ССЕ в нефти как квазисферические слоистые стэкинг-структуры толщиной 1,5–2,4 нм из плоских поликонденсированных ароматических молекул однородной плотности. Однако наши исследования сырой нефти по новой методике [1] показывают, что большая часть (70–90 %) от фактического радиуса асфальтенового ядра R представлена аморфными нерегулярными структурами с достаточно низкой степенью упорядочения. Это говорит о том, что ядро по структуре своей обладает непостоянной плотностью, которая уменьшается от центра к его периферии. Такие особенности свойственны так называемым фрактальным объектам, описанным впервые Бенуа Мандельбротом [5] и чуть позже Енсом Федером [6]. В России фрактальные структуры впервые появились в публикациях Б.М. Смирнова [7, 8]. К последним обзорам по фрактальным свойствам дисперсных систем следует отнести публикацию В.И. Ролдугина [9], в которой 395 ссылок.

Фракталы (от латинского *fractus* – дробный) – это самоподобные геометрические фрагментированные объекты, структура которых сохраняется при переходе от малых до предельно больших линейных масштабов (скейлинговая инвариантность). Их размерность описывается дробным числом и отличается от топологической [7]. Фрактальные агрегаты со своей уникальной структурой во многом определяют физико-химические макрохарактеристики нефтяных коллоидных систем в целом. Поэтому существует большое количество работ, посвященных исследованию фракталов [9, 10].

Основное свойство нефтяных дисперсных систем – это непрерывная многоуровневая самосборка и перестройка сложных наноагрегатов при изменении термодинамических условий под воздействием природных и техногенных факторов [10].

Для изучения структуры фрактальных агрегатов наряду с экспериментальными методами [9] широко используется компьютерное моделирование [11, 12], которое позволяет без существенных затрат проводить исследование сложных систем, не решаемых аналитическими методами. Компьютерные эксперименты в настоящее время занимают нишу между теорией и реальным экспериментом и позволяют визуально описать и прогнозировать физические свойства природных систем с большим числом частиц. В качестве примера на рис. 1. приведено изображение двумерного фрактального асфальтенового агрегата, полученного

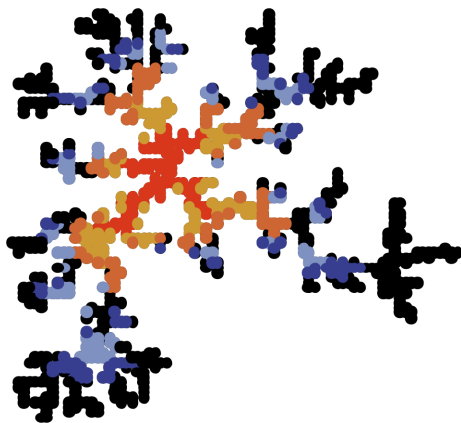


Рис. 1. Изображение асфальтового фрактального агрегата радиусом 50 нм, полученного по модели агрегации DLA Виттена–Сандера из частиц радиусом 1 нм. Цвет от красного до черного характеризует различную во времени агрегацию частиц, которая начинается от центра фрактала. Размерность фрактала $D = 1,687$ ед.

автором при компьютерном моделировании, имитирующее рост фрактальной структуры по решеточной модели DLA-агрегации Виттена–Сандера (1981 г.) [13] (DLA – английская аббревиатура от Diffusion Limited Aggregation), контролируемой диффузией. Представленный на рис. 1 фрактал радиусом 50 нм содержит 1000 асфальтовых малых частиц размером 1 нм. Моделирование проводилось методом Монте-Карло по специальной программе (рис. 2) в пакете DIGITAL Visual Fortran 6.0 с учетом быстрой агрегации по Смолуховскому и вероятностью $P = 1$ осаждения частиц на кластер без применения межчастичных потенциалов взаимодействия. Как известно, молекулы асфальтенов электрически нейтральны и зарядовые взаимодействия не оказывают существенного влияния на их агрегацию в кластеры [3].

В решеточной модели DLA процесс наращивания стартует с первоначальной фиксированной центральной частицы – это так называемое «зерно» роста кластера, которое помещается в точку с координатами (0, 0). В этот момент кластер состоит всего из одной связанной затравочной частицы. Затем из случайного положения в пространстве на большом расстоянии от частицы-зародыша запускается следующая свободная частица. За счет случайной броуновской диффузии она блуждает по узлам решетки до тех пор, пока не прилипнет к зародышу, либо уходит за границы

```

DLA:as - DIGITAL Visual Fortran - [C:\MSDEV98\Edem\DLA:as-F90 1]
File Edit View Insert Project Build Tools Window Help
Ctrl-Z Undo Ctrl+Z
Ctrl-Y Cut Ctrl+Y
Ctrl-X Copy Ctrl+X
Ctrl-V Paste Ctrl+V
Del Delete Ctrl+D
Ctrl+A Select All Ctrl+A
Find... Find in Files... Ctrl+F
Ctrl-H Replace... Ctrl+H
Ctrl-G Go To... Ctrl+G
Alt-F2 Bookmarks... Alt+F2
Fortran Format Editor...
Advanced
Breakpoints... Alt-F9
Ctrl-Alt-T List Members Ctrl-Alt+T
Ctrl-Shift-S Parameter Info Ctrl-Shift+Space
Ctrl-Shift-S Complete Wjrd Ctrl-Shift+Space

program DLAas
real lib
implicit none
se (crossed) surpos
seget (2) res
iscol (2) direct+ true
seget : I=256 (размер квадратной решетки
seget : I2 I10 I12 I2 I2 I10 I12-10
seget : I12 I2EI
seget : n=0 (смена числа частиц
seget x y (координаты частицы
seget i (направление движения частицы
seget s (случайное число
seget phi (равная нормальная скорость частицы
seget Rmax (максимальный радиус зерна
se (radius swarvama organizacii
se (radius okruzhnosy prevrasheniya sluchaynoy
(масштаб
do (14) (-1, 0, -1, 0) (таблица сдвига координ
do (14) (-2, -1, 0, 1, 3)
seget allocatable, site(:) (массив для хранения
se (unit, filer'd, 'asDLA:as.dat')
se (unit, 1, 12, 2
se (site(-12, 12, -12, 12))
(начальная координата зернышко около для отображения
se (setcolor(3)
se (rectangle (BORDER, 18, 18, 872, 872)
se (setviewport (20, 20, 870, 870)
se (setindirect, dble(-12), dble(12), dble(12), d
se (setcolor(15)
se (rectangle, v(3) fillinterior, dble(-12), dble(12),
se (setcolor(1) (убит частица (черная)
(разрешен перемещение частицы
site(0, 0) = Rmax + 0 = Rmax + 5 ; R1 = Rmax + 100.
(роста кластера DLA
I10 I12-10
do while (Rmax < I10)

```

Рис. 2. Листинг программы DLA в оболочке DVF-6 для моделирования роста фрактального кластера

области в бесконечность и выбывает из системы. Присоединение частицы к кластеру происходит тогда, когда сумма состояний ближайших к частице 4 узлов квадратной решетки отлична от нуля, т.е. они непустые. В случае прилипания частица превращается в связанную и кластер вырастает на один номер. После этого вычисляется новое значение радиуса кластера. Далее в систему запускается следующая свободная частица, которая после случайных блужданий также осаждается на зародыше из двух частиц. Этот процесс агрегации повторяется много раз, генерируя фрактальный кластер. Размер фрактала лимитируется заданием в модели максимального радиуса R_{max} границы роста. При реализации DLA-модели необходимо непрерывно определять минимальное расстояние между диффундирующей частицей и кластером и опрашивать текущие координаты всех частиц кластера. На всех этапах задания и перемещения частиц по узлам решетки с размерностью $L \times L$ пространственное передвижение частиц моделируется с помощью генератора случайных чисел, тем самым реализуется стохастический вероятностный закон роста, присущий природным кластерам. Вероятность присоединения новых частиц на периферии, как правило, выше, чем в глубине кластера, поэтому кластер имеет разветвленную структуру (см. рис. 1), «склеенную» из набора малых частиц асфальтенов.

При всей внешней хаотичности, разорванности и неупорядоченности структуры полученного кластера на рис. 1 подобные объекты, тем не менее, имеют внутренний порядок, ко-

торый проявляется в наличии универсального степенного закона между числом частиц N в агрегате и его радиусом R [7, 12]:

$$N(R) = kR^D, \quad (1)$$

где k – постоянный коэффициент; D – дробная (нецелая) фрактальная размерность кластера, которая меньше топологической размерности пространства d : для плоскости $d = 2$ и для евклидова пространства $d = 3$. Фрактальная размерность не зависит от формы кластера. Фрактальная размерность кластера отражает особенное свойство, а именно степень заполнения им пространства. Чем меньше фрактальная размерность D , тем более рыхлая (с меньшей густотой дендритных ветвей) структура кластера возникает в пространстве и больше пористость (пустотность) кластера. Это главное свойство фрактальных агрегатов аналитически описывается радиальной функцией $\rho(R)$ распределения плотности фрактала с увеличением его радиуса R :

$$\rho(R) = \rho(0)(R/r)^{D-d}, \quad (2)$$

где $\rho(0)$ – начальная плотность в центре агрегата; r – радиус частиц, из которых собирается фрактальный агрегат.

В природных объектах экспериментально установленная фрактальная размерность агрегатов изменяется в достаточно широких пределах от 1,3 до 2,9 ед. [6]. Для определения фрактальной размерности D имеется много различных методов [9]: седиментации, электронной и оптической спектроскопии, рассеяния света, рентгеновских лучей и нейтронов. Например, часто используют уравнение (1), называемое массовым, так как количество частиц непосредственно отражает и их массу. В этом случае вокруг центра фрактала задается несколько окружностей с различным текущим радиусом и производится подсчет числа частиц, находящихся внутри каждого круга по мере увеличения радиуса. В билигарифмических координатах модель (1) будет представлять прямую линию с угловым коэффициентом, равным D . В частности, структура модельного фрактала на рис. 1 описывается уравнением вида

$$N(R) = 2,469R^{1,687} \quad (3)$$

с коэффициентом корреляции 0,999 доли ед. Из уравнения (3) следует, что фрактальная размерность D составляет 1,687 ед. и по величине близка к теоретической 1,667 ед., рассчитанной по уравнению Флори [12].

Исследование фрактальных свойств реальной нефти

Значительный интерес представляет оценка фрактальной размерности асфальтенового ядра комплексов ССЕ природной сырой нефти, так как такие работы до сих пор не проводились.

На основе описанного ранее нового способа [1] для анализа линейных размеров ССЕ нами впервые методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проведено измерение фрактальной размерности нефти различного геологического возраста.

Для расчета фрактальной размерности D использовалась апробированная методика, основанная на соотношении логарифмов массы наноагрегатов и их линейных размеров [6]. На рис. 3 приведены полученные экспериментальные графики связи массы и диаметра асфальтеновых частиц для исследованных 4 групп сырой нефти Пермского края. Из рисунка видно, что нефть различных отложений четко дифференцируется по углу наклона линейных графиков. Ниже в сводной табл. 1 представлены полученные экспериментальные результаты. Установлено, что фрактальная размерность D коррелирует с возрастом нефти и монотонно увеличивается вниз по разрезу. Анализ показал, что пробы нефти каменноугольных отложений (группы 1–3 в табл.) в целом имеют близкие параметры D , среднее значение которых составляет $1,68 \pm 0,06$ ед. Но при этом нефть каменноугольной системы значительно (на 32,3 % отн.) отличается по фрактальной размерности от нижезалегающей верхнедевонской нефти.

Следовательно, фрактальная размерность D структуры асфальтеновых агрегатов является

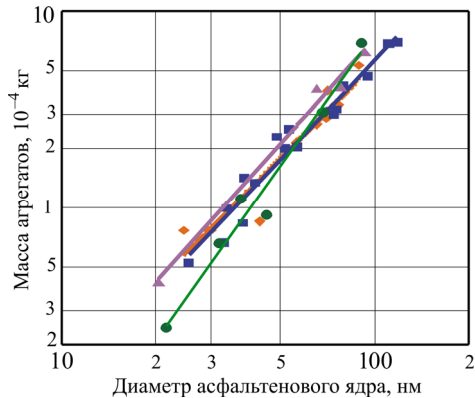


Рис. 3. Зависимость массы наноагрегатов от диаметра ядра ССЕ для 4 групп сырой нефти Пермского края: \blacklozenge – башкирские (C_{2b}); \blacksquare – визейские (C_{1v}); \blacktriangle – турнейские (C_{1t}); \bullet – девонские (D_{3m}) отложения

Таблица 1

Фрактальная размерность и характеристики асфальтенового ядра сложных структурных единиц нативной нефти Пермского края

Номер группы нефти	Система	Ярус	Геологический возраст, млн лет	Фрактальная размерность, ед.	Средняя плотность ядра, кг/м ³	Средняя пористость ядра, %
1	Каменно-угольная	Башкирский C _{2b}	308–316	1,604	974	39,1
2		Визейский C _{1v}	328–342	1,676	1109	30,7
3		Турнейский C _{1t}	345–356	1,774	1199	25,1
4	Девонская	Фаменский D _{3fm}	357–364	2,223	1274	20,4

интегральным генетическим признаком дифференциации природной нефти, т.е. степени ее «созревания». Данный вывод хорошо согласуется с результатами других исследований. Например, известно, что нефть Пермского края по данным ИК-спектроскопии в интервале 650–5000 см⁻¹ характеризуется наличием четкой тенденции уменьшения степени окисления и содержания бензольной ароматики по мере увеличения ее геологического возраста по разрезу [14]. Следовательно, можно предположить, что высокая химическая активность молекул ароматических углеводородов (аналогов бензола) в составе нефти непосредственно влияет на механизм агрегации асфальтенов и способствует формированию неоднородных и рыхлых ядер ССЕ.

В общем случае на размерность D влияют различные условия самосборки агрегатов. Так, усложнение траектории движения отдельных частиц до столкновения от прямолинейного до броуновского скачкообразного приводит к снижению фрактальной размерности с 1,92 до 1,68 ед. [7]. Напротив, уменьшение вероятностного фактора агрегации $P < 1$ ведет к увеличению фрактальной размерности D от 1,68 до 1,73 ед. за счет продвижения частиц вглубь от периферии к центру и их осаждения на внутренних ветвях фрактального кластера. Размерность во всех случаях выступает как интегральный показатель интенсивности накопления массы фрактала с ростом его радиуса R [7, 12]. Вышесказанное подтверждается результатами прямого компьютерного моделирования с различными модификациями модели DLA-агрегации Виттена–Сандера, отвечающей конкретным физическим условиям образования фрактальных структур [10]. В целом фрактальная размерность отражает эволюцию системы под действием физико-химических полей и тесно связана с термодинамическими параметрами состояния.

В нашем случае при исследовании нефти Пермского края установлено, что фрактальная размерность D асфальтенового ядра непосредственно связана со свойствами дисперси-

онной среды, т.е. жидких углеводородов. На рис. 4 приведена корреляционная зависимость параметра D от энергии активации молекул углеводородов E_c для 4 групп нефти продуктивных отложений (см. табл. 1). Энергия активации определялась стандартным методом ЯМР по данным температурных исследований [1]. Данные рис. 4 подтверждают, что увеличение энергии активации приводит к нелинейному снижению размерности агрегата, т.е. понижению его плотности и усложнению пространственной структуры. Энергия активации согласно уравнению Аррениуса [1] связана с потенциальным барьером, рост которого тормозит диффузионную подвижность молекул и тем самым непосредственно влияет на процесс самосборки агрегата из отдельных частиц с усложнением фрактальной структуры.

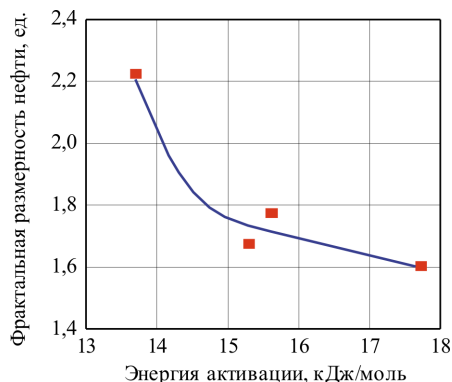


Рис. 4. Зависимость фрактальной размерности асфальтеновых кластеров от энергии активации в 4 группах нефти Пермского края

С другой стороны, дисперсная фаза также влияет на размерность D . Установлено, что с увеличением среднего содержания асфальтенов в группах фрактальная размерность монотонно понижается. Это происходит за счет того, что повышение содержания асфальтеновых частиц в единице объема при-

водит к сокращению межчастичных расстояний и увеличивает вероятность быстрой агрегации частиц. Это приводит к уменьшению структурного параметра D .

С использованием описанного структурного подхода [1] впервые проведена оценка изменения плотности фрактального асфальтенового ядра реальной нефти. Если известна плотность нефти ρ_n и парциальные плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы, то можно оценить среднюю плотность асфальтенов в нефти *in situ* без операции осаждения асфальтенов гексаном или петролейным эфиром. В расчетах средняя экспериментальная плотность смол для нефти Урала-Поволжья задавалась равной $\rho_{см} = 1025 \text{ кг/м}^3$ [15], а плотность углеводородов дисперсионной среды определялась по времени протонной релаксации методом ЯМР. При моделировании начальная точка для центра ядра с координатами (1, 2) и плотностью $\rho_0 = 2000 \text{ кг/м}^3$ задавалась по табличным данным плотности кристаллической спрессованной фазы углерода.

На рис. 5 приведена зависимость средней плотности фрактального ядра ССЕ от радиуса ядра сырой нефти различного возраста. Видно, что по мере увеличения радиуса фрактальных асфальтеновых агрегатов их плотность уменьшается в 1,6–3,3 раза. Средняя плотность ядра для всей выборки нефти составляет 1087 кг/м^3 , что на 13 % отн. ниже средней плотности выделенных асфальтенов из диапазона $1100\text{--}1400 \text{ кг/м}^3$. Вероятно, при искусственном осаждении асфальтенов из нефти структура осадка получается более плотной за счет гравитационного сжатия и занижения эффективного объема частиц.

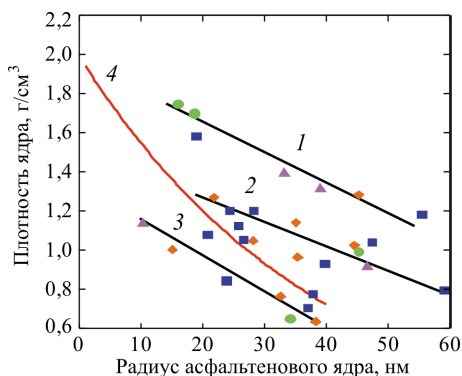


Рис. 5. Зависимость средней плотности фрактального ядра ССЕ от его радиуса: 1, 2, 3 — экспериментальные графики для 3 групп нефти; 4 — расчет по компьютерной модели фрактала. Условные обозначения те же, что на рис. 3

Анализ полученных данных показывает, что в случае с плотностью ядра принадлежность нефти к различным геологическим отложениям не является значимым фактором и слабо влияет на корреляцию экспериментальных величин. Тем не менее нами установлена выраженная регулярность, опытные данные позволили выделить 3 отдельные группы нефти (графики 1–3 на рис. 5).

Как показал анализ, такая закономерность в первом приближении объясняется различием средней плотности нефти в группах: для первой плотность составляет 890, для второй — 880 и третьей — 860 кг/м^3 .

При равном радиусе асфальтенового ядра его плотность монотонно снижается от 1-й группы к 3-й по мере уменьшения средней плотности нефти. По всей видимости, плотность нефти не коррелирует с геологическим возрастом отложений и связана с другими факторами генезиса углеводородов.

Таким образом, в нефти с изначально высокой плотностью углеводородов формируется и более плотное асфальтеновое ядро ССЕ. Тем самым подтверждается генетическая взаимосвязь физических свойств компонентов дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Приведенный на рис. 5 для сравнения график 4 получен по результатам компьютерного моделирования DLA-фрактала и отражает монотонное снижение плотности ядра. Более резкий спад плотности модельного кластера объясняется выбором относительно простой модели агрегации, в которой не учитывались возможные механизмы самосборки асфальтеновых частиц: влияние концентрации и функции распределения частиц по размерам, вязкости дисперсионной среды, соотношения смол и асфальтенов и др. Тем не менее эта простая модель позволяет проследить схожую тенденцию изменения плотности ядра в зависимости от радиуса (ошибка отклонения — 20–25 %), характерную для более легкой нефти из группы 2 и 3.

Основной вывод, следующий из анализа, состоит в том, что природная нефть отличается большим разнообразием внутренней структуры, которую нельзя описать какой-то одной моделью агрегации.

В табл. 1 по данным опытов дополнительно приведены средние значения плотности ядра для 4 групп сырой нефти. Полученная корреляционная зависимость плотности от фрактальной размерности подтверждается уравнением (2), так как при постоянстве параметров d и R плотность ρ увеличивается с ростом фрактальной размерности D . С учетом плотности можно оце-

нить коэффициент пористости ядра или долю пустотного пространства внутри фрактала, не заполненного молекулами асфальтенов. Эта величина варьируется от 5 до 62 %, а по группам в среднем составляет 20–39 % (см. табл. 1).

Таким образом, центрально-сферическая изотропная модель асфальтенового ядра с сольватной оболочкой из нефтяных смол должна корректироваться с учетом фрактальных свойств асфальтеновых агрегатов. Дело в том, что пустотный объем внутри фрактального ядра должен заполняться веществом, имеющим генетическое сродство с асфальтенами, т.е. смолами, содержание которых в нефти в 3–5 раз выше по сравнению с асфальтенами.

Отсюда следует, что в реальных надмолекулярных структурах роль нефтяных смол не ограничивается их участием только в формировании тонкого экранирующего адсорбционно-сольватного слоя конечной толщины. Бесструктурные смолы в ССЕ дополнительно выполняют связующую функцию жидкого внутреннего наполнителя, заполняющего пустоты между жесткими элементами фрактального асфальтенового каркаса ядра ССЕ. Такая вложенная взаимопроникающая структура обеспечивает высокоэластичные свойства ядра и позволяет комплексу ССЕ достаточно гибко реагировать и перестраиваться за счет постоянного обмена веществом и энергией между молекулами смол и асфальтеновой сеткой. При соответствующих термодинамических условиях смолы, как известно, могут как растворять (пептизировать) асфальтеновые агрегаты, так и достраивать фрактальную структуру асфальтенов. Этим достигается высокая кинетическая устойчивость комплекса ССЕ в нефти.

Исследование сложных структурных единиц в нефти

Большое разнообразие реологических и физических свойств добываемой нефти обусловлено строением сложных структурных единиц дисперсной фазы. Особенность нефтяных дисперсных систем заключается в том, что размеры ядра ССЕ и сольватной оболочки не являются постоянными величинами и их реальное соотношение напрямую отражает процесс самосборки наноагрегатов из смол и асфальтенов.

Для изучения структурной организации НДС нами был проведен комплексный анализ с использованием более представительной статистики данных. На рис. 6 приведены экспериментальные результаты взаимосвязи структурных нанопараметров ССЕ поверхностной нефти

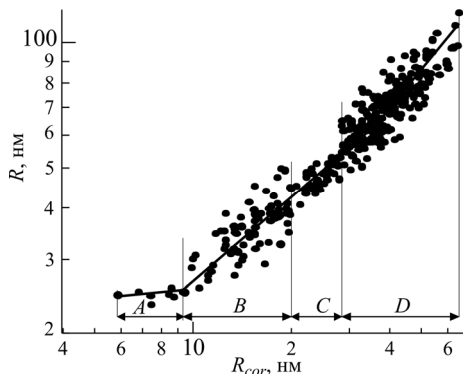


Рис. 6. Взаимосвязь радиуса ССЕ и асфальтенового ядра для 353 проб нефти Пермского края: A, B, C и D – интервалы с различным механизмом самосборки ССЕ

по 353 пробам, отобраным с 6 продуктивных горизонтов 108 залежей Пермского края.

Анализ экспериментальной зависимости $R = f(R_{cor})$ на рис. 6 показывает, что на графике четко выделяются 4 интервала A, B, C и D изменения радиуса ядра R_{cor} , отличающиеся величиной дисперсии экспериментальных точек или теснотой связи между радиусом комплекса и радиусом ядра. Величина дисперсии на выделенных интервалах отличается в 3–106 раз (табл. 2). Кроме того, установленные интервалы четко дифференцируются и по фрактальной размерности D. С ростом радиуса ядра происходит монотонное уменьшение фрактальной размерности, т.е. перестройка комплекса ССЕ в сторону его усложнения. Можно предположить, что наблюдаемые интервалы соответствуют различным механизмам самосборки ядра, главным параметром в которых выступает абсолютная величина его радиуса.

Рассмотрим первый интервал A, к которому относится наиболее легкая нефть с малым (до 0,4 мас. %) содержанием асфаль-

Т а б л и ц а 2

Интервалы радиуса асфальтенового ядра с различной дисперсией и фрактальной размерностью

Код интервала	Радиус ядра, нм	Фрактальная размерность, ед.	Кол-во точек	Дисперсия
A	5,8–9,5	2,959	9	0,407
B	9,5–20,0	2,057	78	13,609
C	20–29	1,861	43	5,224
D	29–65	1,768	223	43,545

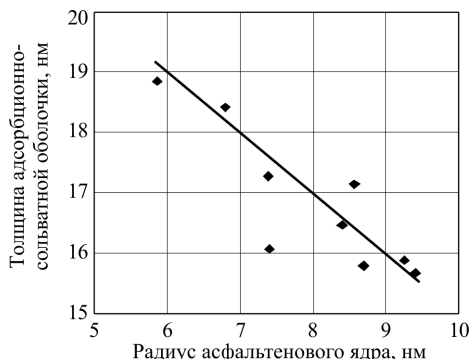


Рис. 7. Изменение толщины адсорбционно-сольватной оболочки в зависимости от радиуса ядра для нефти из интервала А на рис. 6

тенов. По мере увеличения радиуса ядра размер R комплекса остается практически постоянным (см. рис. 6). При этом процесс роста ядра сопровождается линейным пропорциональным снижением толщины адсорбционно-сольватного слоя, как показано на рис. 7. Радиус ядра в данном случае R_{cor} растет по аддитивному механизму присоединения эквивалентного объема смол с образованием более крупного ядра. Для первого интервала А, по всей видимости, выполняется модель линейной агрегации «частица–кластер», которая заключается в присоединении мономеров к уже существующим наноагрегатам. Расчет свободной поверхностной энергии σ по уравнению Щербакова для ССЕ при условии $h_{ads} \approx R_{cor}$ (σ_{∞} – удельная энергия для плоской поверхности) [4]

$$\sigma = \sigma_{\infty} \left(1 + h_{ads}^2 / R_{cor}^2 \right) \quad (4)$$

на интервале А показывает тенденцию к снижению свободной энергии при росте размеров ядра за счет термодинамически выгодного по Гиббсу процесса адсорбции на поверхность ядра веществ с более низким значением поверхностной энергии, т.е. жидких смол. Одним из возможных механизмов образования ядра ССЕ может быть преобразование при температурном окислении бесструктурных смол в низкомолекулярную легкую фракцию неполярных асфальтенов типа A_2 [17]. Смолы не разрушают, а стимулируют при малом отношении $h_{ads} / R_{cor} = 1,6 - 3$ ед. рост ядра ССЕ. Линейное уравнение, характеризующее связь размеров ядра и сольватной оболочки на рис. 7, имеет вид

$$h_{ads} = -0,964R_{cor} + 24,591, r = 0,861. \quad (5)$$

Минимальная дисперсия обусловлена наличием детерминированной связи, близкой к функциональной. По классификации И.Н. Евдокимова на интервале А с граничной концентрацией асфальтенов 1–3 г/л образуются асфальтеновые агрегаты радиусом до 5 нм [18]. В нашем случае для данной концентрации расчетные размеры асфальтенового ядра в сырой нефти составляют 6,0–7,4 нм, что достаточно близко к указанным граничным размерам частиц, полученным другими авторами.

Второй интервал В размеров ядра более протяженный и характеризуется резким изменением динамики роста размеров комплекса ССЕ (см. рис. 6), что подтверждается увеличением среднего коэффициента регрессии (1,286 против 0,146). Более высокое содержание асфальтенов (0,40–1,97 мас. %) и смол (до 15,0 мас. %) обеспечивает большое разнообразие возможных структурных комбинаций типа «толщина оболочки и радиус ядра» комплекса ССЕ, которые проявляются в расширении дисперсионной полосы в 33,4 раза по сравнению с первым интервалом А. Нефть второго интервала В принадлежит различным геолого-тектоническим зонам с существенной вариацией текущих пластовых температур (палеотемператур), играющих основную роль в процессах созревания нефти.

Интервал В характеризуется тем, что здесь наблюдаются, по крайней мере, два вида структуры комплекса – с рыхлой и плотной упаковкой ССЕ. У первой выделяется крупное ядро и достаточно протяженная до 33 нм экранирующая сольватная оболочка. Для второй характерно компактное ядро и достаточно тонкая (13–15 нм) оболочка, вероятно, обладающая достаточно высокими упругими и прочностными свойствами, обеспечивающими седиментационную устойчивость системы от коагуляции и осаждения асфальтенов. Между двумя граничными состояниями имеется большое количество других промежуточных устойчивых структур с различным соотношением размеров структурных элементов. Пробы нефти из интервала В можно охарактеризовать как полидисперсные системы с широким диапазоном термической истории в докритической области фазового перехода, где нефтяные коллоиды имеют максимальное число степеней свободы.

Анализ структурного соотношения «сольватная оболочка – радиус ядра» на интервале В дает сложную картину, при которой толщина оболочки h_{ads} изменяется в широких пределах и случайным образом. Тем не менее данная экспериментальная выборка была

проверена на наличие скрытой регулярности (периодичности).

Если представить процесс самосборки ядра или функцию $F(R_{cor})$ в виде динамической модели, учитывающей сумму вкладов детерминированной Q_1 и стохастической (броуновской) Q_0 природы

$$F(R_{cor}) = Q_1 + Q_0, \quad (6)$$

то первое слагаемое Q_1 уравнения (6) можно записать в виде ряда Фурье гармонических движений:

$$Q_1 = a_0 + \sum_{n=1}^N (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx)), \quad (7)$$

где a_0, a_n, b_n – коэффициенты Фурье; n – количество гармоник (частот).

Второй член Q_0 в уравнении (6) описывает в общем виде суммарный вклад нерегулярной (некоррелированной) или случайной составляющей кинетики роста ядра, увеличивающей общую дисперсию данных.

Проверка гипотезы о наличии регулярности проводилась дискриптивным методом временных рядов по анализу функций автокорреляций и частных автокорреляций (Partial Autocorrelation Function) в пакете Statgraphics C-XV.1. Установлено, что с 95%-ной доверительной вероятностью на интервале B подтверждается наличие скрытой регулярности процессов.

На рис. 8 дополнительно приведен частотный спектр размеров ядра на интервале B , где четко видно существование узких, хорошо разрешенных линий, обусловленных наличием периодических, а не случайных процессов. В наносистеме наблюдаются, в частности, нерегулярный малоамплитудный шум энтропийной природы и регулярные составляющие нескольких гармонических процессов.

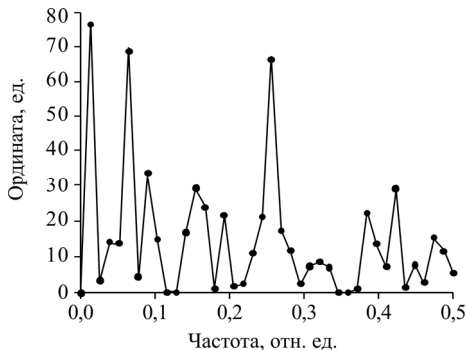


Рис. 8. Спектральная функция размеров ядра для нефти из интервала B

Таким образом, при внешней стохастичности на интервале B (см. рис. 6) изменение размеров ядра и комплекса ССЕ в большей части проб подчиняется периодическому волновому механизму агрегирования асфальтенов.

Если дополнительно провести фильтрацию экспериментальных данных по минимизации случайной компоненты Q_0 методом исключения наиболее проблемных радиусов ядер с очень тонкой и толстой адсорбционной оболочкой h_{ads} , то полученный массив с учетом (7) можно хорошо описать периодической двухчастотной структурной моделью вида

$$h_{ads} = a_0 + a_1 \cos\left(\frac{2\pi R_{cor}}{F_1}\right) + b_1 \sin\left(\frac{2\pi R_{cor}}{F_2} + \varphi\right), \quad (8)$$

где $a_0 = 20,31$; $a_1 = 0,55$; $F_{1,2}$ – условный период, нм, $F_1 = 1,1$, $F_2 = 4,24$ нм; $b_1 = 1,6$; φ – сдвиг фазы, $\varphi = 1,6$. Подгонка параметров проводилась по методу наименьших квадратов. На рис. 9 построены графики взаимосвязи адсорбционно-сольватного слоя h_{ads} и величины текущего размера ядра ССЕ. Штриховой линией показан график, полученный по методу скользящего среднего, а сплошной – по модели (8). Видно, что в системе явно наблюдается периодический квазистационарный (или так называемый автоколебательный) процесс. Средняя величина адсорбционного слоя h_{ads} в модели и эксперименте составляет $20,3 \pm 3,0$ нм. Рост ядра происходит на фоне сложных колебаний экранирующей сольватной оболочки из смол, отражающих некое подобие динамического равновесия.

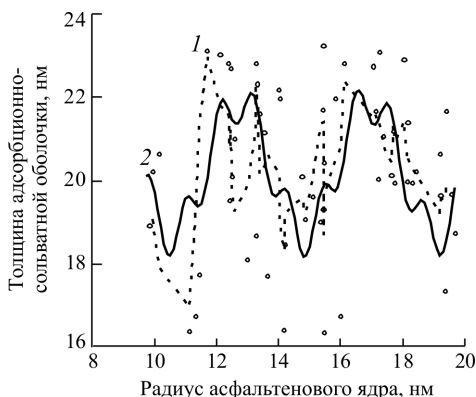


Рис. 9. Соотношение толщины адсорбционно-сольватной оболочки и радиуса ядра для нефти из интервала B : 1 – метод скользящего среднего (ширина окна $n = 3$); 2 – двухчастотная модель по уравнению (8)

Таким образом, нефть второго интервала *B* по динамике составляющих структурных элементов ССЕ существенно отличается от нефти первого интервала *A*.

Расчеты, проведенные согласно модели (8), показывают, что средний условный период колебаний толщины сольватной оболочки h_{ads} в нефти на интервале *B* составляет 4,4 нм, что примерно в 2 раза больше полученного экспериментально диаметра молекулы асфальтенов, равного 2,0–2,4 нм [16]. Учитывая установленную кратность относительно возможного минимального структурного элемента ядра, уравнение (8) можно представить в безразмерных параметрах:

$$h_{ads} = a_0 + a_1 \cos(2\pi m) + b_1 \sin(0,52\pi m + \varphi), \quad (9)$$

где *m* безразмерный условный структурный параметр упаковки ядра, равный отношению текущего диаметра ядра к среднему диаметру мономера асфальтенов, $m = D_{cor} / d_a$. Отсюда процесс самосборки ядра ССЕ получается кратным константе d_a , являющейся природным строительным «кирпичиком», или структурным квантом действия, для всех надмолекулярных агрегатов более высокого порядка.

В третий интервал *C* попадают ядра (см. рис. 6 и табл. 2) с радиусом от 20 до 29 нм; он характеризуется резким сжатием дисперсионной области структурных размеров в 2,6 раза по сравнению с предыдущим интервалом *B*. Интервал *C* однозначно можно классифицировать как фазовый переход асфальтеновых агрегатов после нагревания выше критической температуры [17]. В результате термо-

обработки рыхлая структура наночастиц, по исследованиям И.Н. Евдокимова и соавт., преобразуется в компактные регулярные кристаллоподобные структуры за счет активизации π–π взаимодействий и снижения роли полярных боковых заместителей в молекуле асфальтенов [17]. Влияние нагрева асфальтенов в смолах выше 25 °С, как описано в опытах [16], может приводить к самоорганизации и экстремальному росту числа наноагрегатов промежуточных размеров и вырождению числа крупных и мелких частиц. Механизм такой избирательной монодисперсной перестройки структуры НДС связан со стремлением системы к минимуму свободной поверхностной энергии за счет формирования близких по размерам наноагрегатов сферической формы и оптимальной величины поверхности дисперсной фазы.

На интервале *C* фазового перехода нами установлена устойчивая корреляция размеров адсорбционно-сольватной оболочки и асфальтенового ядра (рис. 10). Увеличение радиуса ядра сопровождается нелинейным ростом h_{ads} с 19,5 до 28,4 нм. Из анализа методом полиномов установлено, что средняя плотность распределения экспериментальных точек на графике подчиняется периодическому закону с одной гармонической постоянной. Наличие регулярности также подтверждается анализом спектра на рис. 11, где наблюдается одна широкая линия как огибающая нескольких слабо отличающихся гармоник. Расчеты показывают, что динамика направленного процесса самосборки ССЕ на рис. 10 также хорошо описывается предложенной волновой моделью (7), но уже с составляющей a_0 (на рис. 10 выделена штриховой

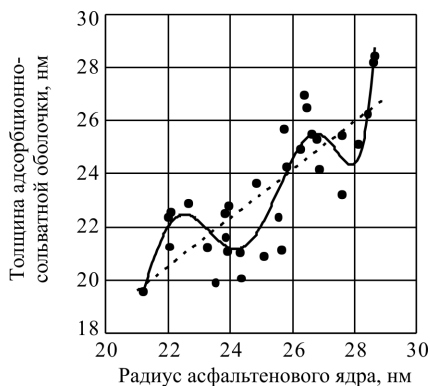


Рис. 10. Изменение толщины адсорбционно-сольватной оболочки в зависимости от радиуса ядра для нефти из интервала *C*

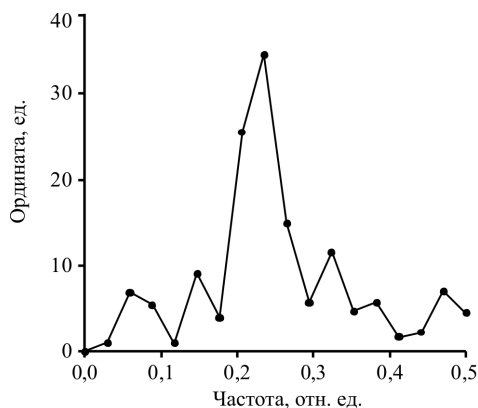


Рис. 11. Спектральная функция размеров ядра для нефти из интервала *C*

линией), нелинейно зависящей от текущего размера ядра:

$$h_{ads} = (14,5 + 5,5 \cdot 10^{-5} R_{cor}^3) + 1,4 \cos(0,55\pi m - 3,5). \quad (10)$$

Следовательно, интервал фазового перехода *C* сопровождается увеличением механической «добротности» и более выраженным проявлением резонансных свойств дисперсной системы.

Наблюдаемый эффект аддитивного прироста толщины h_{ads} оболочки при росте радиуса ядра можно объяснить процессом «выжимания» избытка жидких смол при агрегировании и уплотнении крупных кластеров.

Условный средний период колебаний на рис. 10 составляет 4 нм, что практически совпадает с периодом, полученным на интервале *B* (см. рис. 9). Это еще раз говорит об общности физических механизмов при самосборке как мелких, так и крупных комплексов ССЕ нефтяных коллоидных систем.

Установленная закономерность на интервале *C* характеризуется следующими особенностями нефти. Полученные конкретные значения h_{ads} и R_{cor} позволяют рассчитать по уравнению (4) удельную поверхностную энергию σ на границе ядра и адсорбционно-соляватного слоя. Расчеты показывают, что на интервале изменения размеров ядра от 20 до 28,5 нм поверхностная энергия остается практически неизменной

$$\sigma = 1,85 (\pm 0,15) \sigma_{\infty} \approx \text{const} \quad (11)$$

и не зависит от текущего размера ядра. Если учесть, что величина σ является функцией температуры системы

$$\sigma = \sigma_0(1 - \alpha T), \quad (12)$$

где σ_0 – удельная энергия при нулевой температуре; α – константа, обратная критической температуре, то постоянство поверхностной энергии по (11) отражает в соответствии с (12) условие равенства средней температуры во всем диапазоне роста радиуса ядра и комплекса в целом. Известно, что при фазовых переходах первого рода температура гетерофазной системы остается неизменной, что позволяет идентифицировать интервал *C* на рис. 6 как фазовый переход асфальтенов в узком интервале размеров ядра. Фазовый переход характеризуется снижением взаимодействия боковых алкильных цепей и усилением связей между ароматическими плоскостями молекул асфальтенов (стэкинг), ведущих к их

уплотнению и структурной перестройке [16]. Число степеней свободы молекул при этом уменьшается, и, соответственно, снижается дисперсия при агрегации ядра (см. рис. 6).

Повышение степени однородности и регулярности структуры ССЕ при фазовом переходе приводит к закономерному изменению видимых макросвойств нефтяной дисперсной системы. Это подтверждается прямыми экспериментальными данными. На рис. 12 приведен график зависимости динамической вязкости проб сырой нефти от радиуса асфальтенового ядра. Установлено, что на интервале *C* (от 20 до 29 нм) динамическая вязкость нефти с ростом радиуса ядра не увеличивается, как на остальных интервалах *B* и *D*, а имеет излом в сторону ее понижения с 16 до 10 мПа·с (на 37,5 %). Снижение вязкости нефти объясняется формированием компактной структуры асфальтенового ядра и ростом толщины бронирующей соляватной оболочки (рис. 10), понижающей силы внутреннего трения при сдвиговом перемещении слоев жидкости. После интервала фазового перехода тенденция роста вязкости нефти с увеличением радиуса ядра восстанавливается, но уже с более высоким коэффициентом регрессии.

Таким образом, фазовый переход отражает действие на сложные структурные единицы высокотемпературного поля, при котором происходит образование особой структуры дисперсных наночастиц, приводящей к качественным изменениям реологических свойств нефти.

Приведенный на рис. 12 пример указывает на принципиальную возможность управления реологическими свойствами нефти. Например, для снижения вязкости необходимо

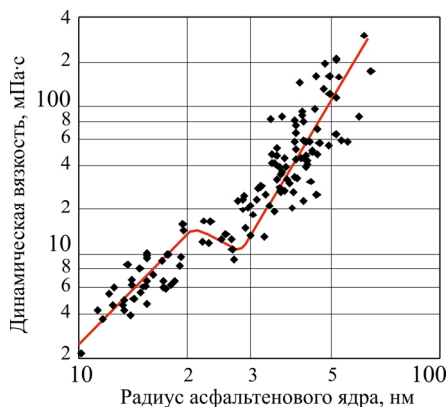


Рис. 12. Зависимость динамической вязкости от радиуса асфальтенового ядра для сырой нефти Пермского края

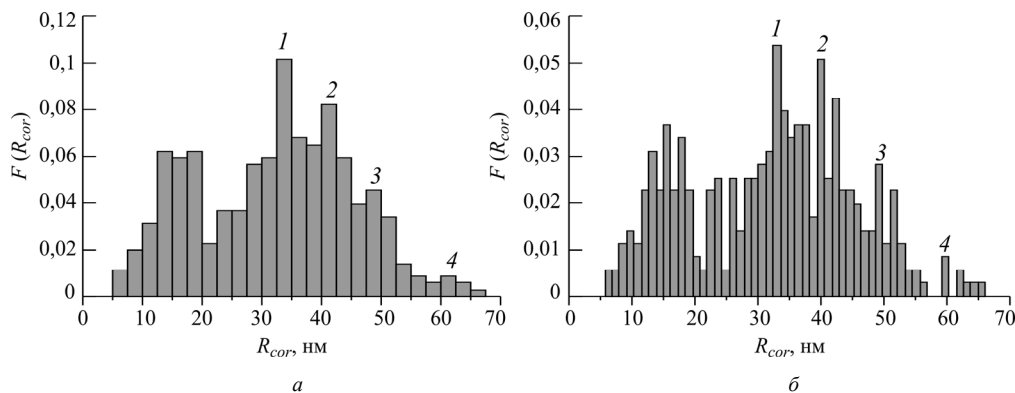


Рис. 13. Функции вероятности распределения радиусов ядра для нефти Пермского края. Шаг квантования 2,5 нм (а) и 1,2 нм (б). Цифрами 1–4 обозначены характерные линии устойчивых состояний. Число проб $N = 353$

внешними воздействиями (тепловым, акустическим, магнитным полем) уменьшить радиус ядра наноагрегатов ССЕ или увеличить толщину сольватной оболочки. Одна из практических апробаций такого подхода описана в нашей предыдущей работе [19].

Конечный четвертый интервал D (см. рис. 6) (радиус ядра от 30 до 66 нм) – наиболее протяженный, характеризует формирование комплексов ССЕ за счет механизма флокулирования крупных наноагрегатов в рыхлые фрактальные объекты [17] и качественного изменения свойств коллоидной системы, которая переходит в связнодисперсное состояние.

Содержание асфальтенов в пробах нефти увеличивается с 3 до 11 мас. %, и происходит образование более многочисленных и сложных, чем на интервалах B и C , слабо коррелируемых по своим структурным параметрам асфальтеновых агрегатов с толщиной сольватной оболочки от 17 до 52 нм. Дифференциальная функция вероятности распределения радиуса ядра на интервале D имеет четырехмодальную структуру (рис. 13, а) с эквидистантными (в среднем через 8 нм) модами 32,8 и 39,7; 49,0 и 59,5 нм, которые появляются уже при квантовании с шагом (размер бина) 10 нм и сохраняют свое пространственное положение при высоком разрешении до 2,5 нм и ниже. В частности, при шаге квантования в 1,2 нм на гистограмме (рис. 13, б) дополнительно проявляется тонкая структура характерных линий: вблизи основной моды появляется равноотстоящая на 2,32 нм линия-спутник меньшей интенсивности. Все это говорит о том, что на интервале D имеется скрытая регулярность и периодичность в процессе самосборки асфальтеновых агрегатов, обусловленная суще-

ствованием более вероятных устойчивых и энергетически выгодных структурных состояний, разделенных потенциальными барьерами. Получается, что в окрестности выделенных структурных линий число асфальтеновых ядер формируется более интенсивно и они обладают более высокой устойчивостью, чем во всех промежуточных менее наполненных подинтервалах.

Что касается структуры крупных связанных комплексов ССЕ на интервале D , то в первом приближении на основании полученных результатов можно сказать, что с увеличением радиуса ядра величина сольватной оболочки h_{ads} снижается по степенному закону

$$h_{ads} \sim 1/R_{cor}^n. \quad (13)$$

Дальнейшая детализация указанных структурных особенностей сверх высококонцентрированных нефтяных дисперсных систем, несомненно, требует проведения дополнительных комплексных исследований.

Заключение

1. С использованием решеточной модели агрегации Виттена–Сандера проведено моделирование роста асфальтенового фрактала и описаны его свойства.

2. Экспериментально установлен монотонный рост фрактальной размерности нефти с увеличением геологического возраста отложений.

3. Проведен мониторинг строения сложных структурных единиц нефти и выделены характерные интервалы размеров ядра с различным механизмом агрегации асфальтеновых комплексов ССЕ.

4. На интервале размеров асфальтенового ядра 20–28 нм впервые установлен фазовый пе-

реход, сопровождающийся сохранением удельной поверхностной энергии на границе «солевая пленка – ядро» и аномальным снижением динамической вязкости нефтяной дисперсной системы.

5. Полученные результаты могут быть использованы при разработке современных методов управления свойствами нефтяных дисперсных систем.

Список литературы

1. 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.
2. Злобин А.А. Теория и практика применения ядерного магнитного резонанса в физике нефтяного пласта. – Пермь: Издательство ПМ, 2015. – 272 с.
3. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 192 с.
4. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 224 с.
5. Mandelbrot B.B. Fractals: form, chance and dimension. – San Francisco: W.H. Freeman & Co, 1977. – 365 p.
6. Федер Е. Фракталы: пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 260 с.
7. Смирнов В.М. Фрактальные кластеры // Успехи физических наук. – 1986. – Т. 149, № 2. – С. 178–219.
8. Смирнов В.М. Физика фрактальных кластеров. – М.: Наука, 1991. – 136 с.
9. Ролдугин В.И. Свойства фрактальных дисперсных систем // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, вып. 11. – С. 1027–1054.
10. Структурная организация нефтяных дисперсных систем // И.З. Мухаметзянов, И.Р. Кузеев, В.Г. Воронов, С.И. Спивак // Доклады АН СССР. – 2002. – Т. 387, № 3. – С. 353.
11. Хейрман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике: пер. с англ. – М.: Наука, 1990. – 176 с.
12. Булавин Л.А., Выгорницкий Н.В., Лебова Н.И. Компьютерное моделирование физических систем. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. – 352 с.
13. Witten T.A., Sander L.M. Diffusion limited aggregation, a kinetic critical phenomenon // Physical Review Letters. – 1981. – Vol. 47, is. 19. – P. 1400–1403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.47.1400.
14. Коблова А.З., Иванова Э.В. ИК-спектры поглощения нефтей Прикамья // Труды Камского отделения ВНИГНИ. – Пермь: Пермское книжное издательство, 1973. – Вып. 123. – С. 457–461.
15. Глушенко В.Н., Силин М.А., Герин Ю.Г. Нефтепромысловая химия. Т. V. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений. – М.: Интерконтакт–Наука, 2009. – 475 с.
16. 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. DOI: 10.1070/RC2011v080n10ABEH004174.
17. 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.
18. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Нефтяные нанотехнологии – преодоление стереотипов // Нефтяное хозяйство. – 2008. – № 8. – С. 78–81.
19. Злобин А.А., Протопопов А.А. Структурно-энергетический метод выбора ингибиторов парафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 6. – С. 48–51.

References

1. Zlobin A.A. Eksperimental'nye issledovaniya protsessov agregatsii i samosborki nanochastits v neftyanykh dispersnykh sistemakh [Experimental study of aggregation processes and self-construction of nanoparticles in oil dispersed systems]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Geologiya. Neftyanoe i gornoe delo*, 2015, no. 15, pp. 57-72.
2. Zlobin A.A. Teoriya i praktika primeneniya yadernogo magnitnogo rezonansa v fizike neftyanogo plasta [Theory and practice of the application of nuclear magnetic resonance in physics of oil reservoir]. Perm: Izdatel'stvo PM, 2015. 272 p.
3. Unger F.G., Andreeva L.N. Fundamental'nye aspekty khimii nefti. Priroda smol i asfal'tenov [The fundamental aspects of oil chemistry. Nature of resins and asphaltenes]. Novosibirsk: Nauka. Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN, 1995. 192 p.
4. Siuniaev Z.I., Siuniaev R.Z., Safiyeva R.Z. Neftnyanye dispersnyye sistemy [Oil dispersed systems]. Moscow: Khimiia, 1990. 224 p.
5. Mandelbrot B.B. Fractals: form, chance and dimension. San Francisco: W.H. Freeman & Co, 1977. 365 p.
6. Feder E. Fraktaly [Fractals]. Moscow: Mir, 1991. 260 p.
7. Smirnov V.M. Fraktal'nyye klasterly [Fractal clusters]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1986, vol. 149, no. 2, pp. 178-219.
8. Smirnov V.M. Fizika fraktal'nykh klasterov [Physics of fractal clusters]. Moscow: Nauka, 1991. 136 p.
9. Rol'dugin V.I. Svoystva fraktal'nykh dispersnykh sistem [Fractal disperse systems properties]. *Uspekhi khimii*, 2003, vol. 72, no. 11, pp. 1027-1054.
10. Mukhametzyanov I.Z., Kuzeev I.R., Voronov V.G., Spivak S.I. Strukturnaya organizatsiya neftyanykh dispersnykh sistem [The structural organization of oil disperse systems]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 2002, vol. 387, no. 3, p. 353.
11. Kheyerman D.V. Metody komp'yuternogo eksperimenta v teoreticheskoy fizike [Computer experiment methods in theoretical physics]. Moscow: Nauka, 1990. 176 p.
12. Bulavin L.A., Vygoritskiy N.V., Lebova N.I. Komp'yuternoe modelirovaniye fizicheskikh sistem [Computer simulation of physical systems]. Dolgoprudny: Intellekt, 2011. 352 p.
13. Witten T.A., Sander L.M. Diffusion limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, vol. 47, pp. 1400-1403.
14. Koblova A.Z., Ivanova E.V. IK-spektry pogloshcheniya neftey Prikam'ya [IR-specters of absorption of Prikamya oil]. *Trudy Kamskogo otdeleniya VNI GNI*. Perm: Permskoye knizhnoye izdatel'stvo, 1973, no. 123, pp. 457-461.
15. Glushchenko V.N., Silin M.A., Gerin Y.U.G. Neftepromyslovaia khimiia. Vol. V. Preduprezhdenie i ustraneniye asfal'tenosmoloparafinykh otlozhenii [Prevention and removal of wax deposits]. Moscow: Interkontakt. Nauka, 2009. 475 p.
16. Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asfal'tenove nanaogregaty: struktura, fazovyye prevrashcheniya, vliyeniye na svoystva neftyanykh sistem [Asphaltene nanoaggregates: structure, phase transformations, influence on oil system properties]. *Uspekhi khimii*, 2011, vol. 80, no. 10, pp. 1034-1050.
17. Evdokimov I.N., Elishev N.Yu. Osobennosti v'язkogo teleniya zhidkikh sred so smolisto-asfal'tenovymi veshchestvami [Features of viscous flow of liquid fluids with waxes]. *Khimicheskaya tekhnologiya topliv i masel*, 1999, no. 6, pp. 32-34.
18. Evdokimov I.N., Losev A.P. Neftnyanye nanotekhnologii – preodoleniye stereotipov [Oil nanotechnology – overcoming the stereotypes]. *Neftyanoe khoziaistvo*, 2008, no. 8, pp. 78-81.
19. Zlobin A.A., Protopyov A.A. Strukturno-energeticheskii metod vybora ingibitorov parafinykh otlozhenii [Structural and energetic method for selection of inhibitors of paraffin deposits]. *Neftyanoe khoziaistvo*, 2014, no. 6, pp. 48-51.

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) – PhD in Engineering, assistant Professor at the Department of Oil and Gas technologies of Perm National Research Polytechnical University (614990, Perm, 29 Komsomolsky av.; e-mail: ZlobinAA55@gmail.com).

Получено 07.08.2015

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Злобин А.А. Изучение структурной организации нефтяных дисперсных систем // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2015. – № 17. – С. 41–53. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.17.5

Please cite this article in English as:

Zlobin A.A. Study of structural organization of oil dispersed systems. *Bulletin of PNRPU. Geology. Oil & Gas Engineering & Mining*, 2015, no. 17, pp. 41-53. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.17.5