

УДК 544.77.022; 622.276.72

Статья / Article

© ПНИПУ / PNRPU, 2017

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА МАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ НЕФТИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИН ОТ АСФАЛЬТЕНОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

А.А. Злобин

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

STUDY OF MECHANISM OF OIL MAGNETIC ACTIVATION IN ORDER TO PROTECT PRODUCTION WELLS FROM WAX DEPOSITION

A.A. Zlobin

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

Получена / Received: 03.08.2016. Принята / Accepted: 03.03.2017. Опубликовано / Published: 31.03.2017

Ключевые слова:

магнитогидродинамическая активация, асфальтеносмолопарафиновые отложения, метод ядерного магнитного резонанса, надмолекулярные асфальтеновые структуры, агрегация и пептизация асфальтенов, парамагнетизм, спиновая динамика радикальных пар.

Целью работы является экспериментальное изучение и описание механизма магнитогидродинамической (МГД) активации нефти для защиты от асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО) и повышения эффективности добычи высоковязкой нефти. Проведен краткий обзор истории использования магнитной активации (МА). Описаны лабораторные методы, используемые для регистрации эффективности МА. В результате экспериментов установлено, что, во-первых, положительный эффект защиты от АСПО реализуется для всех типов нефти, независимо от состава и вязкости, но необходим выбор индивидуальных режимов активации. Во-вторых, показано, что величина «магнитной памяти» нефти нелинейно увеличивается с ростом напряженности магнитного поля и может достигать 20–40 часов. В-третьих, установлен общий резонансный механизм МА нефти. В-четвертых, величина эффективности МГД-активации определяется содержанием асфальтеносмолистых веществ, т.е. дисперсной фазы нефти. Описана краткая теория спиновой динамики парамагнитных радикальных пар, которая имеет место при активации нефти. Механизм МГД-активации заключается в том, что магнитное поле с малым запасом энергии возбуждения производит селекцию химических и физических реакций посредством управления спиновым состоянием электронов и стимулирует рекомбинацию и рождение парамагнитных радикальных пар, что обеспечивает проявление долговременной высокоэнергетической активности (фазовых переходов) молекул асфальтенов с выделением или поглощением энергии, приводящей к структурной перестройке ядер асфальтеновых структур и физических макропараметров нефти в целом. При этом положительный защитный эффект от АСПО после МА обусловлен агрегацией и укрупнением асфальтеновых комплексов, уменьшением удельной поверхности адсорбции кристаллов парафина и созданием в объеме нефти гармонических мод колебаний, снижающих вероятность зарождения и последующего роста кристаллов парафина. Полученные результаты могут быть использованы при разработке современных методов управления свойствами нефтяных дисперсных систем и разработке скважинных и наземных МГД-активаторов.

Key words:

magnetic and hydrodynamic activation, wax deposition, nuclear magnetic resonance method, supramolecular asphaltene structures, aggregation and peptization of asphaltenes, paramagnetism, spin dynamics of radical pairs.

The purpose of the paper is experimental study and description of mechanism of magnetic and hydrodynamic (MHD) activation of oil for protection from wax deposition and to increase efficiency of heavy oil production. A brief review of history of magnetic activation (MA) application is performed. Laboratory methods used to record efficiency of MA are described. As a result of experiments several points were established. Firstly, a positive effect of protection from wax deposition is implemented for all types of oil, regardless composition and viscosity, but it is necessary to select individual activation regimes. Secondly, it is shown that magnitude of the "magnetic memory" of oil increases nonlinearly with increase of magnetic field strength and can reach 20–40 hours. Thirdly, a common resonance mechanism for MA of oil is established. Fourthly, a magnitude of MHD activation effectiveness is determined by content of asphaltene and resin matter, that is dispersed oil phase. A brief theory of spin dynamics of paramagnetic radical pairs which takes place when oil is activated is described. The mechanism of MHD activation is as follows: a magnetic field with a small amount of excitation energy in capacity selects chemical and physical reactions by controlling spin state of electrons and stimulates recombination and birth of paramagnetic radical pairs. That ensures appearance of long-term high-energy activity (phase transitions) of asphaltene molecules with emission or input of energy, leading to structural rearrangement of nuclei of asphaltene structures and physical macroparameters of oil as a whole. Wherein, the positive protective effect against wax deposition after MA is caused by aggregation and enlargement of asphaltene complexes, a decrease in specific adsorption surface of paraffin crystals and creation of harmonic vibration modes in oil matter, which reduce a probability of nucleation and subsequent growth of paraffin crystals. Obtained results can be used in development of modern methods for controlling the properties of oil dispersed systems and development of downhole and ground surface MHD activators.

Злобин Александр Аркадьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазовых технологий (моб. тел.: +007 919 45 70 538, e-mail: ZlobinAA55@gmail.com).

Aleksandr A. Zlobin (Author ID in Scopus: 36712914500) – PhD in technical sciences, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Technologies (mob. tel.: +007 919 45 70 538, e-mail: ZlobinAA55@gmail.com).

Введение

Современный этап развития нефтяной отрасли в России характеризуется вступлением большинства крупных месторождений в завершающую стадию разработки. Снижение запасов и объемов добычи маловязкой легкой нефти вызывает необходимость поиска новых источников углеводородного сырья. Поэтому в последнее время серьезное внимание уделяется проблемам разработки залежей тяжелой высоковязкой нефти (ВВН), которая может быть использована как в ближайшей, так и в долговременной перспективе в качестве ресурсной базы для пополнения и прироста запасов углеводородов. Россия считается третьей после Канады и Венесуэлы страной по запасам тяжелых углеводородных ресурсов, которые составляют 6,3–13,4 млрд т.

При механизированном способе добычи трудноизвлекаемых запасов ВВН возникает комплекс геолого-технологических проблем, которые обусловлены значительным содержанием в нефти высокомолекулярных гетероциклических полидисперсных соединений – асфальтено-смолистых веществ (АСВ), приводящих к различного рода осложнениям за счет образования асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО) и водонефтяных эмульсий на глубинно-насосном оборудовании добывающих скважин [1].

Вследствие изменения термодинамических условий в насосно-компрессорных трубах (НКТ) скважины одновременно происходят фазовый переход парафиновых углеводородов в твердое кристаллическое состояние и агрегация надмолекулярных асфальтеновых структур (НАС), что приводит к снижению их растворимости и выпадению из нефти в виде адгезионно-активных комплексов АСПО, образующих прочную поверхностную корку отложений. Асфальтеносмолистые комплексы модифицируют рост парафиновых структур благодаря развитой полярной природе асфальтенов и их высокой адгезии к металлу. Органические отложения приводят к значительным потерям добычи нефти, снижению продуктивности, дебита, межремонтного (МРП), межочистного (МОП) периода и других технологических показателей эксплуатации добывающих скважин.

Проблема борьбы с асфальтеносмолопарафиновыми отложениями на нефтепромысловом оборудовании приобретает особо важное значение при разработке нефтяных месторож-

дений Пермского края, так как доля скважин с АСПО достигает 45 % от осложненного фонда, который составляет 75 % от всего действующего фонда добывающих скважин.

Одним из наиболее эффективных способов борьбы с АСПО является применение химических веществ – ингибиторов парафиноотложений [2]. Однако их использование предполагает тщательный подбор эффективного химреагента и способа доставки его на забой. Необходимо также отметить, что сильные ароматические растворители АСПО являются высокотоксичными агентами, отрицательно влияющими на экологию и человека.

В связи с вышесказанным перспективным направлением в настоящее время является внедрение в практику нефтедобычи новых альтернативных способов защиты от асфальтеносмолопарафиновых отложений на основе безреагентной активации водонефтяной смеси волновым магнитным полем.

Цель работы – экспериментальное изучение и описание механизма магнитогидродинамической (МГД) активации нефти для защиты от органических отложений и повышения эффективности добычи высоковязкой нефти. Актуальность проблемы не вызывает сомнений, так как в настоящее время накоплен достаточно большой объем (порядка нескольких тысяч) промысловых данных по МГД-активации [3], но при этом отсутствует научная физическая теория, позволяющая объяснить наличие положительного эффекта и разработать технологические критерии эффективной активации нефти.

История магнитной активации воды и нефти

Первые сведения о влиянии магнитов на свойства воды идут из медицины, начиная с XIII века (женевский физик де Герсю). Наиболее систематизированные сведения получены с 30-х гг. XX в. Джорджио Пиккарди, который на основании более 250 тыс. наблюдений установил статистически достоверную связь между активностью солнца и скоростью оседания в воде золя оксихлорида висмута.

Началом промышленного внедрения магнитной активации (МА) считают 1945 г., когда инженер Т. Вермейр запатентовал способ борьбы с накипью, выпадающей из воды для питания паровых котлов [3]. Суть его заключается в том, что перед эксплуатацией вода обрабатывалась постоянным магнитным полем, что на 100 % предотвращало процесс

образования твердых неорганических отложений – накипи из карбоната кальция CaCO_3 на стенках паровых котлов и теплообменниках. Экономический эффект при этом обуславливался увеличением срока службы оборудования и экономией затрат на ремонт.

Интенсивные исследования и внедрение МА жидкостей в мире начались в 50-х гг. прошлого века. Вторая волна интереса к магнитной активации жидкостей пришла на 1995–2000-е гг. с появлением нового поколения магнитных материалов на основе редкоземельных металлов группы неодим, самарий, празеодим. На российском рынке первые промышленные скважинные магнитные кондиционеры типа M238j55, M278j55 «Магнифло» американской фирмы Mag-Well (Техас) появились в 1989 г., а в Пермском крае в 1993 г.

В настоящее время, несмотря на отсутствие строгой физической теории и механизма взаимодействия магнитного (постоянного или переменного) поля с движущейся диамагнитной жидкостью, масштабы практического внедрения безреагентных технологий МА в промышленности и быту постоянно возрастают, а число патентных заявок по магнитным активаторам в мире сегодня исчисляется сотнями. Одним из подтверждений высокой эффективности магнитных устройств является все большее внимание, которое уделяется их применению различными отечественными и зарубежными фирмами, а также рост объемов их производства, продаж и внедрения в практику нефтедобычи.

При этом, как следует из многих лабораторных и промысловых данных, помимо предотвращения и снижения отложений АСПО и неорганических солей и улучшения экологических показателей нефтедобычи, использование магнитных устройств позволяет получить и ряд других полезных технических эффектов. Так, очень важное экономическое, техническое и экологическое значение имеет антикоррозионная защита труб и оборудования, поскольку именно коррозия является причиной многих аварий трубопроводного транспорта на нефтепромыслах. Применение магнитной активации жидкостей для антикоррозионной защиты трубопроводов все шире применяется в нефтедобыче.

Волновые бесконтактные воздействия на твердые и жидкие системы используются в физике, химии, медицине, энергетике, металлургии, строительстве, бумажной, пищевой, текстильной, деревообрабатывающей, хими-

ческой, нефтяной промышленности при добыче, транспортировке и промышленной переработке углеводородов на нефтеперерабатывающих заводах [4–8].

В настоящее время определились три главных направления в применении магнитных устройств в добыче, системах сбора и транспорта нефти [9]:

1. МГД-активация добываемой нефти для предотвращения (снижения скорости роста) появления АСПО и неорганических солей, повышения производительности и увеличения МОП и МРП работы добывающих скважин.

2. Размещение магнитных устройств на трубопроводах с жидкостью (водой, нефтью, водонефтяной смесью, технологическими растворами) для уменьшения скорости коррозии, увеличения срока службы и снижения расходов при эксплуатации магистральных трубопроводов.

3. МГД-активация закачиваемой в нагнетательные скважины воды для системы поддержания пластового давления (ППД) и повышения коэффициента извлечения нефти.

Современный этап внедрения МА для нужд нефтяников в России характеризуется переходом к массовому промышленному выпуску различных по назначению устройств для активации жидких сред. Назовем лишь такие цифры. В 2003 г. ООО «Техинснаб» изготовило 500 агрегатов МГДО для скважинной обработки нефти [10], в 1997–2004 гг. инжиниринговая компания «Инком-нефть» выпустила более 300 аппаратов УМЖ-73 и разработала широкую номенклатуру устройств типа УМП для деэмульсации нефти, водоподготовки и защиты от АСПО, которые внедрены в АНК «Башнефть», ОАО «Белкамнефть», ПАО «ЛУКОЙЛ», НГДУ «Арланнефть», НГДУ «Уфанефть», ТПП «Урайнефтегаз» [11–13]. Промысленный выпуск магнитных активаторов-депарафинизаторов налажен также в г. Москве (ООО «Спецобеспечение»), г. Барнауле (ООО «СПИКОМ»), г. Калуге (ЗАО «ЭЛМАР-ПМ»), г. Озерске (ООО «ЭЛИС», Челябинская обл.) и др.

В Пермском крае в 1993–2006 гг. на базе ООО «ПермНИПИнефть» в результате детальных лабораторных исследований и опытно-промысловых испытаний при непосредственном участии автора на основе мощных керамических магнитов NdFeB были впервые разработаны, запатентованы и изготовлены конструкции новых универсальных скважинных МГД-активаторов на аксиальных магнитных полях типа МАС-1, МАС-2 и назем-

ных МАН-4.0 [14, 15], которые отличаются высокими показателями эффективности при работе со сточными водами и нефтью [16]. В настоящее время на промыслах Пермского края работает более 300 магнитных скважинных устройств различной конструкции.

Экспериментальные исследования магнитной активации нефти

Магнитная активация нефти не является чем-то новым, а логически вписывается в интенсивно развиваемое в настоящее время направление исследований по воздействию слабых импульсных (ИМП) и постоянных магнитных полей (МП) на физические свойства диамагнитных материалов (биообъектов, полимеров, полупроводников, ионных и ковалентных кристаллов). Все эти многочисленные академические исследования [17–20] подтверждают возможность изменения и модификации физических свойств диамагнитных материалов слабыми магнитными полями.

Главная интрига и непроходящий интерес к таким исследованиям связаны с тем, что обнаруженные эффекты не находят объяснения с точки зрения классической равновесной термодинамики. Если рассчитать энергию магнитного поля, которая есть $\sim \mu_B H$ (μ_B – магнетон Бора; H – напряженность магнитного поля), то реально достижимые в лабораторных условиях магнитные поля (до 1 Тл) не могут воздействовать на молекулярные и химические процессы по причине абсолютно малой величины энергии МП, которая в 10^6 – 10^8 раз меньше тепловой $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура) или энергии химической связи. С точки зрения прямого энергетического воздействия здесь, как говорят, существует запрет, и изменение физических свойств веществ после магнитного поля невозможно в принципе. Но практика показывает обратное, и эффекты конверсии структуры существуют реально. Следовательно, влияние магнитного поля не связано с энергией МП, а обусловлено проявлением иных физических механизмов неэнергетического действия.

Лабораторные методы определения эффективности магнитной обработки жидких фаз

Для установления закономерностей действия МП на жидкие фазы необходимо прежде всего иметь точные надежные методики по опре-

делению эффективности магнитной обработки реальной нефти.

В практике исследования нефти часто используют вязкостные и различные оптические методы [4, 21], но при этом предварительно реальные пробы нефти разбавляют нормальными насыщенными алканами (пентан, гексан) для искусственной стимуляции агрегации асфальтенов. С нашей точки зрения, такой подход нарушает естественную структуру коллоидных систем и является источником дополнительных неконтролируемых ошибок, так как процессы агрегации и осаждения зависят от большого числа факторов.

Методика лабораторного анализа эффективности магнитной обработки нефти, используемая в наших опытах, максимально приближена к реальным промышленным условиям как по состоянию, так и по процессу формирования на стенках НКТ асфальтено-смолопарафиновых отложений. В экспериментах использовалась гравиметрическая методика «холодной металлической пластины», основанная на измерении относительной массы АСПО, отложившихся на поверхности металлических пластинок (сталь СТ-3, аналог НКТ), помещенных в исходную холостую пробу нефти и в пробу нефти после магнитной активации. Защитный эффект от АСПО рассчитывают по формуле

$$\mathcal{E}_{\text{МГД}} = (M_{\text{Исх}} - M_{\text{МА}}) / M_{\text{Исх}}, \quad (1)$$

где $M_{\text{Исх}}$, $M_{\text{МА}}$ – масса АСПО на пластинках для исходной и активированной проб нефти соответственно. С целью исключения случайных ошибок расчет ведется как минимум по 4–6 пластинкам в каждой пробе нефти.

Для моделирования скважинных условий на забое, при которых парафиновые углеводороды находятся в нефти в растворенном состоянии, необходимо эксперименты по магнитной активации вести при температуре выше фазового перехода парафинов. Для этого по методике нефть перед обработкой нагревается до 48 °С.

Но главная отличительная особенность наших экспериментов по анализу механизмов МА заключается в использовании современного прецизионного метода протонного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [22–23], который позволяет проводить мониторинг конверсии свойств жидких и твердых фаз в наноразмерном масштабе структурных элементов нативной нефти.

Добываемая из залежи нефть представляет собой коллоидную дисперсную систему, характерная особенность которой заключается в существовании в ней надмолекулярных асфальтеновых структур – внутренних адсорбционных комплексов, построенных из молекул асфальтенов и смол, размеры которых в 10–1000 раз больше молекулярных.

Для анализа механизмов агрегации автором впервые разработаны математическая модель и способ расчета структурных параметров НАС в ВВН. В качестве структурной модели рассматривается так называемая коллоидная модель, в которой асфальтены находятся в нефти в виде твердых частиц в коллоидной суспензии, стабилизированной смолами, адсорбированными на поверхности частиц [22]. Впервые появилась возможность оценивать действие МП на нефть не косвенно, а напрямую *in situ* по динамике текущего радиуса ядра НАС в нефти различного состава и вязкости.

На рис. 1 для примера приведен график изменения радиуса асфальтенового ядра после магнитной активации нефти в простейшем нерегулируемом активаторе АМС-2.5 в интервале 4,5 ч. Видно, что разработанный методический подход дает достаточно мощную статистическую базу опытных данных, для обработки которых используется весь арсенал методов статистики и прикладных программ.

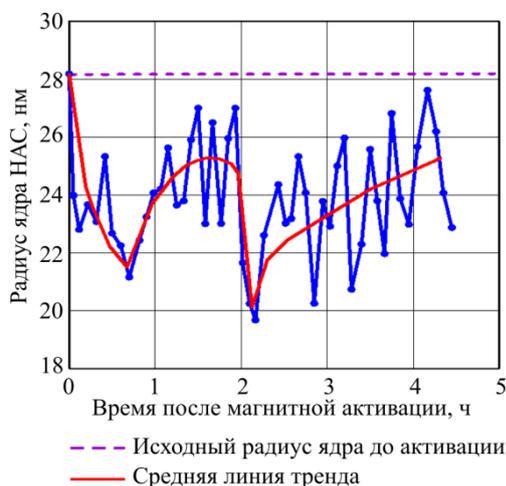


Рис. 1. Изменение радиуса асфальтенового ядра $R_{кор}$ после обработки нефти Туркинского месторождения в скважинном активаторе АМС-2.5 (г. Тюмень)

С использованием более 70 типов специально разработанных оригинальных конструкций моделей активаторов на редкоземельных керамических магнитах автором проведены сотни исследований особенностей влияния магнитного поля на

физико-химические свойства добываемой нефти. В результате экспериментально доказано, что положительного эффекта защиты от АСПО можно добиться на любой пробе нефти независимо от состава и вязкости, но необходим выбор индивидуальных режимов активации. Последние заключаются в установлении оптимальных значений регулируемых параметров магнитной схемы МГД-активатора (количество и форма активных зон, расположение зон в пространстве с учетом дебита) путем проведения серии тестов лабораторного дизайна МА с пластовыми флюидами планируемого объекта защиты от АСПО.

Во-вторых, установлено, что величина «магнитной памяти» нефти нелинейно увеличивается с ростом индукции магнитного поля и может достигать 20–40 часов. На рис. 2 приведен график, который отражает нелинейный (близкий к экспоненциальному) рост магнитной памяти нефти в зависимости от величины индукции B магнитного поля. В твердых телах новые свойства, например магнитопластичность, могут сохраняться месяцы и годы [18].

С магнитной памятью тесно связано изменение защитного эффекта от АСПО после МА, приведенного на рис. 3 для четырех проб нефти Пермского края. Установлено, что для

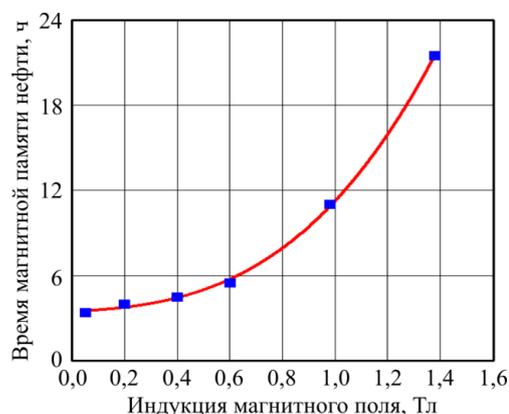


Рис. 2. Зависимость времени магнитной памяти нефти от индукции магнитного поля

средней по вязкости нефти имеется относительно короткий динамичный во времени переходный участок 50–60 мин быстрого роста эффективности, после которого следует интервал стабилизации. Для высоковязкой нефти все внутренние процессы существенно растянуты во времени и уровень максимальной эффективности может реализоваться через 7–10 ч, что достаточно для защиты всей колонны НКТ от

насоса до устья скважины. Активация проб нефти по рис. 3 проводилась в модели М6 с поперечным магнитным полем 1,73 Тл и рабочим зазором 10 мм.

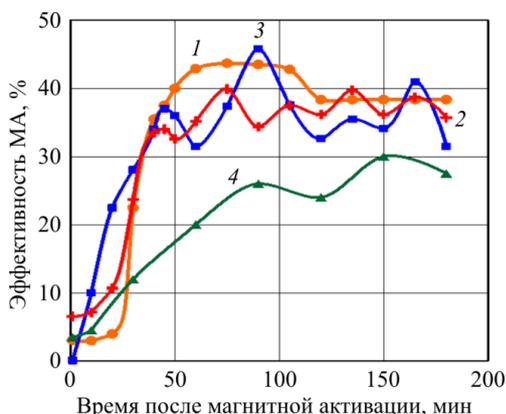


Рис. 3. Изменение защитного эффекта нефти после магнитной активации в модели М6 ($B_{\perp} = 1,73$ Тл) месторождений Пермского края: 1 – Туркинское ($\mu = 9,7$ мПа·с); 2 – Горновское ($\mu = 8,2$ мПа·с); 3 – Туркинское ($\mu = 14,8$ мПа·с); 4 – Падунское ($\mu = 170$ мПа·с)

Таким образом, полная магнитная память соответствует временному интервалу релаксации системы из *неравновесного возбужденного* в равновесное состояние, который в значительной степени определяется энергетическими возможностями конструкции МГД-активатора и режимом активации.

В-третьих, установлен общий *резонансный* механизм МА нефти. На рис. 4, 5 приведены результаты экспериментов по защите от АСПО (метод холодной металлической пластины) на двух моделях активаторов. Особенность заключалась в том, что кроме постоянного МП в модели М5 на нефть дополнительно воздействовали очень слабым переменным аксиальным полем, которое создавалось в соленоиде звуковым генератором ГЗ 56/1 в диапазоне частот 18–50 Гц. Видно, что при частоте 24; 30 и 32 Гц проявляется резонансное усиление в 2,86 раза защитного эффекта по отношению к базовому в 7 %. На рис. 5 при активации в модели типа LM (лабораторный электромагнит ЭПР-спектрометра РЭ1306) изменялась амплитуда модуляции поля от 12 до 100 Э. В итоге получена асимметричная резонансная зависимость с вариацией эффективности в 2,29 раза.

Резонансные эффекты также наблюдаются при изменении непосредственно конструктивных параметров активаторов, например, расстояния между секциями, угла сдвига между секциями, как показано на рис. 6 для модели М5-2 (две

одинаковые секции, поперечное поле $B_{\perp} = 1,2$ Тл, зазор – 10 мм). Рис. 6, а подтверждает наличие резонансного расстояния между активными зонами, равного 35 мм, а рис. 6, б – резонансного угла сдвига. Видно, что влияние характеристического расстояния менее критично на эффективность МА, чем изменение угла между плоскостями поляризации двух активных зон. Только при условии полной инверсии ($\Delta\varphi = 180^{\circ}$) направления магнитного потока в данной модели М5 наступают резонансные условия. В общем случае при увеличении индукции МП, например, в модели М6 до 1,73 Тл, резонансная область в окрестности 180 градусов уширяется в 2,0–2,5 раза, что увеличивает вероятность получения более высокого и стабильного положительного результата.

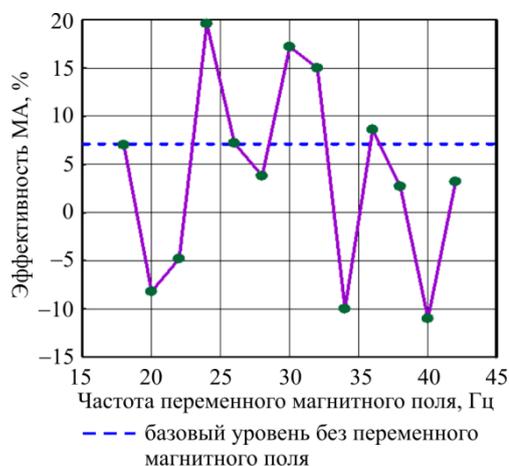


Рис. 4. Влияние частоты переменного магнитного поля на эффективность активации нефти Туркинского месторождения в модели М5 ($B_{\perp} = 1,2$ Тл, $V = 0,1$ м/с)

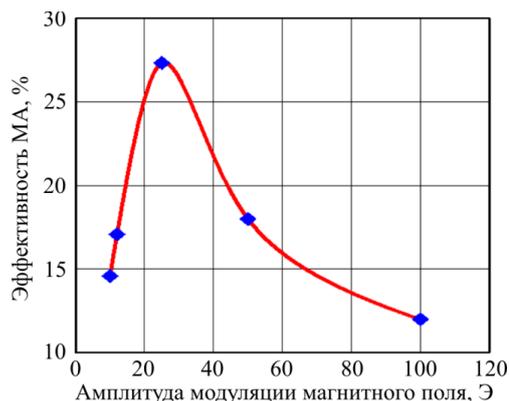
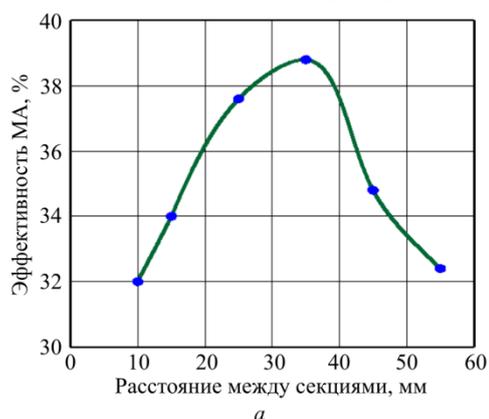


Рис. 5. Зависимость эффективности активации нефти Курбатовского месторождения от амплитуды модуляции магнитного поля в модели LM ($B_{\perp} = 1,1$ Тл, $V = 0,3$ м/с)

В-четвертых, экспериментально установлено, что величина эффективности МГД-активации определяется *содержанием асфальтеномолотых веществ*, т.е. дисперсной фазы нефти.

На рис. 7 приведен график изменения эффективности МА высоковязкой нефти и эмульсий пяти проблемных по АСПО месторождений ВВН (Первомайское, Змеевское, Березовское, Падунское, Бугровское) юго-западной части Пермского края. Для обработки проб нефти использовалась подготовленная для опытно-промысловых работ партия настроенных скважинных активаторов МАС-2-2,0 с индукцией аксиального поля 0,44 Тл и диаметром рабочего



канала 50 мм. Установлено, что в интервале 44–630 мПа·с (см. рис. 7) наблюдается линейный рост защитного МГД-эффекта, связанный с увеличением содержания АСВ в нефти от 20 до 45 мас. %. После указанной верхней границы вязкости происходит потеря устойчивости положительного эффекта в области сверхвысоковязких эмульсий с вязкостью, превышающей 1000 мПа·с.

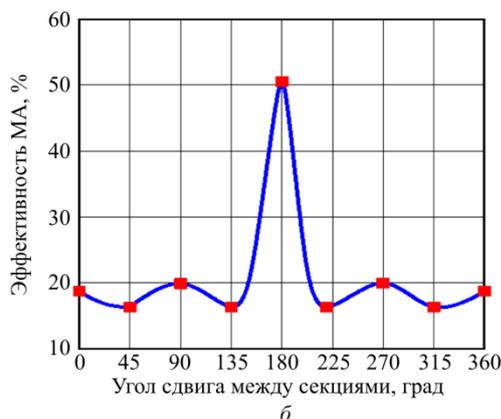


Рис. 6. Изменение эффективности МА по защите от АСПО нефти Горновского месторождения при вариации расстояния между двумя секциями (а) и угла сдвига (б) между секциями вокруг центральной оси в модели М5-2 ($B_{\perp} = 1,2$ Тл)

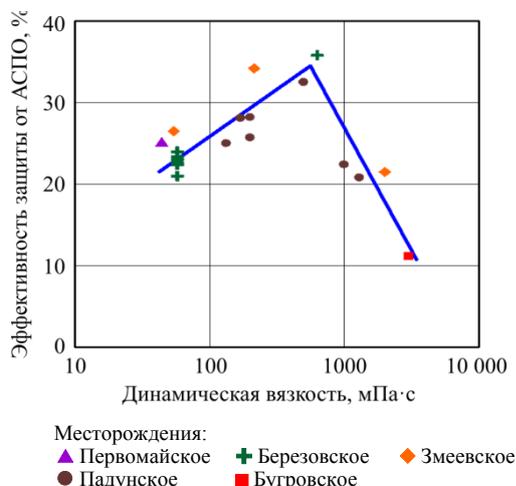


Рис. 7. Зависимость защитного эффекта от динамической вязкости ВВН и эмульсий при использовании МГД-активаторов типа МАС-2

Описанные выше результаты по защитному эффекту от АСПО при МГД-активации отражают в целом технологический эффект, который, однако, не объясняет причины и механизмы магнитного воздействия. С этой целью исследованы закономерности конверсии структуры надмолекулярных асфальтеновых структур в нефти при различных режимах магнитной активации. Это обусловлено тем, что изменение термодинамического состояния

нефти после МА происходит по разным, часто противоположным, сценариям. Другими словами, в одной и той же нефти можно формировать за счет магнитного поля различные структурные наноконкомплексы и агрегаты, которые управляют физическими макросвойствами объекта в целом, например, процессом осаждения АСПО при фазовом переходе парафинов.

На рис. 8 в качестве примера приведены результаты тестирования двух проб нефти Горновского месторождения, активированные в модели LM при различных режимах пересечения магнитных зон. В опытах отслеживалась в реальном времени динамика радиуса асфальтенового ядра после магнитной активации. Стартовому равновесному состоянию нефтяной коллоидной системы соответствует радиус ядра НАС $25,3 \pm 0,5$ нм. После МА в статическом режиме (рис. 8, а), при котором осуществлялось движение пробы нефти в контейнере как единого объема без перемешивания слоев, реализуется в целом процесс немонотонного разрушения асфальтенового ядра НАС в 1,53 раза (от 24,8 до 16,2 нм), который продолжается 11 ч.

Во втором случае (см. рис. 8, б) динамического режима активации нефть фильтровалась по трубке

в магнитном поле с равномерной скоростью, и после МА в первые 1,8 ч наблюдается практически линейный процесс не разрушения, а агрегации (укрупнения) ядра НАС с 25,7 до 31,2 нм (в 1,23 раза), а затем происходит более медленная сложная суперпозиция процессов пептизации и

агрегации асфальтенов ядра в последующие 7,3 ч. При этом следует отметить общий характер продолжительной релаксации, присущий двум описанным опытам. На рис. 8, *а*, *б* четко видны различные по амплитуде и частоте колебательные процессы, возбуждаемые магнитным полем.

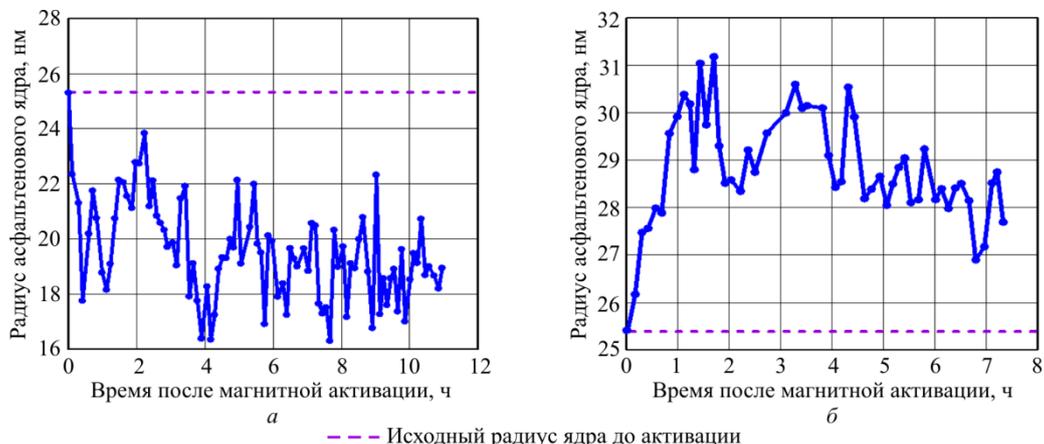


Рис. 8. Динамика изменения среднего радиуса ядра НАС Горновской нефти после МА в статическом (*а*) и динамическом (*б*) режимах воздействия магнитного поля в модели LM ($B_{\perp} = 1,35$ Тл, $V = 0,535$ м/с)

Методом анализа временных рядов исследован характер нестационарных процессов после МГД-активации проб нефти. Проверка гипотезы о наличии регулярности проводилась дескриптивным методом временных рядов по анализу функций автокорреляций (Autocorrelations) и частных автокорреляций (Partial Autocorrelation Function) в пакете Statgraphics C-XV.1. Полученные на рис. 9 графики иллюстрируют, что изучаемый временной ряд на рис. 8, *б* не является числом случайной переменной. Его регулярность выражается в значительном превышении 95%-ных доверительных границ (выделена красной линией) автокорреляционной функции для лагов 1 и 2, а для функции частотной автокорреляции – для лага 1. Можно также утверждать, что графики

демонстрируют не просто регулярность, а наличие циклической компоненты.

Дополнительно на основании трех независимых статистических тестов на нерегулярность (Tests for Randomness) (рис. 10), каждый из которых чувствителен к различным аспектам отклонения от случайной последовательности, можно с 95%-ной доверительной вероятностью утверждать, что временной ряд, описывающий данный релаксационный процесс, имеет выраженную регулярную компоненту (гармонику).

Таким образом, перемешивание слоев жидкости при фильтрации через МГД-активатор усредняет до нуля случайные стохастические колебания и усиливает регулярные моды собственных внутренних колебаний, связанных с самоорганизацией и перестройкой структуры НАС.

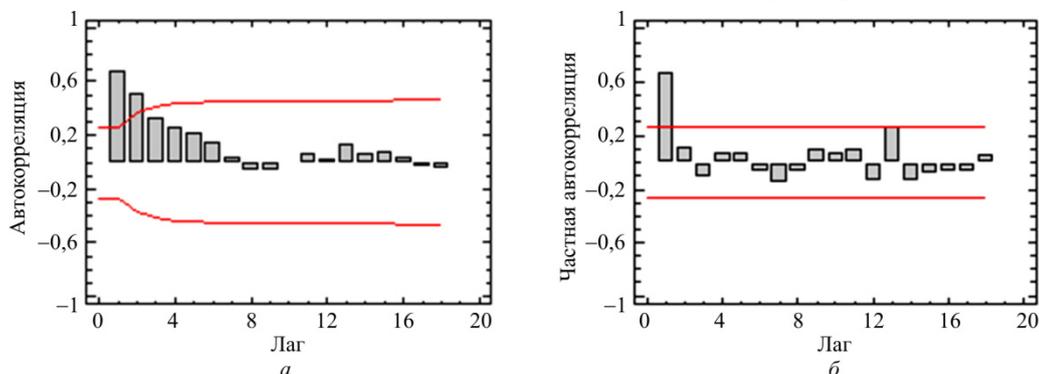


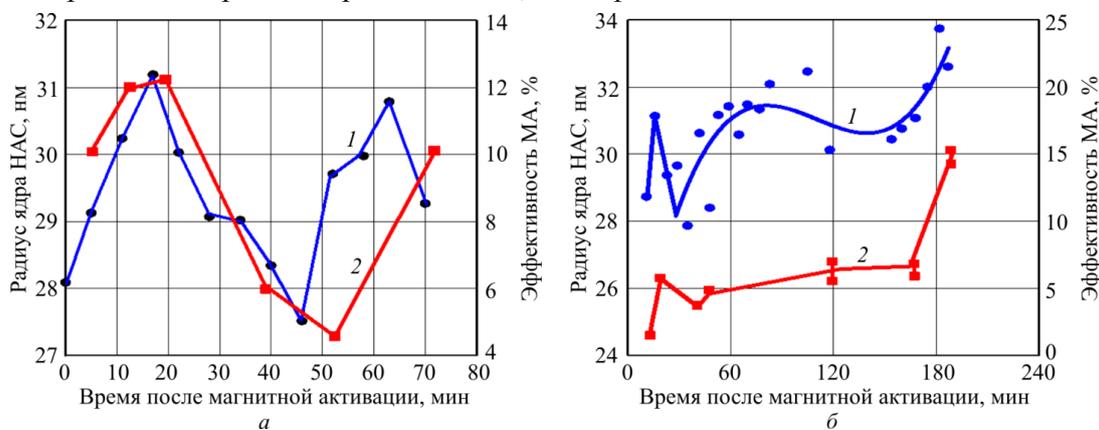
Рис. 9. Автокорреляционная (*а*) и частная автокорреляционная (*б*) функции временного ряда для динамического режима МГД-активации на рис. 8, *б*

<p>Тест 1 Прогон выше и ниже медианы Медиана = 9,14887 Число прогонов выше и ниже медианы = 13 Ожидаемое число прогонов (для случайной последовательности) = 28,0 Полная тест-статистика выборки $z = 3,98417$ P-критерий = 0,0000677484</p>	<p>Тест 2 Прогон выше и ниже (доверительных границ) Число прогонов выше и ниже (доверительных границ) = 25 Ожидаемое число прогонов (для случайной последовательности) = 35,6667 Полная тест-статистика выборки $z = 3,33777$ P-критерий = 0,000844642</p>	<p>Тест 3 Тест – пробой Тест на основе первых 18 автокорреляций Полная тест-статистика выборки (для случайной последовательности) = 54,6804 P-критерий = 0,0000143686</p>
--	--	--

Рис. 10. Данные результатов статистических тестов на нерегулярность временного ряда на рис. 8, б

Проведенное дополнительно сопоставление структурных параметров НАС с данными метода осаждения холодной металлической пластины показало, что положительный защитный эффект от АСПО в 15 % получен только в динамическом режиме активации (см. рис. 8, б), когда магнитное поле инициирует процесс агрегации асфальтенов и радиус ядра НАС увеличивается.

Данная гипотеза отдельно проверена на пробах нефти других месторождений с различным составом и вязкостью. На рис. 11 приведена корреляция между радиусом НАС и величиной защитного эффекта после МА для двух проб нефти Туркинского месторождения. Обработка проводилась в скважинном активаторе типа МАС-1-2,5-2 при двух разных скоростях фильтрации – 0,112 и 0,057 м/с и в различное время. Из рис. 11 видно,

Рис. 11. Корреляция между средним радиусом ядра НАС (1) и величиной защитного эффекта (2) для двух проб нефти Туркинского месторождения в опытах со скважинным активатором типа МАС-1-2,5-2 ($B_{II} = 0,44$ Тл, диаметр рабочего канала – 63 мм)

Механизм магнитогидродинамической активации нефти

Учитывая результаты многолетних исследований многих авторов, необходимо прежде всего ответить на вопрос, какие движущие силы приводят к формированию и разрушению надмолекулярных структур в нефти после МА? Здесь необходимо четко представлять, что такое нативная нефть. Это не гомогенная текучая жидкость, а сложная многокомпонентная

дисперсная система, состоящая из растворителя – неполярной дисперсионной среды – и определенного количества дисперсных частиц. Состав растворителя в основном представлен высокомолекулярными цепочечными насыщенными парафиновыми углеводородами с примесью нафтеновых (циклических) и ароматических углеводородов. Дисперсной фазой в нефти являются неуглеводородные высокомолекулярные, близкие к полимерам, гетероатомные компоненты температурного крекинга углеводо-

дисперсная система, состоящая из растворителя – неполярной дисперсионной среды – и определенного количества дисперсных частиц. Состав растворителя в основном представлен высокомолекулярными цепочечными насыщенными парафиновыми углеводородами с примесью нафтеновых (циклических) и ароматических углеводородов. Дисперсной фазой в нефти являются неуглеводородные высокомолекулярные, близкие к полимерам, гетероатомные компоненты температурного крекинга углеводо-

родов – нефтяные смолы и асфальтены, обладающие высокой химической активностью. Смолы по своим свойствам являются промежуточными соединениями между углеводородами и асфальтенами. Считается, что асфальтены – продукты конденсации смол. По агрегатному состоянию смолы – вязкие полидисперсные бесструктурные жидкости, а асфальтены – твердоподобные, частично кристаллические (1–5 %) вещества, не растворимые в парафиновых углеводородах. Нефтяные смолы хорошо растворяются в углеводородах и выполняют роль сольватной оболочки вокруг асфальтеновых агрегатов. Асфальтены не растворяются в парафиновых углеводородах, но растворяются в ароматических растворителях [21]. В отсутствие смол молекулы асфальтенов при столкновении образуют агрегаты больших размеров и выпадают в осадок. Поэтому кинетическая устойчивость надмолекулярных асфальтеновых структур определяется размером асфальтенового ядра и толщиной сольватной экранирующей оболочки из диамагнитных молекул смол.

Отличительные особенности асфальтенов – это парамагнитные свойства, которые определяются содержанием парамагнитных центров в количестве 10^{18} – 10^{19} спин/г. Установлено, что концентрация парамагнитных центров в слабопарафинистой нефти пропорциональна содержанию асфальтеносмолистых веществ. Асфальтены, по выражению Ф.Г. Унгера, являются «100%-ным концентратом парамагнетиков» [24]. Появление парамагнетизма нефти связано с процессом гомолитической диссоциации, при которой происходит разрыв химических связей в нейтральных диамагнитных молекулах, приводящий к разделению пары электронов, и в результате появляется две молекулы с неспаренным электроном, так называемых радикальных пар. Наблюдаемое количество парамагнитных центров в асфальтеновых ядрах определяется динамическим равновесием между процессами генерации (рождения) и рекомбинации (аннигиляции) радикальных пар. При рекомбинации радикальных пар выделяется столько же энергии, сколько необходимо для диссоциации на радикалы порядка 300–500 кДж/моль [26].

Именно установленная в опытах структурная конверсия в твердых телах, например фотопроводимости кристаллов, относительной твердости полимеров [6], магнитопластичности кристаллов [18], и в жидкой природной нефти

связана с эволюцией электронно-спиновых состояний радикальных пар, спин которых управляется магнитным полем.

Рассмотрим краткие аспекты теории радикальных пар [19, 20]. Спин (спиновое квантовое число) s – это квантовая характеристика элементарных частиц (электрон, позитрон, протон, нейтрон и др.), отражающая существование у последней собственного углового момента количества движения. Наличие спина обуславливает появление у частицы, например электрона, магнитного момента, представляющего собой микроскопический магнит. Проекция спина и магнитного момента электрона на произвольную ось Z в пространстве квантуются, т.е. могут принимать только дискретные значения s_z , число которых равно $(2s + 1)$, и для электрона со спином $s = 1/2$ равно двум энергетическим состояниям (дуплету). В отсутствие МП квантовые состояния являются вырожденными по энергии, т.е. их энергия равна. При наложении внешнего магнитного поля вырождение снимается за счет взаимодействия магнитного момента электрона с МП (эффект Зеемана) и появляется два уровня энергии, которые на векторной модели (рис. 12) соответствуют двум направлениям круговой прецессии спина s вдоль (a) и против (b) направления магнитного поля H . Движение в магнитном поле характеризуется ларморовой частотой $\omega = eH/mc$ (e – заряд электрона, m – масса, c – скорость света). Объекты, энергетический уровень которых не расщепляется в магнитном поле, имеют спин, равный нулю ($s = 0$), говорят, что они находятся в *синглетном* спиновом состоянии S . Если спин равен единице ($s = 1$) – соответственно в *триплетном* состоянии, так как в магнитном поле появляется три ($2 \cdot 1 + 1$) уровня энергии T_0 , T_+ и T_- (рис. 13).

Исследуем механизм образования и рекомбинации радикальных пар. Для двухатомной диамагнитной молекулы процесс диссоциации можно рассмотреть по рис. 14, где нижний по энергии терм S соответствует паре электронов на молекулярной орбитали, имеющих антипараллельные спины $\uparrow\downarrow$, т.е. суммарный спин системы равен нулю (синглетное состояние). Диссоциативный терм T представляет собой потенциальную энергию системы, в которой два электрона имеют параллельную ориентацию спинов $\uparrow\uparrow$, и при этом суммарный спин системы равен 1 (триплетное состояние).

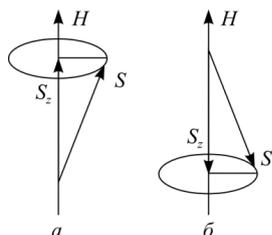


Рис. 12. Векторная модель зеемановского расщепления энергии на два уровня (дуплет) для электрона в магнитном поле: *a* – нижний, *b* – верхний уровни

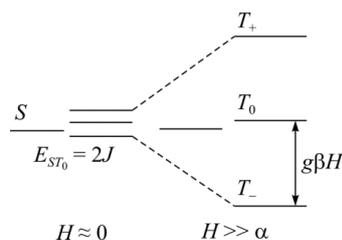


Рис. 13. Энергетическое расположение синглетного и триплетных уровней радикальных пар до и после наложения внешнего магнитного поля [19]

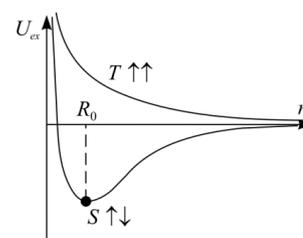


Рис. 14. Изменение синглетного *S* и триплетного *T* термов энергии двухатомной молекулы от радиуса *r* с различной ориентацией спинов в радикальной паре

Первый вариант диссоциации нейтральной молекулы возможен из основного синглетного состояния при термическом воздействии. Образующаяся пара радикалов имеет то же синглетное состояние, что и распавшаяся молекула, т.е. спины антипараллельные. Вторым вариантом диссоциации возможен из электронно-возбужденного триплетного состояния в результате действия фотонов света или других излучений. При этом в образующейся паре радикалов сохраняется параллельная ориентация спинов, и получаем радикальную пару в триплетном состоянии. Таким образом, в ходе гомолитической диссоциации возникают парамагнитные радикальные пары либо в синглетном, либо в триплетном состояниях.

Если рассмотреть обратный процесс рекомбинации радикальных пар с образованием химической связи, то в этом случае максимальной вероятностью обладают реакции при случайных столкновениях радикалов, имеющих антипараллельные спины (в синглетном состоянии). Такая реакция происходит быстро и эффективно. Но если сталкивающиеся радикалы имеют параллельные спины (в триплетном состоянии), то в подавляющем большинстве такая реакция менее возможна. И совсем запрещена рекомбинация из триплетного в синглетное состояние, поскольку не совпадают начальное и конечное спиновые состояния.

Рассмотрим вариант рекомбинации несвязанных, так называемых диффузионных радикальных пар, которые зародились вдали друг от друга. В этом случае спиновое состояние радикальных пар будет случайным. Одни из них будут находиться в синглетном состоянии, а другая их часть в триплетном.

Пусть рекомбинация радикальных пар происходит при наложении внешнего магнитного поля *H*. На рис. 15 показана радикальная пара *s*₁ и *s*₂, проекции магнитного момента *s*₁^z и *s*₂^z которых оказались при встрече направленными в различные стороны, причем прецессия этих радикалов происходит в

противофазе. В этом случае суммарный спин системы радикальных пар и суммарная проекция их магнитных моментов оказывается равной нулю. Это означает, что радикальная пара находится в синглетном *S* состоянии, в котором возможна реакция рекомбинации. На рис. 15 приведены три триплетных состояния, когда суммарный спин пары равен единице. Для состояния *T*₀ проекции магнитных моментов радикалов направлены в различные стороны и суммарная проекция равна нулю. Однако прецессия спинов происходит синфазно, таким образом, суммарный спин системы *s* = 1. Для верхнего *T*₊ и нижнего *T*₋ спиновых состояний проекции магнитных моментов обоих радикалов направлены либо против направления внешнего магнитного поля, либо по полю, при котором суммарный спин системы также равен 1. Таким образом, в магнитном поле появляется одно синглетное и три триплетных состояния радикальных пар. В синглетном состоянии рекомбинация происходит так же, как и в отсутствие поля. Но в триплетных состояниях, ранее запрещенных по спину, постоянное магнитное поле открывает дополнительный канал рекомбинации. Для этого рассмотрим триплетную радикальную пару. Она может находиться после зеемановского расщепления в одном из трех спиновых состояний. Как видно из рис. 15, для перехода из триплетного *T*₊ и *T*₋ состояния в синглетное *S* (рис. 15) необходимо, чтобы один из радикалов изменил направление проекции магнитного момента спина на противоположное, т.е. перевернулся, что требует больших затрат энергии, и поэтому реакция маловероятна. В то же время для перехода из *T*₀-в *S*-состояние необходимо, чтобы синфазно прецессирующие спины (см. рис. 15, *T*₀) превратились в прецессирующие в противофазе (см. рис. 15, *S*), что практически не связано с изменением энергии системы. Для осуществления триплет-синглетного *T*₀-*S*-перехода разность фаз между прецессирующими спинами должна достигнуть величины π (180°)

[20]. Поэтому очевидно, что любые физические воздействия, которые могут изменить фазу прецессии спинов радикальных пар, будут вызывать T_0 - S -переходы в радикальной паре.

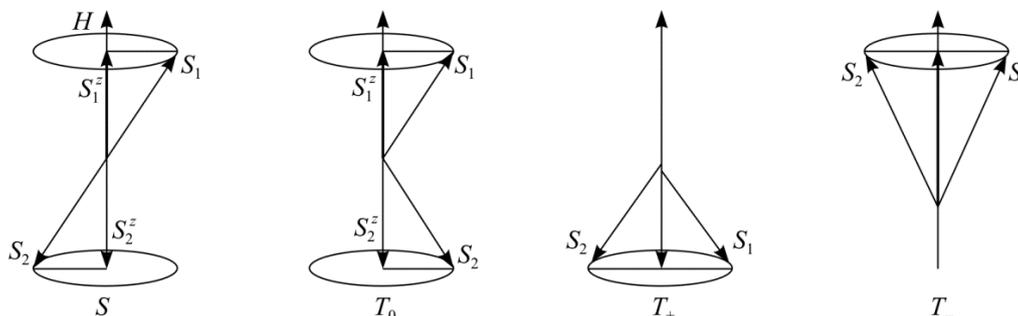


Рис. 15. Синглетное S и три триплетных состояния T_0 , T_+ и T_- диффузионной радикальной пары s_1 и s_2 во внешнем магнитном поле

Сущность Δg -механизма заключается в следующем. Частота прецессии каждого электронного спина радикальной пары соответствует резонансной частоте соответствующего электронного парамагнитного резонанса перехода:

$$\omega_1 = g_1 \beta H / \hbar, \quad \omega_2 = g_2 \beta H / \hbar, \quad (2)$$

где ω_1 и ω_2 – частоты прецессии спинов; β – магнетон Бора; $g_{1,2}$ – g -факторы радикалов пары, \hbar – постоянная Планка. Если частоты спинов радикальной пары отличаются, то в результате ларморовской прецессии периодически в радикальной паре будут происходить рекомбинации [20] с частотой, равной разности частот ларморовской прецессии:

$$\omega_{T_0, S} = (g_1 - g_2) \beta H / \hbar. \quad (3)$$

Чем больше разность g -факторов радикалов в радикальной паре и больше напряженность МП, тем выше частота или скорость эволюции радикальных пар. Механизм сверхтонкого фермиевского взаимодействия (СТВ-механизм) играет значительную роль, если радикалы в радикальной паре имеют в своей структуре магнитные ядра. При этом магнитное ядро создает дополнительное магнитное поле на неспаренном электроны и частота прецессии меняется вследствие наложения этого дополнительного поля. Разность частот прецессии, которая приводит к спиновой конверсии, составит

$$\omega_1 - \omega_2 = (g_1 - g_2) \beta H / \hbar \pm \alpha / 2\hbar, \quad (4)$$

где α – энергия сверхтонкого взаимодействия. В такой радикальной паре скорость спиновой конверсии определяется одновременно Δg - и СТВ-механизмами. Однако в сильных магнитных полях вклад СТВ-механизма незначительный.

Следует особо подчеркнуть, что Δg - и СТВ-механизмы триплет-синглетного перехода всегда

известны два основных механизма триплет-синглетных переходов в радикальной паре: Δg -механизм и СТВ-механизм (сверхтонкое взаимодействие).

имеют резонансный характер, который явно проявляется в описанных выше опытах с нативной нефтью, содержащей парамагнитные радикалы в ядрах надмолекулярных асфальтеновых структур. В дополнение ко всему отметим, что спиновая эволюция радикальных пар в ядрах НАС протекает более интенсивно и с высокой вероятностью за счет выполнения условий «клеточного» механизма [20], увеличивающего время жизни пары, так как радикалы реагируют в компактной локальной области ядра, отделенной от растворителя сольватной оболочкой из смол.

Рассмотренная выше теория радикальных пар относится к действию стационарного магнитного поля. В промышленной практике используют разработанные автором МГД-активаторы, в конструкции которых заложены принципы периодической искусственной инверсии направления аксиального магнитного поля за счет генерации знакопеременных импульсов МП в движущемся потоке нефти. Это приводит к перевороту спинов радикальных пар с верхнего конуса прецессии на нижний (см. рис. 15) и обеспечивает триплет-синглетную рекомбинацию радикальных пар по дополнительному каналу зеемановских уровней T_{\pm} - S , закрытому при постоянном магнитном поле.

Импульсно-резонансный механизм управления спиновой динамикой радикальных пар асфальтенов дополнительно увеличивает эффективность магнитной активации нативной нефти. Последнее подтверждается в опытах зависимостью защитного эффекта от индукции магнитного поля, что свойственно только для переходов между зеемановскими уровнями T_{\pm} , в то время как переход T_0 - S от величины поля не зависит [19].

Таким образом, магнитное поле с малым запасом энергии возбуждения производит селекцию химических и физических реакций

посредством управления спиновым состоянием электронов и стимулирует рекомбинацию и рождение парамагнитных радикальных пар, что обеспечивает проявление долговременной высокоэнергетической активности (фазовых переходов) молекул асфальтенов с выделением или поглощением достаточно большой энергии, приводящей к структурной перестройке ядра НАС и физических макропараметров нефти в целом. При этом положительный защитный эффект от АСПО после активации обусловлен агрегацией и укрупнением комплексов НАС, уменьшением удельной поверхности адсорбции кристаллов парафина и созданием в объеме нефти гармонических мод колебаний, снижающих вероятность зарождения и последующего роста кристаллов парафина.

Заключение

1. В результате экспериментов, во-первых, доказано, что положительный эффект по защите от АСПО реализуется для всех проб нефти

Библиографический список

1. 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/RC2011v080n10ABEN004174
2. Глущенко В.Н., Силин М.А., Герин Ю.Г. Нефте-промысловая химия. Т. V. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений. – М.: Интерконтакт Наука, 2009. – 475 с.
3. Классен В.И. Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1978. – 180 с.
4. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Влияние магнитного поля на структурно-реологические свойства нефти // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 4. – С. 104–109.
5. Пивоварова Н.А. Интенсификация процессов переработки углеводородного сырья воздействием постоянного магнитного поля: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2005. – 50 с.
6. Колесникова Е.Д. Воздействие слабых магнитных полей на процессы кристаллизации и плавления линейных полимеров: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Воронеж, 2007. – 23 с.
7. Камалова Н.С. Влияние слабых импульсных магнитных полей на механические и адсорбционные свойства модифицированной древесины: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Воронеж, 2008. – 22 с.
8. Кальченко С.В. Воздействие ультразвука и импульсного магнитного поля на высокомолекулярный биоккомпозит: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Воронеж, 2011. – 18 с.
9. Спиридонов Р.В., Демахин С.А., Кивокурцев А.Ю. Магнитная обработка жидкостей в нефтедобыче. – Саратов: Колледж, 2003. – 136 с.
10. Аппараты для магнитной обработки жидкостей / Н.Н. Инюшин, Е.И. Ишемгузин, Л.Е. Каштанова, А.Б. Лаптев [и др.]. – Уфа: Реактив, 2000. – 147 с.
11. Шаммазов А.М., Хайдаров Ф.Р., Шайдаков В.В. Физико-химическое воздействие на перекачиваемые жидкости. – Уфа, 2003. – 232 с.
12. Лаптев А.Б. Методы и агрегаты для магнитогидродинамической обработки водонефтяных сред: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Уфа, 2007. – 48 с.
13. Оборудование дозирования реагентов, установки магнитной обработки и пр. Инкомп-нефть [Электронный ресурс]. – URL: <http://incomp.nt-rt.ru> (дата обращения: 07.06.2016).
14. Устройство для магнитной обработки жидкости: пат. № 2085507 кл. C02F1/48 / Борсуцкий З.Р., Злобин А.А., Семенов В.В., Тульбович Б.И.; заявл. 23.06.1995; опубл. 27.07.1997. – Бюл. № 21.
15. Устройство для магнитной обработки жидкости: пат. 2127708 Рос. Федерация кл. C02F1/48 / Борсуцкий З.Р., Злобин А.А.; заявл. 13.11.1996; опубл. 20.03.1999. – Бюл. № 8.
16. Злобин А.А., Юшков И.Р. Анализ работы магнитных активаторов для защиты от парафиноотложений // Нефтяное хозяйство. – 2011. – № 10. – С. 35–37.
17. Постников В.В. Фазовые и структурные превращения в диамагнитных материалах после

воздействия слабых магнитных полей: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Воронеж, 2004. – 45 с.

18. Моргунов Р.Б., Бучаченко А.Л. Магнитопластичность и магнитная память в диамагнитных твердых телах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 136, вып. 3 (9). – С. 505–515.

19. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155, № 1. – С. 3–45. DOI: 10.3367/UFNr.0155.198805a.0003

20. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. – Новосибирск: Наука, 1978. – 296 с.

21. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 224 с.

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

23. Злобин А.А. Теория и практика применения ядерного магнитного резонанса в физике нефтяного пласта. – Пермь: Издательство ПМ, 2015. – 271 с.

24. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.

25. Рогачев М.К., Стрижнев К.В. Борьба с осложнениями при добыче нефти. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2006. – 295 с.

26. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. Органическая химия свободных радикалов. – М.: Химия, 1979. – 344 с.

References

1. Ganeeva Iu.M., Iusupova T.N., Romanov G.V. Asfal'tenovye nanoagregaty: struktura, fazovye prevrashcheniia, vliianie na svoistva nef'tian'nykh sistem [Asphaltene nanoaggregates: structure, phase transformations, influence on the properties of oil systems]. *Uspekhi khimii*, 2011, vol.80, no.10, pp.1034-1050. DOI: 10.1070/RC2011v080n10ABEH004174

2. Glushchenko V.N., Silin M.A., Gerin Iu.G. Nef'tepromyslovaia khimiia. Vol.V. Preduprezhdenie i ustranenie asfal'tenosmoloparafinykh otlozhenii [Oilfield chemistry. Vol.V. Prevention and removal of asphaltene-osmoloparaffin deposits]. Moscow, Interkontakt Nauka, 2009, 475 p.

3. Klassen V.I. Omagnichivanie vodnykh sistem [Magnetization of water systems]. Moscow, Khimiia, 1978, 180 p.

4. Loskutova Iu.V., Iudina N.V. Vliianie magnitnogo polia na strukturno-reologicheskie svoistva nef'ti [The influence of magnetic field on structural-rheological properties of oil]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2006, vol. 309, no.4, pp.104-109.

5. Pivovarova N.A. Intensifikatsiia protsessov pererabotki uglevodorodnogo syr'ia vozdeistviem postoiannogo magnitnogo polia [Intensification of hydrocarbon processing by influence of a constant magnetic field]. Abstract of Doctor's degree dissertation. Moscow, 2005, 50 p.

6. Kolesnikova E.D. Vozdeistvie slabykh magnitnykh polei na protsessy kristallizatsii i plavleniia lineinykh polimerov [Influence of weak magnetic fields on crystallization and melting of linear polymers]. Abstract of Ph. D. thesis. Voronezh, 2007, 23 p.

7. Kamalova N.S. Vliianie slabykh impul'snykh magnitnykh polei na mekhanicheskie i adsorbtsionnye svoistva modifitsirovannoi drevesiny [Influence of weak pulsed magnetic fields on the mechanical and adsorption properties of modified wood]. Abstract of Ph. D. thesis. Voronezh, 2008, 22 p.

8. Kal'chenko S.V. Vozdeistvie ul'trazvuka i impul'snogo magnitnogo polia na vysokomolekuliarnyi biokompozit [The effect of ultrasound and pulsed magnetic field on a high molecular biocomposite]. Abstract of Ph. D. thesis. Voronezh, 2011, 18 p.

9. Spiridonov R.V., Demakhin S.A., Kivokurtsev A.Iu. Magnitnaia obrabotka zhidkosti v nef'tedobyche [Magnetic treatment of liquids in oil production]. Saratov, Kolledzh, 2003, 136 p.

10. Iniushin N.N., Ishemguzhin E.I., Kashtanova L.E., Laptev A.B. et al. Apparaty dlia magnitnoi obrabotki zhidkosti [Apparatus for magnetic treatment of liquids]. Ufa, Reaktiv, 2000, 147 p.

11. Shammazov A.M., Khaidarov F.R., Shaidakov V.V. Fiziko-khimicheskoe vozdeistvie na perekachivaemye zhidkosti [Physical and chemical effects on pumped liquids]. Ufa, 2003, 232 p.

12. Laptev A.B. Metody i agregaty dlia magnitogidrodinamicheskoi obrabotki vodoneftian'nykh sred [Methods and aggregates for magnetic hydrodynamic processing of water-oil matter]. Abstract of Doctor's degree dissertation. Ufa, 2007, 48 p.

13. Oborudovanie dozirovaniia reagentov, ustanovki magnitnoi obrabotki i pr. Inkomp-neft' [Reagent dosing equipment, magnetic treatment plants etc. Inkomp-oil], available at: <http://incomp.nt-rt.ru> (accessed: 07 June 2016).

14. Borsutskii Z.R., Zlobin A.A., Semenov V.V., Tul'bovich B.I. Ustroistvo dlia magnitnoi obrabotki zhidkosti [Device for magnetic treatment of liquid]. Patent no. 2085507 kl. C02F1/48, 1997.

15. Borsutskii Z.R., Zlobin A.A. Ustroistvo dlia magnitnoi obrabotki zhidkosti [Device for magnetic treatment of liquid]. Patent 2127708 Rossiiskaia Federatsiia kl. C02F1/48, 1999.

16. Zlobin A.A., Iushkov I.R. Analiz raboty magnitnykh aktivatorov dlia zashchity ot parafinootlozhenii [Analysis of the work of magnetic

activators for the protection from the paraffin depositions]. *Neftianoe khoziaistvo*, 2011, no.10, pp.35-37.

17. Postnikov V.V. Fazovye i strukturnye prevrashcheniia v diamagnitnykh materialakh posle vozdeistviia slabykh magnitnykh polei [Phase and structural transformations in diamagnetic materials after the influence of weak magnetic fields]. Abstract of Doctor's degree dissertation. Voronezh, 2004, 45 p.

18. Morgunov R.B., Buchachenko A.L. Magnitoplastichnost' i magnitnaia pamiat' v diamagnitnykh tverdykh telakh [Magnetoplasticity and magnetic memory in diamagnetic solids]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*, 2009, vol.136 iss.3(9), pp.505-515.

19. Zel'dovich Ia.B., Buchachenko A.L., Frankevich E.L. Magnitno-spinovye efekty v khimii i molekuliarnoi fizike [Magnetic spin effects in chemistry and molecular physics]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1988, vol.155, no.1, pp.3-45. DOI: 10.3367/UFNr.0155.198805a.0003

20. Buchachenko A.L., Sagdeev R.Z., Salikhov K.M. Magnitnye i spinovye efekty v khimicheskikh reaktsiiakh [Magnetic and spin effects in chemical reactions]. Novosibirsk, Nauka, 1978, 296 p.

21. Siuniaev Z.I., Siuniaev R.Z., Safieva R.Z. Neftianye dispersnye sistemy [Oil dispersed systems]. Moscow, Khimiia, 1990, 224 p.

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

23. Zlobin A.A. Teoriia i praktika primeneniia iadernogo magnitnogo rezonansa v fizike neftianogo plasta [Theory and practice of application of nuclear magnetic resonance in the physics of the oil reservoir]. Perm: Izdatel'stvo PM, 2015, 271 p.

24. Unger F.G., Andreeva L.N. Fundamental'nye aspekty khimii nefti. Priroda smol i asfal'tenov [Fundamental aspects of petroleum chemistry. Nature of resins and asphaltenes]. Novosibirsk, Nauka, 1995, 192 p.

25. Rogachev M.K., Strizhenev K.V. Bor'ba s oslozhnenniami pri dobyche nefti [Overcoming the challenges while oil production]. Moscow, Nedra-Biznestsentr, 2006, 295 p.

26. Rozantsev E.G., Sholle V.D. Organicheskaia khimiia svobodnykh radikalov [Organic Chemistry of Free Radicals]. Moscow, Khimiia, 1979, 344 p.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Злобин А.А. Изучение механизма магнитной активации нефти для защиты добывающих скважин от асфальтеносмолопарафиновых отложений // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2017. – Т.16, №1. – С.49–63. DOI: 10.15593/2224-9923/2017.1.6

Please cite this article in English as:

Zlobin A.A. Study of mechanism of oil magnetic activation in order to protect production wells from wax deposition. *Bulletin of PNRPU. Geology. Oil & Gas Engineering & Mining*, 2017, vol.16, no.1, pp.49–63. DOI: 10.15593/2224-9923/2017.1.6