

Мальцева Алина Григорьевна, Казанский Федеральный Университет,  
кафедра высоковязких нефтей и природных битумов, магистрант,  
maltsewaalina@yandex.ru

Кемалов Алим Фейзрахманович, Казанский Федеральный Университет,  
кафедра высоковязких нефтей и природных битумов, профессор,  
заведующий кафедрой, академик РАЕН, alim.kemalov@mail.ru

Кемалов Руслан Алимович, Казанский Федеральный Университет, кафедра  
высоковязких нефтей и природных битумов, доцент, профессор РАЕ,  
kemalov@mail.ru

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ НЕФТИ И НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Впервые коллоидно-химические аспекты строения нефтяных систем были обозначены в 1971 году на Всесоюзной конференции по физико-химической механике (г. Уфа). Нефть с позиций коллоидной химии рассматривают как сложную многокомпонентную смесь, которая в зависимости от внешних условий проявляет свойства молекулярного раствора или дисперсной системы.

Существование нефтяных дисперсных систем (НДС) обусловлено межмолекулярными взаимодействиями и фазовыми переходами, в результате чего образуются ассоциаты и комплексы. К образованию таких структур склонны n-парафиновые и полициклические углеводороды, смолы, асфальтены [10].

Обнаружено, что нефтяные кислоты склонны к образованию надмолекулярных структур. В дизельных топливах критическая концентрация начала образования мультимеров (димеров, тримеров и т.д.) полярных нафтеновых кислот не превышает 100 мг/л. Наблюдались также структурные фазовые переходы с формированием крупных молекулярных агрегатов типа «мицелл». Исследовали образцы природных нефтей США,

природных битумов канадской провинции Атабаска (Athabasca) и дистилляционных фракций этих битумов (375-400°C, 450-475°C, 500-525°C). Обнаружено, что нафтеновые кислоты из всех образцов путем нековалентных взаимодействий образуют молекулярные агрегаты даже в очень разбавленных растворах. Нафтеновые кислоты низкокипящей фракции 375-400°C образуют димеры уже при концентрациях 50 мг/л, что сравнимо с критическими концентрациями агрегирования асфальтенов. При критической концентрации 1000 мг/л наблюдалось начало формирования тримеров. У высококипящих фракций, критические концентрации димеризации нафтеновых кислот возрастают до 100 мг/л. Помимо тенденции к формированию нанокolloидов путем самоассоциации, необходимо отметить высокую активность нафтеновых кислот в процессах образования молекулярных агрегатов и коллоидных частиц совместно с другими компонентами природных нефтей. Так, в результате дипольных взаимодействий с полярными молекулами нафтеновых кислот, может происходить снижение размеров (распад) молекулярных агрегатов асфальтенов. Установлено, что нафтеновые кислоты обладают избирательной активностью, предотвращая рост агрегатов наиболее крупных молекул асфальтенов с большим числом ароматических колец. [5].

Одной из наиболее представительных групп гетероатомных высокомолекулярных соединений нефти являются САВ. Средний элементный состав асфальтенов, % мас: С – 82±3, Н – 8.1±0.7, О – 5, N – 2–19, V, Ni – 0.01–0.02 3,4. Кроме того, в асфальтенах имеются микроколичества Fe, Ca, Mg, Cu. Все металлы, находящиеся в нефтях, концентрируются в смолах и асфальтенах [20]. Характерные особенности САВ - значительные молекулярные массы, наличие в их составе различных гетероэлементов, полярность, парамагнетизм, высокая склонность к ММВ и ассоциации, полидисперсность и проявление выраженных коллоидно-дисперсных свойств. САВ делятся на смолы (мол. масса 600-1500 у.е.) и асфальтены (мол.масса 2000-10000 у.е. и выше) [14]. Четкое отличие «смола» от

«асфальтенов» по их способности к самоассоциации – молекулярные агрегаты образуют лишь молекулы асфальтенов [5].

Гетероатомы, входящие в состав асфальтенов, могут придать молекуле полярность. Это приводит к тому, что центры соседних молекул асфальтенов притягиваются друг к другу, тогда как внешние цепи отталкиваются цепями других молекул [1].

Асфальтены отличаются от смол из того же источника повышенным содержанием углерода и металлов и пониженной долей водорода, более значительными размерами полиароматических ядер, а также меньшей средней длиной крупных алифатических заместителей и меньшим числом ациклических фрагментов, непосредственно сконденсированных с ароматическими ядрами (Рисунок 1).

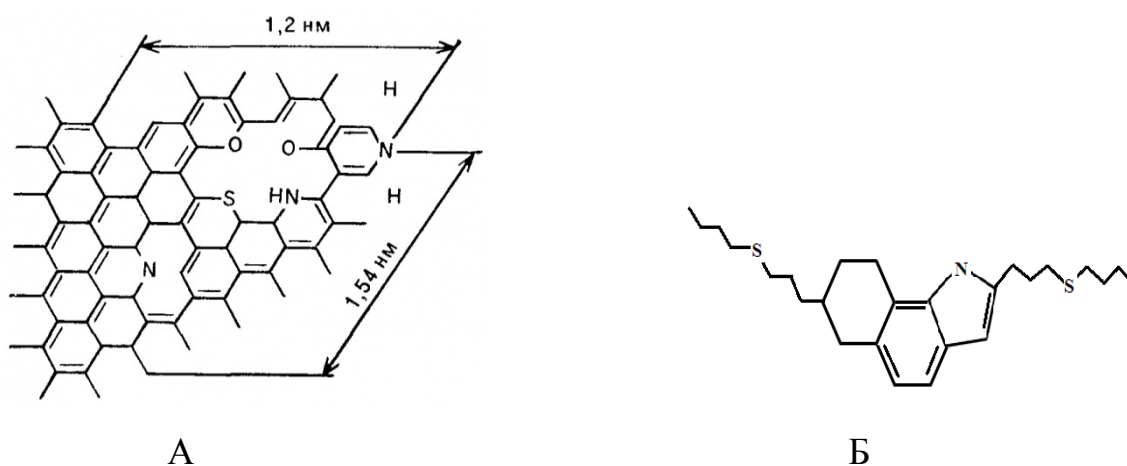


Рисунок 1. А) модель полиядерной структуры монослоя асфальтенов; Б) модель молекулы смолы

В 1961 г. Йен предложил так называемую пачечную модель строения асфальтенов. В соответствии с моделью Йена на основе данных рентгеновской дифракции асфальтены имеют кристаллическую структуру и представляют собой пачечные структуры диаметром 0,9-1,7 нм из 4-5 слоев, отстоящих друг от друга на 0,36 нм (Рисунок 2) [14]. При определенных условиях суммарное действие межмолекулярных сил приводит к стэкинг-

взаимодействию между ареновыми фрагментами, карбоксильными и аминогруппами в молекулах асфальтенов, что обеспечивает формирование их пачечной кристаллоподобной структуры [17]. Однако данные малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствует, что такие кристаллиты составляют не более 3–4 % от массы асфальтенов. Имеются данные, подтверждающие образование жидкокристаллической фазы лиотропного типа в нефтяных асфальтенах. Показано, что в формировании жидкокристаллических структур участвуют области поликонденсированной ароматики и боковые алкильные заместители (Рисунок 2) [20].

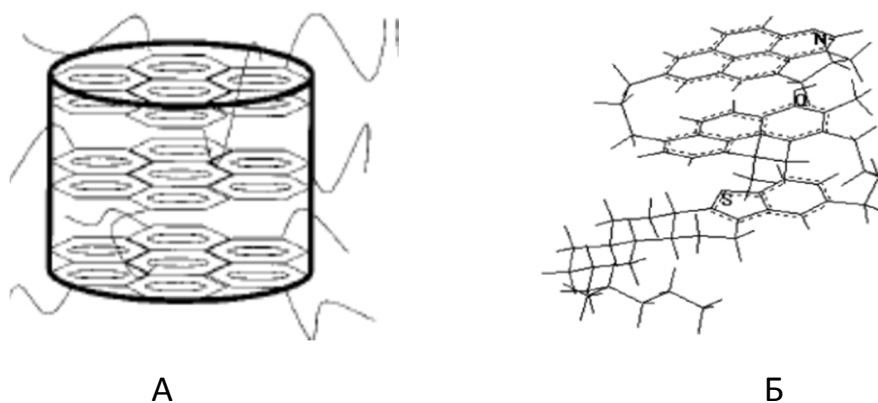


Рисунок 2. А)Пачечная модель; Б)Жидкокристаллическая структура (Ганеева)

В настоящее время принято две базовые модели молекул асфальтенов – «континент» (А1) и «архипелаг» (А2) (Рисунок 3) [21, 22, 3].

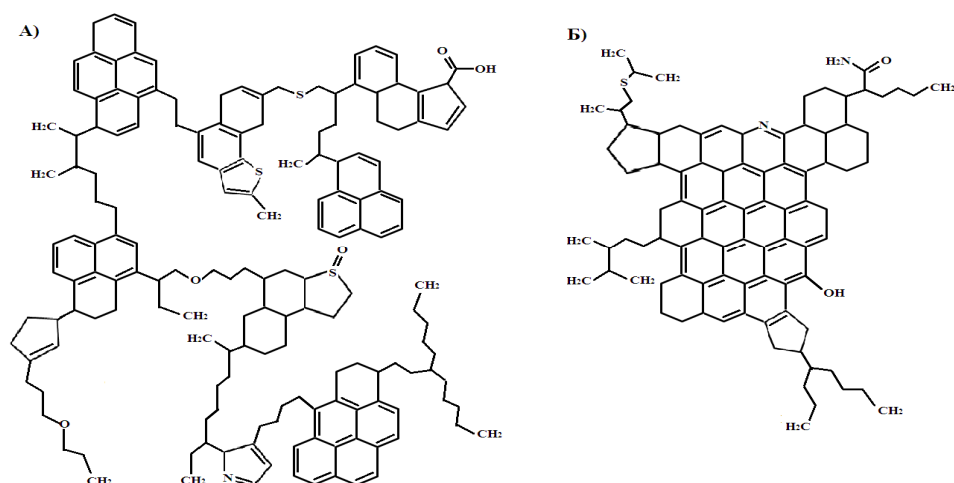


Рисунок 3. Модель молекул асфальтенов: А) тип «архипелаг»; Б) тип «континент».[21, 22]

В сырой нефти оба типа асфальтенов встречаются в различных пропорциях. Основное различие А1 и А2 асфальтенов заключается в их различной способности к агрегации. А1 молекулы асфальтенов даже при низких концентрациях образуют агрегационные формы, в которые затем внедряются А2 молекулы асфальтенов. Таким образом молекулы асфальтенов А1 и А2 образуют дисперсную фазу, где ядро представлено стопками «континентальных» асфальтенов по периферии которых обильно располагаются молекулы асфальтенов типа «архипелаг» [22]. Молекулы типа А1 ответственны за формирование упорядоченных надмолекулярных структур в матрице битума, а молекулы типа А2 способствуют стабилизации агрегатов из молекул этого типа. Повышение содержания фракции асфальтенов А1 и снижение содержания фракции А2 и смол является причиной снижения устойчивости битумов [3]. Молекулы типа А1 практически нерастворимы даже в «хороших» растворителях – в толуоле они осаждаются уже при концентрациях, не превышающих 93 мг/л, а молекулярные агрегаты и нанокolloиды они начинают образовывать уже при концентрациях не выше 5-6 мг/л, вероятно, даже и при 1-2 мг/л. Растворимость остальных молекул асфальтенов почти в тысячу раз выше – в

толуоле они начинают осаждаться лишь при концентрациях 59 г/л. Хорошо ассоциирующиеся молекулы А1 не являются преобладающими в составе асфальтенов. Так, данные работы по-видимому, свидетельствуют, что их содержание может быть не выше 20%. По другим данным, содержание молекул типа А1 в асфальтенах нефтей различного происхождения может варьироваться от 48% до 70%. Хорошо ассоциирующиеся молекулы А1 по-видимому отличаются от других молекул асфальтенов более высокой полярностью, малой величиной отношения Н/С (0.90) и повышенным содержанием таких гетероатомов, как N, V, Ni и Fe [5].

Существует несколько уровней структурной организации асфальтенов: молекулярно-диспергированное состояние (I), в котором асфальтены находятся в виде отдельных слоев; коллоидное состояние (II), являющееся результатом образования частиц с характерными размерами; дисперсное кинетически устойчивое состояние (III), возникающее при агрегировании частиц и дисперсное кинетически неустойчивое состояние (IV), сопровождающееся выделением осадка (Рисунок 4) [15, 17].

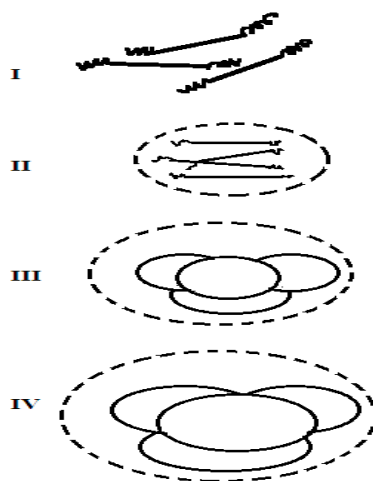
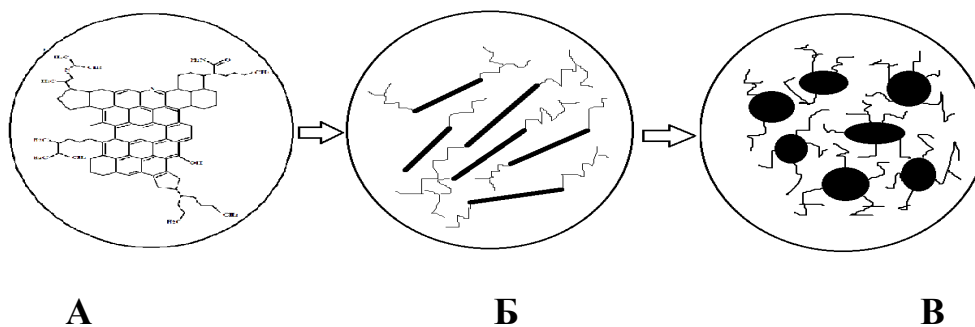


Рисунок 4. Уровни структурной организации асфальтенов (пояснения в тексте)

В работе [22] иерархия структур в зависимости от концентрации молекул асфальтенов описывается схемой: молекулы – наноагрегаты – кластеры наноагрегатов (Рисунок 5).



*Рисунок 5. Модель Йена-Муллинса:*

*А) молекула асфальтена    Б) наноагрегаты асфальтенов    В) кластеры наноагрегатов*

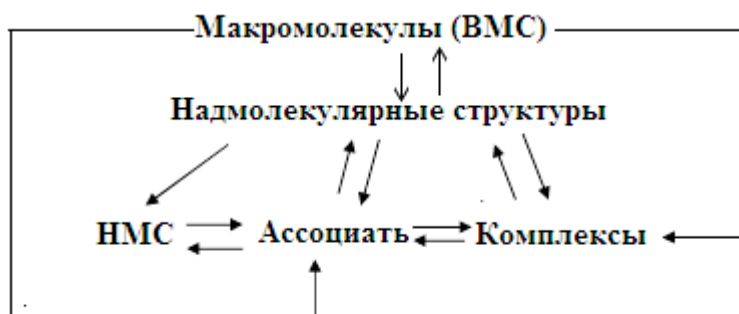
Процессы образования надмолекулярных структур асфальтенов происходят уже в очень разбавленных растворах. В значительных количествах отдельные молекулы (мономеры) асфальтенов присутствуют лишь в нефтях и жидких нефтепродуктах с концентрацией асфальтенов менее 1-2 мг/л. При  $C \geq 10-15$  мг/л начинается эффективное образование из отдельных молекул простейших молекулярных агрегатов. Наиболее стабильными простыми агрегатами являются димеры и пары димеров – нанокристаллиты (НК). Подобные НК играют роль базовых структурных единиц в процессах образования более сложных агрегатов при концентрациях, превышающих 90-100 мг/л [2].

Когда концентрация достигает примерно 100 г/л молекулы объединяются в почти сферические наноагрегаты из 8-10 молекул. При концентрациях свыше 5000 мг/л из наноагрегатов образуются кластеры без перекрывания наноагрегатов, но с возможным взаимодействием алкановых цепей соседних кластеров. Эти кластеры могут оставаться в устойчивой коллоидной суспензии до тех пор, пока массовая доля не вырастет до 50000 мг/л. Устойчивость может сохраняться вплоть до ещё более высоких концентраций асфальтенов в сырой нефти, при которой кластеры могут сформировать вязкоупругую среду. Однако, в толуоле (модельная система) при высоких концентрациях кластеры асфальтенов флокулируют [1].

Асфальтены обладают непредсказуемыми свойствами, в результате чего возникают трудности при переработке тяжелого нефтяного сырья. Знание всех особенностей асфальтенов необходимо также и по причине вовлечения в добычу и переработку высоковязких нефтей.

Методы для изучения асфальтенов включают масс-спектрометрию, электронную микроскопию, методы ядерно-магнитного резонанса, методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, ультразвуковую спектроскопию, метод динамического рассеяния света, флуоресцентную корреляционную спектроскопию, метод деполяризации флуоресценции, обратную эбулиоскопию и гель-проникающую хроматографию. Двумя основными методами в настоящее время являются масс-спектрометрия и измерение молекулярной диффузии. Измеренные с их помощью массы и размеры молекул асфальтенов лучше всего согласуются между собой [1].

Межмолекулярные взаимодействия приводят к образованию в нефти пространственных надмолекулярных структур, состоящих из множества ассоциатов и макромолекул:



[15].

Формирование надмолекулярных структур связано с условиями системы. Так, при относительно низких (до 300 °С) температурах формируются физические ассоциаты, как упорядоченные (кристаллические парафиновые), так и неупорядоченные (асфальтеновые ассоциаты).

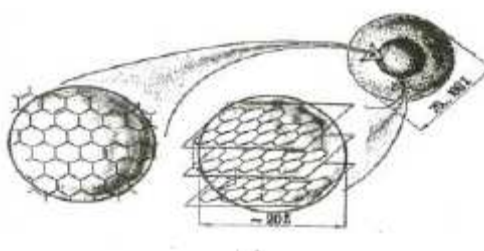
При температурах 300-450°С формируются физико-химические ассоциаты, в образовании которых большая роль принадлежит смолам и



асфальтенам (физические асфальтеновые ассоциаты, химические ассоциаты типа карбенов и карбоидов). При температурах выше 450°C формируются только химические комплексы типа пеков, кокса, сажи. Изменение внешних условий способно менять степень дисперсности НДС [14, 16, 17].

Наименьшее количество надмолекулярной структуры, которое при данных условиях способно к самостоятельному существованию, называют зародышем или ядром (первичная структурная единица). Зародыши могут иметь различные геометрические формы (сферические, цилиндрические и др.). Поскольку зародыши обладают избыточной поверхностной энергией, вокруг них всегда существует определенный переходный слой между ними и дисперсионной средой, который называют сольватной оболочкой. Под действием внешних факторов зародыши могут разрушаться (формируются молекулярные растворы) или расти [6].

По мере роста зародыша, за счет сил ММВ, формируется единица дисперсной фазы (надмолекулярная структура и сольватный слой), способная к самостоятельному существованию и называемая сложной структурной единицей [14]. Ядро ССЕ может быть образовано твердым веществом (ВМ парафины, асфальтены), нерастворимой жидкостью или газом (Рисунок 6) [15].



*Рисунок 6. Ядро ССЕ, образованное молекулами асфальтенов*

Молекулы с боковыми цепями, по сравнению с нормальными эквимолекулярными парафинами, имеют пониженную подвижность, более сложную конформацию и образуют менее упакованные структуры. Упаковка сильно разветвленных в объеме молекул в периодические образования

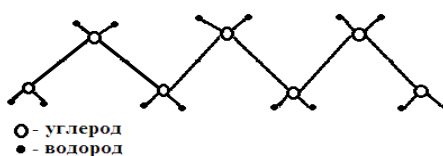
возможна лишь с незначительной плотностью, недостаточной для создания энергетически выгодной комбинации [15].

Формирование ССЕ придает НДС новые свойства, влияющие на технологию добычи и переработки нефти. При добыче нефти нерегулируемые процессы формирования ССЕ (за счет выпадения кристаллов парафина, образования ассоциатов асфальтенов) снижают нефтеотдачу пласта. При транспорте и хранении нефти те же процессы ведут к выпадению осадков и забивке труб и резервуаров, а при переработке нефти - к расслоениям, отложениям на теплопередающих поверхностях и на катализаторах.

Кристаллиты карбенов и карбоидов являются необратимыми надмолекулярными структурами, не способными к разрушению до молекулярного состояния под действием внешних факторов.

При температурах, близких к температуре кристаллизации, в нефтяных системах сосуществуют ССЕ смолисто-асфальтеновых веществ и высокомолекулярных алканов. ССЕ, образованная молекулами n-алканов, представляет собой ассоциат с параллельной укладкой молекул, способный самостоятельно существовать в равновесных условиях. Адсорбционно-сольватный слой образуют низкомолекулярные n-алканы [14].

При температурах, превышающих «точку начала кристаллизации» ТНК, парафины находятся в нефти в растворенном состоянии. Например, для месторождений Татарии и Башкирии ТНК (ТП) парафинов находятся в пределах 15-35°C. В пластовых условиях (температура выше ТНК) парафины полностью растворены в нефти. Наиболее устойчивой структурой парафиновых УВ нормального строения в растворенном состоянии является компланарная зигзагообразная цепь (Рисунок 7) [15].

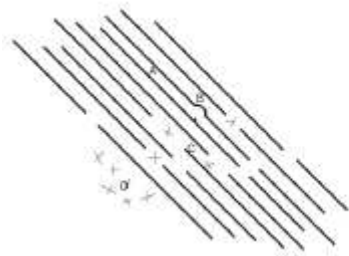


*Рисунок 7. Плоскостной транс-зигзаг молекулы n-алкана*

Такие молекулы способны к наиболее тесной и правильной упаковке. При снижении температуры нефтяного потока протекает классический фазовый переход парафинов из жидкого состояния в твердое с образованием кристаллических коллоидов. С понижением температуры число молекул в парафиновом ассоциате возрастает, так как парафиновая цепь из зигзагообразной формы переходит в распрямленную, линейную. В таком состоянии молекулы ВМ парафинов становятся склонными к ММВ и образуют надмолекулярные структуры. Для осуществления кристаллизации помимо снижения температуры необходима свободная поверхность, на которой будет происходить зарождение и рост кристаллов парафина – такой поверхностью могут служить механические примеси и сравнительно крупные частицы асфальтенов. Появление кристаллов может быть также следствием снижения пластового давления при разработке месторождений.

При постепенном охлаждении нефти до ТНК снижается энергия теплового движения, беспорядочно двигавшиеся молекулы парафинов начинают проводить больше времени вблизи друг друга и образовывать кластеры с параллельно расположенными молекулярными цепочками. Другие молекулы парафинов продолжают присоединяться к этим центрам упорядочения и отсоединяться от них до тех пор, пока кластеры не достигают критических (нанометровых) размеров и не становятся относительно стабильными. Подобный процесс называют зародышеобразованием, а стабильные нанокластеры – зародышевыми кристаллами (зародышами). Как показано на рисунке 13, для возникающих кристаллов парафинов характерно пластинчатое строение, кристаллы обычно имеют удлиненную форму с соотношением осей ~15-20. В модельных растворах парафинов, после завершения стадии зародышеобразования (при температурах ниже ТНК) начинается

постепенное и постоянное присоединение все новых молекул к зародышам, и кристаллы непрерывно увеличиваются вплоть до размеров, видимых невооруженным глазом. Эту стадию кристаллообразования называют стадией роста.



*Рисунок 13.* Пластинчатое строение зародышей кристаллов парафинов

Молекулы изо-парафинов также достаточно гибки, но наличие боковых цепочек приводит к возникновению дефектов кристаллической структуры и к образованию менее стабильных зародышей. Молекулы цикло-парафинов (нафтенов), имеют большие размеры являются практически жесткими, нарушая процесс кристаллизации; поэтому нанокристаллы, формируемые с участием цикло-парафинов являются наименее стабильными. Благодаря возникающим многочисленным контактам, кристаллы парафинов (путем нековалентных взаимодействий) формируют трехмерную пространственную структуру (гель), что приводит к потере текучести (застыванию) нефти при некоторой «температуре застывания» ТЗ. Стабилизация кристаллов (и частиц нанокolloидов) нефтяных парафинов на уровне малых размеров является подтверждением наличия в нефтях некоторых природных ингибиторов кристаллизации, эффективно адсорбирующихся на поверхности нанокристаллов (наноагрегатов) и препятствующих их дальнейшему росту. Есть данные о формировании молекулярных комплексов асфальтен-парафин. Присутствие в нефтях таких ассоциирующихся фракций как нафтеновые кислоты, смолы и асфальтены позволяет предположить, что определенная нанодисперсность должна быть характерна для природного нефтегазового сырья даже до достижения каких-либо условий структурных фазовых превращений [5].

ММВ ВМ парафинов обусловлены водородными связями, типа С-Н, с энергией 2-4 кДж/моль и дисперсионными силами (Сваровская). Температура начала образования ассоциата повышается с увеличением молекулярной массы углеводорода [17].

Циклоалканы в отличие от парафиновых УВ с тем же числом атомов углерода в молекуле находятся в ассоциированном состоянии при более высокой температуре. Ароматические УВ имеют повышенную склонность к ММВ. С увеличением цикличности возрастает и склонность к ММВ. С увеличением длины заместителя линейного строения склонность к ассоциации уменьшается.

Если дисперсионная среда содержит УВ растворители, хорошо растворяющие асфальтены (арены, смолы), то они, как правило, не образуют ассоциаты. Если же дисперсионная среда лиофобна по отношению к асфальтенам (содержит метановые и нафтенные УВ), то асфальтены образуют ассоциаты, которые коагулируют и выделяются в твердую фазу, если степень ассоциации асфальтенов высока. Часто это происходит в условиях залегания нефти в пласте [15].

На различных стадиях наполнения нефтяной дисперсной системы сложными структурными единицами могут формироваться золи (свободнодисперсные системы – дисперсная фаза не образует сплошных жестких структур), студни и гели (связнодисперсные системы – частицы дисперсной фазы образуют жесткие пространственные структуры) [16]. Возникновение пространственных структур (то есть переход из свободно-связнодисперсного состояния) кардинально изменяет структурно-механические свойства системы. Она полностью утрачивает агрегативную устойчивость, становясь при этом седиментационно-устойчивой, так как наличие структурной сетки удерживает частицы дисперсных фаз, зафиксированные в ней, от осаждения. Вместе с тем такие системы утрачивают текучесть, легкоподвижность, их вязкость непрерывно растет с ростом дисперсности и соответствующим уменьшением размера частиц и их

концентрации в дисперсионных средах. Связно-дисперсные структуры оказывают сопротивление деформации сдвига, у них появляется модуль упругости и предел прочности [19].

Процесс фазового перехода протекает самопроизвольно, если сопровождается убылью термодинамического потенциала Гиббса [17].

Самые распространенные факторы воздействия на фазовые переходы дисперсных систем – температура, давление, введение активных добавок, применение механических и ультразвуковых полей.

При определенном групповом составе и совокупности внешних условий НДС имеет оптимальную структуру, которая соответствует экстремумам в изменении ее физико-химических и эксплуатационных свойств. Переход в экстремальное состояние сопровождается изменением состава надмолекулярной структуры и сольватной оболочки структурных единиц при соответствующем изменении межфазной энергии и поверхности раздела фаз. Перевод НДС в экстремальное состояние под действием совокупности внешних факторов – основа интенсификации нефтетехнологических производств [16, 17].

В настоящее время установлено, что нефтяные системы не имеют заряженных частиц, но обладают парамагнитными характеристиками [12, 18]. Дисперсная частица может быть представлена как центрально-симметричное образование с плотным ядром, содержащим парамагнитные молекулы (высокомолекулярные парафины, высококонденсированная ароматика, гетероциклические соединения, металлоорганика), вокруг которых группируются ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды в соответствии со значениями потенциалов парного взаимодействия, с постепенным снижением плотности потенциала межмолекулярного взаимодействия от центра частицы к ее периферии. При этом дисперсионная среда является также многокомпонентным нефтяным раствором [18]. Парамагнетизм нефтепродуктов и нефтеподобных веществ,

оцениваемый числом парамагнитных центров (ПМЦ), изменяется от 1015 спин/г для бензиновой фракции, до 1022 спин/г для прокаленных коксов. Стабильными парамагнитными характеристиками обладают асфальтены или более конденсированные соединения, составляющие ядро дисперсной частицы. Близлежащий к ядру слой молекул, преимущественно смолы, обладает диамагнитными характеристиками. В отсутствие внешнего ориентирующего фактора система малоориентированна. Надмолекулярные структуры - находятся в хаотическом расположении. Под воздействием определенных внешних факторов система становится ориентированной более однородно. При этом может изменяться соотношение компонентов условного ядра и аморфного переходного слоя локальной флокулы, плотность упаковки молекулярных фрагментов в этих областях, их прочность и т. д. [12].

Энергия связей в молекулах смол весьма низкая (0,5-25 кДж/моль). Поэтому даже слабые внешние воздействия способны привести к диссоциации их молекул. Воздействие постоянного магнитного поля «фиксирует» новую структуру НДС, которая уже характеризуется большей гомогенностью и парамагнитной активностью, меньшей вязкостью и поверхностным натяжением. Размер частиц уменьшается, возникают новые мелкие центры ассоциации из освободившихся парамагнитных молекул.

Исследования [8] показали, что обработка нефтей с различным содержанием смолистых компонентов знакопеременным магнитным полем существенно влияет на размеры частиц коллоидно-дисперсной фазы нефтяных систем и, следовательно, на их реологические характеристики. Для нефтей, характеризующейся повышенным содержанием полярных кислых смол, после магнитной обработки наблюдается снижение размеров нефтяных ассоциатов, уменьшение вязкости, статического напряжения сдвига и энергии активации вязкого течения.

Для нефтей с повышенным содержанием неполярных нейтральных смол после магнитной обработки отмечено увеличение размеров ассоциатов и значений реологических параметров.

Через определенный промежуток времени происходит частичное или полное восстановление первоначальных размеров ассоциатов и релаксация реологических свойств магнитообработанных нефтей [8].

Практическое применение постоянное магнитное поле находит в процессах первичной переработки нефти – в обезвоживании и обессоливании, стабилизации и отбензинивании [11, 12].

Комплексные исследования поведения нефтяных систем, проводимые при различных внешних воздействиях, показали, что существование сорбционно-сольватного слоя асфальтеносодержащих компонентов в значительной мере определяется характером воздействий на нефтяные системы. Малоэнергетические технологии (акустические, вибрационные, магнитные и др.), с помощью которых можно без заметных внешних энергетических затрат или с использованием внутренних резервов вещества перестраивать его структуру, являются наиболее перспективными в виду их экономичности, эффективности и доступности. Эти методы находят все более широкое применение в нефтяной промышленности при добыче, транспорте и хранении высоковязких и высокостывающих нефтей. Их использование позволяет за короткий промежуток времени достичь значительного уровня разрушения структуры нефтяных ассоциатов (т.е. к изменению их размеров и изменению соотношения фаз), образованных смолисто-асфальтовыми компонентами и кристаллическими парафиновыми углеводородами, и поддерживать этот уровень в течение времени, необходимого для осуществления массообменных процессов [8].

НДС термодинамически и агрегативно неустойчивы, вследствие чего в процессах добычи, хранения, транспортировки и переработки нефти возникают нежелательные явления, связанные с расслоением НДС: к



примеру, при нагреве нефти и остатков ее переработки в змеевиках трубчатых печей расслоение потока приводит к усиленному коксообразованию и ухудшению качества продукции [9].

В результате направленного изменения внешними воздействиями геометрических размеров ССЕ и межфазного слоя происходит перераспределение углеводородов между фазами, реализуются стадии фазового перехода, которые влияют на прочностные свойства.

По мере перехода из молекулярного в свободно-дисперсное, а затем и в связно-дисперсное состояние непрерывно изменяется структурно-механическая прочность. Чем меньше радиус ядер и чем на большем расстоянии ССЕ находятся друг от друга, тем ниже механическая прочность НДС [17].

Устойчивость НДС определяется, в основном, составом сольватной оболочки, окружающей асфальтеновые наноконплексы. При увеличении концентрации смол уменьшаются скорость роста агрегатов и их количество и, соответственно, масса выпадающих в осадок асфальтенов. Чем меньше толщина сольватного слоя, тем выше структурно-механическая прочность НДС (так как сольватные оболочки имеют определенную упругость и стремятся оттолкнуть друг от друга частицы НДС).

Большинство устойчивых дисперсных систем кроме дисперсной фазы и дисперсионной среды содержат ещё и 3-й компонент, являющийся стабилизатором дисперсности. Стабилизатором могут быть как ионы, так и молекулы, в связи с чем различают два механизма стабилизации дисперсных систем: электрический и молекулярно-адсорбционный. Очень эффективна стабилизация дисперсных систем высокомолекулярными соединениями и ПАВ, которые адсорбируются на границе раздела фаз и предотвращают слипание дисперсных частиц [15].

В работе [7] исследовали влияние ультразвуковой обработки на агрегативную устойчивость смесей 6% мас. нефтяного парафина в гексане с тяжёлой нефтью, содержащей 31,1% мас. силикагелевых смол и 9,9% мас.

асфальтенов. Выявлено, что введение в раствор нефтяных парафинов даже малых количеств нефти (0,02% мас.) приводит к высаживанию асфальтенов, а при концентрации нефти 0,4% мас. дисперсность частиц уменьшается. В этих же смесях после обработки ультразвуком, внесение в раствор нефтяных парафинов до 0,4% мас. нефти приводит к уменьшению среднего размера частиц асфальтенов.

В работе [13] были проведены исследования агрегации асфальтенов в растворе толуола двумя способами:

- первичная агрегация (введение осадителя – н-гептана);
- вторичная агрегация (воздействие механического перемешивания на уже агрегировавшую систему асфальтены-растворитель-осадитель, в результате которого крупные макроагрегаты разбиваются на более мелкие наноагрегаты, которые склонны к последующей агрегации).

Были обнаружены два типа образцов асфальтенов. Для асфальтенов первого типа повторная агрегация протекала схоже с первичной и существенно не менялась при многократном иницировании агрегации ультразвуковым диспергированием. Процесс протекания агрегации для второго типа асфальтенов при многократном иницировании агрегации диспергированием существенно менялся. На таких образцах наблюдался эффект стабилизации агрегатов. Размер стабилизированных агрегатов был около 200 нм. Наблюдаемый эффект самоингибирования асфальтеновых агрегатов является важным свойством асфальтенов, которое может быть использовано на всех стадиях добычи и переработки нефти для повышения эффективности процессов [4].

Современные нефтяные технологии требуют максимально полной и точной информации о нефтяных дисперсных системах (НДС). В технологическом процессе происходят фазовые превращения, что приводит к нелинейному экстремальному изменению физико-химических и технологических параметров. Внешние воздействия становятся

управляющими параметрами, что позволяет регулировать выход и качество нефтепродуктов.

Единый интегрированный подход, основанный на анализе и управлении нано- и микроструктурой НДС, открывает возможности регулирования свойств промежуточных и конечных продуктов во всей технологической цепочке нефтяной промышленности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Акбарзаде К. Асфальтены: проблемы и перспективы [Электронный ресурс] / Камран Акбарзаде // Schlumberger. – Режим доступа: <http://www.slb.ru/userfiles/file/Oilfield%20Review/2007/summer/3%20Asphaltenes.pdf/>.
2. Ахметов Б.Р. Некоторые особенности надмолекулярных структур в нефтяных средах / Б.Р. Ахметов, И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев // Химия и технология топлив и масел. – 2002. - № 4. – С.41-43.
3. (3) Ганеева Ю.М. Надмолекулярная структура высокомолекулярных компонентов нефти и ее влияние на свойства нефтяных систем / Автореферат. – Казань, 2013. – 26 с.
4. (4) Городецкий Е.Е. Исследование устойчивости и кинетики агрегации тяжелых фракций в модельных системах и природных нефтях [Электронный ресурс] // Е.Е. Городецкий [и др.] // Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика: Электронный научный журнал. – Режим доступа: [http://oilgasjournal.ru/vol\\_6/gorodetsky.html](http://oilgasjournal.ru/vol_6/gorodetsky.html).
5. (5) Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Комплект учебных пособий по программе магистерской подготовки «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений». Часть 5. ПРИРОДНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ В НЕФТЕГАЗОВЫХ СРЕДАХ: Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. – 104 с. (5)
6. (6) Кемалов А.Ф. Изучение строения сложной структурной единицы высоковязкой нефти Зюзеевского месторождения с помощью структурно-динамического анализа на основе ЯМР-релаксометрии и реологических исследований /А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов, Д.З. Валиев // Нефтяное хозяйство. – 2013. – С. 63-65.
7. (7) Курьяков В.Н. Исследование воздействия ультразвукового диспергирования на кинетику агрегации асфальтенов в модельных системах / В.Н. Курьяков // Тезисы III Ежегодной конференции молодых специалистов ИПНГ РАН. – Москва, 8 ноября 2013 г. – С. 22-30.

8. (8) Лоскутова Ю.В. Влияние магнитного поля на структурно-реологические свойства нефтей / Ю.В. Лоскутова, Н.В. Юдина // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309, № 4. – С.104-109
9. (9) Мухамедзянова А.А. Влияние смол на устойчивость модельных дисперсных систем «Асфальтены + н-гептан» / А.А. Мухамедзянова // Вестник Башкирского университета. – 2010. – Т.5, № 2. – С. 312-314.
10. (10) Нефть как дисперсная система [Электронный ресурс] // Лекции – Сбор и подготовка продукции нефтяных и газовых скважин. – Режим доступа:  
[http://gendocs.ru/v31996/%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%86%D0%B8%D0%B8\\_%D1%81%D0%B1%D0%BE%D1%80\\_%D0%B8\\_%D0%BF%D0%BE%D0%B4%D0%B3%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%BA%D0%B0\\_%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%B4%D1%83%D0%BA%D1%86%D0%B8%D0%B8\\_%D0%BD%D0%B5%D1%84%D1%82%D1%8F%D0%BD%D1%8B%D1%85\\_%D0%B8\\_%D0%B3%D0%B0%D0%B7%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D1%85\\_%D1%81%D0%BA%D0%B2%D0%B0%D0%B6%D0%B8%D0%BD?page=8](http://gendocs.ru/v31996/%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%86%D0%B8%D0%B8_%D1%81%D0%B1%D0%BE%D1%80_%D0%B8_%D0%BF%D0%BE%D0%B4%D0%B3%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%BA%D0%B0_%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%B4%D1%83%D0%BA%D1%86%D0%B8%D0%B8_%D0%BD%D0%B5%D1%84%D1%82%D1%8F%D0%BD%D1%8B%D1%85_%D0%B8_%D0%B3%D0%B0%D0%B7%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D1%85_%D1%81%D0%BA%D0%B2%D0%B0%D0%B6%D0%B8%D0%BD?page=8).
11. (11) Пивоварова Н.А. Новые пути интенсификации процессов нефте- и газоперерабатывающей отрасли / Н.А. Пивоварова, Б.И. Белинский // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2005. - № 6. – С.82-88.
12. (12) Пивоварова Н.А. О свойствах и строении нефтяных дисперсных систем / А.Н. Пивоварова [и др.] // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2008. – № 6 (47). – С. 138-143.
13. (13) Рубцов К.В. Агрегация асфальтенов в смесях раствора нефтяного парафина и тяжелой нефти / К.В. Рубцов, Г.И. Волкова // XIV Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск: ТПУ, 2013. – С. 219-222.
14. (14) Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие / Р.З. Сафиева. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 112 с.
15. (15) Сваровская Н.А. Подготовка, транспорт и хранение скважинной продукции: Учебное пособие / Н.А. Сваровская. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. – 268 с.
16. (16) Современные представления о нефтяных дисперсных системах [Электронный ресурс] // Режим доступа:  
[http://tpu.ru/f/1800/Lekcii\\_Dispersn\\_systems.pdf](http://tpu.ru/f/1800/Lekcii_Dispersn_systems.pdf).
17. (17) Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы /З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев . – М.: «Химия», 1990. – 224 с.

18. (18) Унгер Ф.Г. Наносистемы, дисперсные системы, квантовая механика, спиновая химия / Ф.Г. Унгер [и др.]. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. – 264 с.
19. (19) Урьев Н.Б. Структурированные дисперсные системы [Электронный ресурс] / Н.Б. Урьев // Русский переплет. – Режим доступа: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/566.html>.
20. (20) Шуткова С.А. Исследование надмолекулярной структуры наночастиц нефтяных асфальтенов / С. А. Шуткова [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т.19, № 4. – С.220-226.
21. (21) Edo S. Boek. Multi-scale simulation of asphaltene aggregation and deposition in capillary flow / Edo S. Boek, Thomas F. Headen, Johan T. Padding // J. The Royal Society of Chemistry. – 2010. - № 144. – P. 271-284.
22. (22) Tukhvatullina A.Z. Supramolecular Structures of Oil Systems as the Key to Regulation of Oil Behavior / A.Z. Tukhvatullina [et.al.] // Petroleum & Environmental Biotechnology. – 2013. – V.4, Iss.4. – P.1-8.