

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
проблем нефти и газа Российской академии наук (ИПНГ РАН)**

На правах рукописи

Курьяков Владимир Николаевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДАХ МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОГО И
ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника»

Научный руководитель:
к.т.н. Юдин Игорь Кронидович

Москва – 2016

Содержание

Введение.....	4
Актуальность темы исследования.....	4
Цели и задачи работы.....	6
Научная новизна работы	7
Научная новизна работы состоит в том, что:.....	7
Научная и практическая ценность работы	8
Методология и методы исследования	9
Положения, выносимые на защиту	10
Апробация работы	10
Публикации	12
Личный вклад автора.....	12
Структура и объем работы.....	12
Обзор литературы и постановка задачи	15
Фазовые переходы в многокомпонентных флюидах.....	15
Многокомпонентные смеси углеводородов.....	17
Асфальтены	20
 Глава 1. Экспериментальная часть	25
1.1 Экспериментальные подходы к исследованию выбранных объектов	25
Многокомпонентные смеси углеводородов	25
Отработка методики измерений статического и динамического рассеяния света вблизи фазовых переходов различной природы	28
а) Фазовые переходы жидкость-пар	28
б) Фазовые переходы расслоения жидкость-жидкость в присутствии броуновских частиц	31
в) Структурные переходы в мицеллярных растворах	34
Экспериментальные методы исследования асфальтенов	35
1.2 Описание экспериментальной установки для исследования статического и динамического рассеяния света.....	39
1.3 Интерпретация измерений статического рассеяния света в многокомпонентных флюидах	48
Общие положения термодинамической теории.....	48
Термодинамика критических явлений в многокомпонентных флюидах ..	50
1.4 Процедура приготовления образцов тройной смеси и измерений интенсивности рассеянного света	57
1.5 Основные принципы фотонной корреляционной спектроскопии	61
1.6 Приготовление образцов растворов и протокол мониторинга агрегации асфальтенов	67

Глава 2. Исследование рассеяния света в окрестности критической точки жидкость-пар многокомпонентных углеводородных смесей	72
2.1 Сравнение теории и эксперимента	74
2.2 Определение критических параметров многокомпонентных смесей	82
Глава 3. Исследование устойчивости и кинетики агрегации тяжелых фракций в модельных системах и природных нефтях	84
3.1 Образцы без добавления смол ($k=0$)	84
3.2 Влияние смол на агрегацию асфальтенов	88
3.3 Фрактальная размерность асфальтеновых агрегатов	91
3.4 Метод определения порога устойчивости	92
3.5 Влияние ультразвукового диспергирования на агрегацию асфальтенов	94
Первичная агрегация (с добавлением гептана)	96
Вторичная агрегация (после ультразвукового диспергирования)	98
Вторичная агрегация с добавлением смол	102
3.6 Исследование стабильности природных нефтей методом ДРС	104
Экспериментальное оборудование и приготовление образцов	104
Физико-химические свойства нефтей и устойчивость к выпадению тяжелых фракций при добавлении осадителя	106
Заключение и выводы	112
Многокомпонентные углеводородные смеси	112
Асфальтены	112
Список литературы	117

Введение

Актуальность темы исследования

Создание флуктуационной теории фазовых переходов второго рода и критических явлений явилось одним из главных достижений физики конденсированного состояния XX века. Особый интерес для фундаментальной науки и практики представляют фазовые переходы в сложных флюидах таких, как многокомпонентные смеси, растворы полимеров, растворы поверхностно активных веществ, эмульсии и нефтяные системы. Подобные объекты, относящиеся к так называемой «мягкой материи» (*«Soft Matter»*), имеют характерный мезоскопический масштаб длины (промежуточный между молекулярными и макро масштабами), связанный с надмолекулярными структурами или самоорганизацией на этом масштабе.

В нефтегазовой отрасли в настоящее время проявляется особый интерес к технологиям, связанным с разработкой глубокозалегающих углеводородных залежей, некоторые из которых находятся в околоскритическом состоянии. В связи с этим, задача изучения физических свойств углеводородных смесей в окрестности критической точки является актуальной для решения прикладных задач.

Фазовые превращения систем природных углеводородов в значительной степени определяют физические явления, присущие процессам разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа. Знание закономерностей фазовых превращений и умение их прогнозировать позволяют развивать методы повышения нефте- и конденсатоотдачи пластов, проектировать эффективные технологические схемы промысловой обработки, заводской переработки и транспортировки добываемого сырья. В связи с ростом добычи тяжелых нефтей с каждым годом возрастает интерес к исследованию асфальтенов. Асфальтены обладают интересными свойствами,

которые присущи и другим аналогичным полиароматическим соединениям, включая графены, фуллерены, порфирины и другие наноструктурные материалы. Небольшое изменение состава или внешних условий нефтяных систем может приводить к резким изменениям их свойств. Такие изменения всегда обусловлены различными фазовыми переходами. Одним из таких фазовых переходов является потеря устойчивости нефти по отношению к выпадению тяжелых фракций, состоящих, главным образом, из смол, асфальтенов и парафинов, что приводит к образованию тех или иных пространственных надмолекулярных структур. Образование асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО) значительно осложняют технологические процессы добычи и переработки углеводородного сырья. При этом свойства асфальтенов могут сильно варьироваться в зависимости от происхождения. Поэтому актуальной является задача разработки единой модели агрегации асфальтенов.

Отложение высокомолекулярных асфальто-смолисто-парафиновых веществ в призабойной зоне пласта, нефтепромысловом оборудовании, системах сбора и транспорта нефти является одним из наиболее серьезных осложнений, сопутствующих процессу нефтедобычи. Отложение этих веществ приводит к снижению дебита скважин, повышенному износу оборудования дополнительным энергетическим и материальным затратам. Эффективная работа с отложениями парафина и асфальто-смолистых веществ остается той проблемой, которую нефтяникам приходится решать повседневно во многих нефтедобывающих районах. Остаются актуальными исследования, связанные с измерением предела устойчивости и кинетики агрегации асфальтенов в модельных и природных углеводородных системах, изучение влияния смол на предел устойчивости и кинетику агрегации асфальтенов, изучение механизмов воздействия ультразвука и температуры на предел устойчивости и кинетику агрегации асфальтенов. Также актуальной для повышения рентабельности добычи нефти является задача

утилизации нефтяных остатков, которые в значительной степени состоят из смолисто-асфальтеновых веществ.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является проведение исследований фазовых превращений в многокомпонентных углеводородных смесях и углеводородных растворах асфальтенов методом динамического и статического рассеяния света: экспериментальное исследование трехкомпонентной углеводородной смеси метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно, в окрестности критической точки жидкость-пар для проверки основных выводов существующих в настоящее время представлений о свойствах смесей в окрестности их критических точек, и экспериментальное исследование влияния смол и ультразвукового диспергирования на кинетику агрегации асфальтенов в природных нефтях и модельных углеводородных системах. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Разработана оптическая ячейка высокого давления, позволяющая исследовать методом динамического и статического рассеяния света углеводородные смеси в термодинамических условиях, близких к пластовым.
2. На базе коммерческого прибора *Photocor Complex* разработана и опробована экспериментальная установка для одновременного проведения *PVT* измерений и измерений методом динамического и статического рассеяния света, которая позволяет проводить исследования многокомпонентных углеводородных смесей в широком интервале температур и давлений.
3. Приготовлена трехкомпонентная углеводородная композиция (смесь) метан-пропан-пентан с заданной мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно.
4. Проведены измерения температурных зависимостей давления, интенсивности рассеянного света, коэффициента диффузии и характерного

размера критических флуктуаций для различных плотностей исследуемой тройной углеводородной смеси.

5. Методом динамического рассеяния света измерена зависимость характерного размера асфальтовых агрегатов от времени в модельных нефтяных системах при различном содержании осадителя, нарушающего устойчивость системы, и различном содержании смол.

6. Методом динамического рассеяния света измерена зависимость характерного размера асфальтовых агрегатов от времени в модельных нефтяных системах после многократного воздействия ультразвуком.

Научная новизна работы

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Впервые методами статического и динамического рассеяния света проведено исследование тройной углеводородной смеси метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно в окрестности критической точки жидкость-пар.

2. Разработана и опробована экспериментальная установка динамического и статического рассеяния света для исследований многокомпонентных углеводородных смесей в широком диапазоне температур и давлений.

3. Для трехкомпонентной углеводородной смеси метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно в окрестности критической точки жидкость-пар с хорошей точностью измерены температурные зависимости рассеянного света и давления вдоль десяти изохор, таким образом, построена околоскритическая область фазовой диаграммы для данной смеси.

4. На примере трехкомпонентной углеводородной смеси была продемонстрирована возможность определения положения критической точки многокомпонентной углеводородной смеси.

5. На модельных нефтяных системах экспериментально установлено, что смолы существенно замедляют агрегацию асфальтенов при этом влияние смол на порог устойчивости асфальтенов не столь велико.

6. Предложен новый метод определения порога устойчивости нефтяных систем к выпадению асфальтенов, основанный на измерении скорости роста асфальтеновых агрегатов.

7. Обнаружен и исследован эффект повторной агрегации асфальтенов. Показано, что при разрушении механическим способом крупных асфальтеновых агрегатов (флоккул), выпавших ранее, раздробленные агрегаты вновь стремятся к ассоциации. Рост характерного размера асфальтенового агрегата от времени при этом аналогичен первичной агрегации, вызванной химическим способом (добавлением осадителя), так, и при вторичной агрегации, вызванной механическим разрушением асфальтеновых агрегатов.

8. Обнаружен новый эффект самостабилизации асфальтеновых агрегатов при многократной повторной агрегации. Предложено объяснение данного эффекта.

9. Найдено новое соотношение между фрактальной размерностью агрегатов и кинетикой диффузионно-лимитированной агрегации.

Научная и практическая ценность работы

Научная и практическая ценность работы состоит в следующем:

1. Для трехкомпонентной углеводородной смеси метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно определена фазовая диаграмма в окрестности критической точки жидкость-пар.

2. Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования трехкомпонентной углеводородной смеси, адекватно описываются в рамках ранее предложенного масштабного уравнения состояния.

3. Результаты проделанной работы могут быть использованы для разработки коммерческого прибора по определению критических параметров многокомпонентных смесей.

4. Экспериментально изучено влияние смол на агрегацию асфальтенов. Экспериментально показано влияние смол на такие свойства, как порог устойчивости асфальтенов в растворе (*Onset Point*) и на скорость роста асфальтеновых агрегатов.

5. Предложена новая методика определения порога устойчивости нефтяных систем, основанная на измерении скорости роста асфальтеновых агрегатов методом динамического рассеяния света.

6. Показана принципиальная возможность разработки методики определения эффективности ингибиторов выпадения АСПО методом динамического и статического рассеяния света.

7. Обнаруженные и исследованные эффекты повторной агрегации и самостабилизации асфальтенов при ультразвуковом диспергировании могут помочь в научном обосновании использования ультразвукового воздействия на различных этапах нефтедобычи.

Методология и методы исследования

Все измерения статического и динамического рассеяния света были выполнены на экспериментальном оборудовании высокого технического уровня российского производства компании «Фотокор». Лаборатория фазовых переходов и критических явлений им. Е.Е. Городецкого ИПНГ РАН, в которой была выполнена данная работа, имеет долгую и плодотворную историю в применении экспериментальных методов динамического и статического рассеяния света к нефтяным системам. Исходя из этого, можно утверждать, все полученные результаты по их точности и степени их новизны не только соответствуют, но и в некоторых частях превосходят существующий в мире уровень аналогичных исследований. Следует отметить, что измерение размеров субмикронных частиц в нефтяных

системах методом динамического рассеяния света было, в свое время, впервые предложено в этой лаборатории. При этом в мире появляются пока лишь единичные публикации на эту тему.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработана и опробована экспериментальная установка с прецизионным двухконтурным термостатом и оптической ячейкой высокого давления для одновременного проведения PVT измерений и измерений методом динамического и статического рассеяния света.
2. В окрестности критической точки жидкость-пар определена фазовая диаграмма исследованной газовой смеси.
3. Измерены температурные зависимости интенсивности рассеянного света и коэффициента диффузии в окрестности критической точки жидкость-пар, анализ этих данных позволил определить критические параметры исследованной смеси.
4. На модельных нефтяных системах экспериментально установлено, что смолы существенно замедляют агрегацию асфальтенов и повышают порог устойчивости асфальтенов к выпадению.
5. Экспериментально обнаружен эффект вторичной агрегации асфальтенов в модельных нефтяных системах толуол-асфальтены-гептан и эффект самостабилизации асфальтеновых агрегатов при многократном ультразвуковом диспергировании.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на: Международной конференции «Фундаментальные проблемы разработки нефтегазовых месторождений, добычи и транспортировки углеводородного сырья» (Москва, 2004), Международной конференции «Sixteenth Symposium on Thermophysical Properties» (Болдер, Колорадо, США, 2006), Международной

конференции “Новые идеи в науках о Земле” (Москва, 2007), Всероссийской конференции «Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности» (Москва, 2007), XVI Международной конференции по химической термодинамике в России «RCST2007» (Суздаль, 2007), XV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, МГУ, 2008, 2012), Международной научно-практической конференции молодых специалистов и ученых «Применение новых технологий в газовой отрасли: опыт и преемственность» (Москва, ВНИИГАЗ, 2008, 2010, 2011), IX Международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (Москва, ГЕОХИ, 2008), IX Молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2008), VIII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» (Москва, 2010), V International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (Киев, Украина, 2010), VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, 2010, 2014), Международной научно-практической конференции «Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений» (Казань, 2012), VIII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2012), конференции посвященной 25-летию со дня основания ИПНГ РАН (Москва, 2012), Научно-практической Интернет-конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов» (Казань, 2013), IV Международной научной Интернет-конференции «Актуальные проблемы биохимии и бионанотехнологии» (Казань, 2013), Всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием «Спектрометрические методы анализа» (Казань, 2013), Всероссийской конференции с международным участием «Нетрадиционные ресурсы углеводородов: Распространение, генезис, прогнозы, перспективы разработки» (Москва

2013), IX Научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству 2013» (Фрязино, МО, 2013), VI Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2014), III Международной конференции стран СНГ «Золь-гель 2014» (Суздаль, 2014), Международной конференция «Nineteenth Symposium on Thermophysical Properties» (Болдер, Колорадо, США, 2015), Russia-US Workshop «Phase Transitions in Fluids and Plasma» (University of Maryland, College Park, 2016).

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 38 научных работах, из них 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 9 статей в нерецензируемых журналах и сборниках трудов конференций и 24 тезиса докладов.

Личный вклад автора

Все положения, выносимые на защиту, получены лично автором или при его определяющем участии. Автором работы были подготовлены и проведены все измерения, представленные в работе. Автором работы проведена обработка и анализ полученных экспериментальных результатов. На основании результатов исследования автором сформулированы и обоснованы выводы и заключения, вошедшие в диссертацию.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 3-х глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 130 страниц, включая 44 рисунка и 6 таблицы. Библиография включает 142 наименования.

Во введении показана актуальность исследования многокомпонентных углеводородных систем и нефтяных дисперсных систем, сформулированы

задачи и цели диссертации, указаны новизна и научная значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы приводятся основные теоретические и экспериментальные работы, касающиеся исследований многокомпонентных углеводородных смесей и исследований асфальтенов.

В первой главе сделан краткий обзор экспериментальных подходов к исследованию многокомпонентных углеводородных смесей в окрестности критической точки жидкость-пар и приведены теоретические основы статического рассеяния света в многокомпонентных флюидах. Описаны экспериментальные методы, используемые для исследований асфальтенов. Приводится описание экспериментальной установки динамического и статического рассеяния света, теоретические основы динамического и статического рассеяния света. Описана процедура приготовления образцов многокомпонентных углеводородных смесей и растворов асфальтенов. Приведены результаты отработки методики измерений статического и динамического рассеяния света вблизи фазовых переходов различной природы.

Во второй главе приведены результаты экспериментальных исследований трехкомпонентной углеводородной смеси метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно методом динамического и статического рассеяния света в окрестности критической точки жидкость-пар. Представлена измеренная в широкой окрестности критической точки жидкость-пар фазовая диаграмма для исследуемой углеводородной смеси. Экспериментальные данные по рассеянию света в окрестности критической точки жидкость-пар вдоль изохор позволили получить для исследуемой смеси критическую температуру, критическое давление и критическую плотность. Из измерений динамического рассеяния света получены температурные зависимости коэффициента диффузии и характерного размера критических флуктуаций

вдоль различных изохор исследуемой трехкомпонентной углеводородной смеси.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований нефтяных дисперсных систем методом динамического и статического рассеяния света. Представлены результаты исследований устойчивости нефтяных модельных систем и реальных нефтей к выпадению тяжелых фракций. На модельных системах (толуол-асфальтены-гептан) методом динамического рассеяния света измерена кинетика агрегации асфальтенов, предложен новый способ определения порога устойчивости асфальтенов по скорости агрегации, измеренной методом динамического рассеяния света. Показано, что добавление смол существенно замедляет рост асфальтеновых агрегатов и повышает порог устойчивости асфальтенов в толуоле к выпадению. Приведены результаты исследований влияния ультразвукового диспергирования на асфальтеновые агрегаты. Методом динамического и статического рассеяния света исследован эффект повторной агрегации асфальтенов. Для некоторых образцов асфальтенов обнаружен эффект самостабилизации асфальтеновых агрегатов при многократном ультразвуковом диспергировании. Эффект стабилизации асфальтеновых агрегатов при многократном ультразвуковом диспергировании удалось воспроизвести на образце асфальтенов, на котором самостабилизация не наблюдалась, путем добавления смол в раствор асфальтенов и последующим диспергированием.

В этой же главе приведены результаты исследований стабильности природных нефтей к выпадению асфальтенов методом динамического и статического рассеяния света. Приведены обнаруженные корреляции устойчивости с некоторыми физико-химическими свойствами исследованных природных нефтей.

В заключении работы сделан общий анализ всех полученных в работе результатов и перечислены основные выводы.

Обзор литературы и постановка задачи

Фазовые переходы в многокомпонентных флюидах

Фазовым переходом или фазовым превращением называют переход вещества из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий. Под изменением внешних условий могут рассматриваться изменения температуры, давления или концентрации одной или нескольких компонент рассматриваемой системы. Фазовый переход происходит, когда система пересекает границу, разделяющую области двух фаз на фазовой диаграмме и, поскольку разные термодинамические фазы могут описываться различными уравнениями состояния, всегда можно найти физическую величину, которая будет скачкообразно меняться при фазовом переходе. Выделяют два типа фазовых переходов – фазовые переходы первого и второго рода [1]. При фазовом переходе первого рода происходит скачкообразное изменение таких параметров системы, как удельный объем, внутренняя энергия или концентрация компонентов (первых производных соответствующего термодинамического потенциала). Такой фазовый переход обычно сопровождается выделением или поглощением энергии, которая называется теплотой фазового перехода. Примерами таких переходов являются процессы плавления, кристаллизации, испарения, конденсации и некоторые другие. При фазовом переходе второго рода скачкообразно меняются, или испытывают сингулярности вторые производные термодинамического потенциала, такие как производные плотности и внутренней энергии по температуре и давлению, т.е. скачек или сингулярность испытывает теплоёмкость, коэффициент теплового расширения и другие «восприимчивости». Примерами фазовых переходов второго рода являются, например, переходы парамагнетик-ферромагнетик, переход металлов в сверхпроводящее состояние, переход жидкого гелия в

сверхтекучее состояние и прохождение системы через критическую точку флюидов от гомогенного (сверхкритического) состояния в гетерогенное (двухфазное состояние) [1, 2]. В настоящее время термин «критическая точка» часто применяется к любому фазовому переходу второго рода.

Критическая точка соответствует особому состоянию вещества, в котором различия в свойствах сосуществующих фаз исчезает. Аномалии физических свойств вблизи критической точки определяются флуктуациями параметра порядка [1, 2]. Природа параметра порядка зависит от физического характера системы. Для однокомпонентных флюидов вблизи критической точки жидкость-пар параметром порядка является отклонение плотности вещества от его критического значения. Для околокритических многокомпонентных флюидов параметром порядка является комбинация общей плотности и концентрации компонентов. Рост флуктуаций параметра порядка характеризуется ростом их корреляционной длины и временем релаксации параметра порядка. Взаимодействие флуктуаций меняет характер критических аномалий и сдвигает положение критических точек. Создание флуктуационной теории фазовых переходов второго рода и критических явлений явилось одним из главных достижений физики конденсированного состояния XX века [2-5].

Особый интерес для фундаментальной науки и практики представляют фазовые переходы в сложных флюидах таких, как многокомпонентные смеси, растворы полимеров, поверхностно активных вещества, эмульсий и нефтяные системы. Подобные объекты, относящиеся к так называемой «мягкой материи» («*Soft Matter*»), имеют характерный мезоскопический масштаб длины (промежуточный между молекулярными и макро масштабами), связанный с надмолекулярными структурами или самоорганизацией на этом масштабе.

В данной работе приведены результаты исследований фазовых превращений в многокомпонентных углеводородных смесях и углеводородных растворах асфальтенов. Термин «асфальтены» был введен

французским химиком Жаном Батистом Буссенго в XIX веке [6]. Он назвал асфальтенами остаток от перегонки битума, не растворимый в спирте, но растворимый в скипидаре. В настоящее время определение асфальтенов по-прежнему основывается на свойстве асфальтенов растворяться в ароматических растворителях и не растворяться в жидких предельных углеводородах. Асфальтены определяют, как фракцию нефти, которая нерастворима в н-алканах, таких как н-пентан или н-гептан, но растворима в толуоле. Эти свойства асфальтенов используют для выделения их из нефтей [7-9]. Асфальтены являются наиболее высокомолекулярной фракцией нефти. Асфальтены также растворимы в бензоле, CS_2 , CHCl_3 , CCl_4 и не растворимы в парафиновых углеводородах, этиловом спирте, эфире, ацетоне. В нефтях содержание асфальтенов может существенно различаться, содержание асфальтенов в некоторых нефтях достигает до 20%. Элементный состав асфальтенов (%): C (80—86), H (7—9), O (2—10), S (0,5—9), N (до 2), в небольших количествах присутствуют V и Ni (суммарное содержание 0,01—0,2%), Fe, Ca, Mg, Cu и другие металлы, входящие в состав металлокомплексных соединений, например, металлопорфиринов. В состав молекул асфальтенов входят фрагменты гетероциклических, алициклических, конденсированных углеводородов, состоящие из 5—8 циклов. Крупные фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы, при больших концентрациях асфальтены склонны к ассоциации с образованием надмолекулярных структур, представляющих собой стопку плоских молекул с расстоянием между ними около 0,40 нм [8].

Многокомпонентные смеси углеводородов

В настоящее время проявляется интерес к технологиям, связанным с разработкой глубокозалегающих углеводородных залежей, многие из которых находятся в околокритическом состоянии. В связи с этим,

становится актуальной задача изучения физических свойств углеводородных смесей в окрестности критической точки.

Фазовые превращения систем природных углеводородов в значительной степени определяют физические явления, присущие процессам разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа. Знание закономерностей фазовых превращений и умение их прогнозировать позволяют развивать методы повышения нефте- и конденсатоотдачи пластов, проектировать эффективные технологические схемы промысловой обработки, заводской переработки и транспортировки добываемого сырья.

Известен целый ряд, так называемых, переходных месторождений, (Прибрежное: $P_{\text{пласт}}=560$ атм, $H_{\text{скв}}=3000$ м, Казанское, Югид-Соплесское: $P_{\text{пласт}}=450$ атм $H_{\text{скв}}=4200$ м и др.) [10-12], в которых углеводородный флюид находится в околкритическом состоянии. Параметры месторождения Югид-Соплесского представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Физические свойства и компонентный состав Югид-Соплесского месторождения [10].

Югид-Соплесское месторождение	Глубина 4298-4225 м нефть	Глубина 4064-4026 м газовый конденсат
Физические свойства		
P, МПа	44,62	42,81
T, К	362	357
Плотность, г/см ³	0,7973	0,7751
Мол. масса, г/моль	167	149
Состав, моль%		
C ₁	60,69	60,70
C ₂	10,34	12,5
C ₃	5,37	6,45
iC ₄	1,07	1,06
nC ₄	2,68	2,55
C ₅₊	18,49	15,14
N ₂	0,84	1,02
CO ₂	0,52	0,58

Схематически фазовая диаграмма типичного природного углеводородного флюида при фиксированном составе фаз представлена на Рисунке 2.

Необходимо заметить, что пограничная кривая («*dew-bubble curve*»), представленная на Рисунке 2, не является кривой сосуществования двух равновесных фаз. Состав сосуществующих в термодинамическом равновесии фаз бинарных и многокомпонентных смесей в общем случае различается.

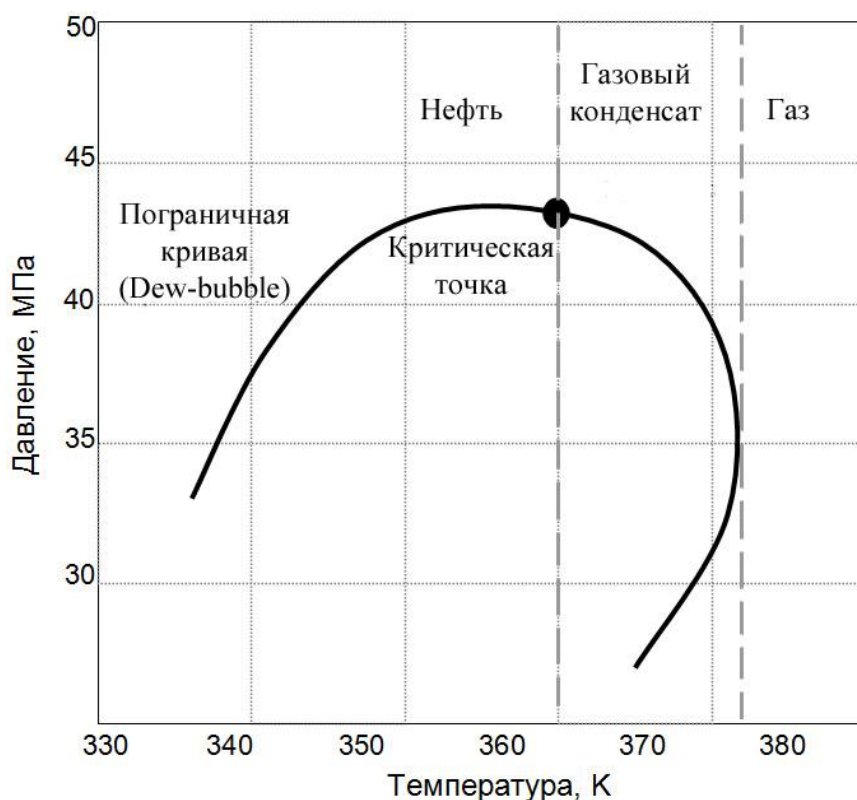


Рисунок 2. Схематическое изображение фазовой диаграммы типичного природного углеводородного многокомпонентного флюида при фиксированном составе фаз.

В естественных условиях залегания углеводородные флюиды часто находятся в области гомогенного состояния выше критической точки. При разработке углеводородных залежей вследствие понижения давления и температуры система переходит в двухфазное состояние. В зависимости от положения критической точки на пограничной кривой технология разработки месторождения различается. Если температура залегания ниже

критической, месторождение рассматривается, как «нефтяное». В противном случае месторождение – «нефтегазовое». Для такого месторождения при понижении давления характерно явление ретроградной («обратной») конденсации [13].

Для таких месторождений непростой задачей является определение фазового и химического состава. Решение указанной задачи требует создания новых теоретических подходов и экспериментальных методик, основанных на фундаментальном понимании свойств околокритических флюидов. Научный интерес представляют такие задачи, как измерение аномалий различных физических величин в окрестности критической точки жидкость-пар многокомпонентных смесей, исследование фазового поведения многокомпонентных смесей, определение критических параметров многокомпонентных смесей и форма пограничной кривой.

Асфальтены

В связи с ростом добычи тяжелых нефтей с каждым годом возрастает интерес к исследованию асфальтенов. Асфальтены обладают очень интересными свойствами, которые свойственны также другим аналогичным полиароматическим соединениям, включая графены, фуллерены и другие наноструктурные материалы. Небольшое изменение состава или внешних условий нефтяных систем может приводить к резким изменением их свойств. Такие изменения всегда обусловлены различными фазовыми переходами. Одним из таких фазовых переходов является потеря устойчивости нефти по отношению к выпадению тяжелых фракций, состоящих, главным образом, из смол, асфальтенов и парафинов, что приводит к образованию тех или иных пространственных надмолекулярных структур. Надмолекулярные структуры могут испытывать последовательность фазовых переходов, которые могут сопровождаться значительным изменением свойств нефти [8, 14].

Исследования условий устойчивости и агрегации асфальтенов имеют важные прикладные выходы. Образование асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО) значительно осложняют технологические процессы добычи и переработки углеводородного сырья. При этом свойства асфальтенов могут сильно варьироваться в зависимости от происхождения. Поэтому актуальной является задача разработки единой модели агрегации асфальтенов.

Одним из наиболее серьезных осложнений, сопутствующих процессу нефтедобычи, является отложение высокомолекулярных асфальто-смоло-парафиновых веществ в призабойной зоне пласта, нефтепромысловом оборудовании, системах сбора и транспорта нефти. Отложение этих веществ приводит к снижению дебита скважин, повышенному износу оборудования дополнительным энергетическим и материальным затратам [15, 16]. Эффективная работа с отложениями парафина и асфальто-смолистых веществ остается той проблемой, которую нефтяникам приходится решать повседневно во многих нефтедобывающих районах. Острота её существенно зависит, прежде всего, от состава нефти, её высокомолекулярной части и термодинамических условий. Остаются актуальными исследования, связанные с измерением предела устойчивости и кинетики агрегации асфальтенов в модельных и природных углеводородных системах, изучение влияния смол на предел устойчивости и кинетику агрегации асфальтенов, изучение механизмов воздействия ультразвука и температуры на предел устойчивости и кинетику агрегации асфальтенов. Также актуальной для повышения рентабельности добычи нефтей является задача утилизации нефтяных остатков, которые в значительной степени состоят из смолисто-асфальтеновых веществ [17].

Моделирование реальных нефтей является сложной задачей не только из-за исключительного разнообразия состава, но и из-за резких изменений их свойств при относительно малых вариациях состава или внешних условий. Такие резкие изменения в системе, как правило, вызваны фазовыми

переходами. Важным примером таких существенных изменений является потеря устойчивости сырой нефти, которая сопровождается осаждением тяжелых фракций, содержащих асфальтены, смолы, и парафины [18]. Асфальтены являются самой тяжелой и самой полярной фракцией сырой нефти, с ярко выраженными поверхностно-активными свойствами. Молекулярный вес асфальтенов, в зависимости от их происхождения, как правило, составляет от 400 до 1000 дальтон [19]. Не смотря на то, что средняя молекулярная масса смол ниже, чем асфальтенов [20], это не является существенным фактором, определяющим разницу в поведении асфальтенов и смол. Основное отличие связано с более низкой полярностью молекул смол. Дипольный момент молекул асфальтенов лежит в диапазоне от 3,3 до 6,9 D, в то время как дипольный момент для смол в диапазоне от 2,4 до 3,2 D [21]. В результате асфальтены, как правило, определяется как растворимые в ароматических и нерастворимые в насыщенных углеводородах, в то время как смолы, не растворимы в жидком пропане, но растворимы в пентане и в n-алканах с большим молекулярным весом [22].

Некоторые нефти, особенно если они близки к нестабильности, можно рассматривать как коллоидные растворы наноразмерных асфальтеновых частиц в низкомолекулярной углеводородной среде [23]. Стабильность коллоидов определяется взаимодействием коллоидных частиц между собой и взаимодействием частиц с растворителем. Устойчивость системы определяется, в основном, составом сольватной оболочки, окружающей асфальтеновые наноконплексы. При изменении компонентного состава дисперсионной среды или под воздействием других внешних факторов, например температуры или давления, меняется состав сольватной оболочки. В ароматическом растворителе частицы асфальтенов предпочитают сближаться с молекулами растворителя. Таким образом, эффективное отталкивание между частицами асфальтенов вызвано локальным осмотическим давлением, происходящим от увеличения локальной концентрации частиц. При избытке насыщенных углеводородов в растворе

отталкивание между асфальтовыми комплексами уступает место притяжению [24]. Это может привести к потере устойчивости системы и формированию жидкого или твердого остатка, что, в свою очередь, может приводить к изменению средних размеров агрегатов, а в более сложных случаях – к образованию в системе тех или иных пространственных надмолекулярных структур. Возникновение таких структур всегда сопровождается значительным изменением свойств нефти.

По аналогии с поверхностно активными веществами, для которых существует критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), для асфальтенов используется термин критической концентрации наноагрегирования (ККНА) [15, 23, 25-27]. Ряд работ, посвященный исследованию ККНА для различных асфальтенов, показал, что величина ККНА для разных асфальтенов лежит в пределах от 50 до 200 мг/л. При превышении ККНА формируются стабильные асфальтеновые агрегаты размерами 2-10 нм. При дальнейшем увеличении концентрации асфальтенов в растворе из наноагрегатов формируются флоккулы размером 100 нм [15, 28].

На данный момент, не смотря на принципиальную возможность метода динамического рассеяния света (ДРС) измерять размеры частиц от 0,5-1 нм до нескольких микрометров, нет опубликованных работ, в которых ККНА асфальтенов определялась бы методом ДРС. Возможно, это связано с недостаточной чувствительностью существующей экспериментальной техники ДРС для фиксации наноагрегатов асфальтенов вследствие их низкой концентрации или низкого контраста наноагрегатов на фоне жидкости, в которой они находятся.

Одна из проблем работы с асфальтенами в том, что приходится иметь дело с плохо определенной группой веществ, объединенных лишь общей чертой - низкой растворимостью в определенном классе растворителей [29, 30]. Такая неопределенность в определении асфальтенов приводит к неоднозначности в методе определения границ устойчивости систем,

содержащих асфальтены. Кроме того, кинетика вблизи неустойчивости, как правило, очень медленная. В зависимости от метода обнаружения появление новой фазы вблизи границы устойчивости может быть незаметным спустя часы и даже дни после приготовления образца из-за малого количества образовавшейся новой фазы и медленной кинетики. Авторы работы [31] наблюдали данный эффект. В этом отношении, важно различать границы растворимости (фазовый переход первого рода между равновесными фазами) и границы устойчивости (абсолютный предел устойчивости однородной фазы, известный как спинодаль). Таким образом, определение границ устойчивости и растворимости имеет смысл только с указанием методов обнаружения и протокола измерений.

С практической точки зрения наиболее важной задачей является диагностика начальных стадий агрегации асфальто-смолисто-парафиновых фракций нефти и разработка эффективных методов ингибирования этого процесса. Можно предположить, что экспериментальный подход, объединяющий традиционные физические и химические методы исследования, не только позволит существенно продвинуться в понимании основных закономерностей процесса, но и позволит создать научно-обоснованную методику управления этим процессом. Эта актуальная для практики фундаментальная задача до сих пор не решена.

Одной из целей данной работы является экспериментальное исследование влияния смол на границы устойчивости нефтяных систем и на кинетику агрегации асфальтеновых комплексов. Хотя взаимодействия между смолами и асфальтенами были рассмотрены в ряде недавних исследованиях [32-34], четкое понимание этих эффектов до сих пор отсутствует. В частности, актуальным является непротиворечивое и научно обоснованное определение порога агрегации асфальтенов.

Глава 1. Экспериментальная часть

1.1 Экспериментальные подходы к исследованию выбранных объектов

Многокомпонентные смеси углеводородов

Построение физической теории многокомпонентных растворов в окрестности их критических точек требует, прежде всего, надежных экспериментальных методов определения критических параметров смесей. В однокомпонентных системах традиционно используются три таких метода:

- измерение скачка производной от давления (P) по температуре (T) при фиксированном объеме (V);
- измерение аномалии изохорной теплоемкости;
- измерение интенсивности светорассеяния.

В отличие от однокомпонентных систем, в смесях производная $(\partial P / \partial T)_V$ при постоянном составе может не иметь ярко выраженной особенности в критической точке, в связи с чем, этот метод не может быть использован для аккуратного определения критических параметров смеси. С другой стороны, изохорная теплоемкость при постоянном составе в общем случае не обращается в бесконечность в критической точке смеси флюидов [4]. Несмотря на то, что теоретически возможен термодинамический путь, на котором аномалии теплоемкости в смесях и в однокомпонентных системах совпадают («изоморфный путь»), реализовать такой термодинамический путь в реальном эксперименте весьма трудно, а зачастую и невозможно [4]. Соответственно, для определения критических параметров смесей калориметрическими методами, основанными на занулении скачков

изохорной теплоемкости и производной $(\partial P / \partial T)_{\rho, x}$, необходимы весьма трудные и прецизионные измерения. Альтернативным методом определения критических параметров многокомпонентных растворов является метод светорассеяния. При этом существующая экспериментальная техника рассеяния света позволяет не только определять критические параметры смесей, но и с высокой степенью точности измерять интенсивность и спектральный состав рассеянного света и, тем самым, проверить основные выводы существующих в настоящее время представлений о свойствах смесей в окрестности их критических точек.

Критическая опалесценция – наиболее яркое явление, имеющее резко выраженный аномальный характер, как в однокомпонентных жидкостях, так и в многокомпонентных растворах. В связи с этим значительный интерес представляет как развитие экспериментальной техники, для измерения светорассеяния, так и теории, необходимой для интерпретации соответствующих результатов.

Исследованиям физических свойств жидкостей в окрестности критических точек, в том числе методами статического и динамического рассеяния света, посвящено значительное число как теоретических, так и экспериментальных работ [4, 88-97, 35-37]. В данном исследовании остаются в стороне многочисленные работы, посвященные исследованию критических явлений в однокомпонентных и бинарных системах. Что же касается работ, посвященных изучению свойств многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость-пар, то известна единственная группа, которая занимается исследованиями трехкомпонентных смесей, по мере приближения к критическим точкам вдоль кривых сосуществования жидкой и паровой фаз [38, 39]. Однако этот весьма специфический термодинамический путь значительно ограничивает возможности использования полученных данных для полного восстановления термодинамических свойств смесей. По всей видимости, именно с этим связано отсутствие общего термодинамического анализа в работах

упомянутой группы исследователей. В частности, без такого анализа весьма затруднительно решение такой задачи как корректное определение критических параметров смеси, без которой невозможно однозначное определение критических аномалий различных физических величин. Кроме этого задача определения критических параметров многокомпонентных смесей является исключительно важной и в другом, технологическом смысле. Без решения этой задачи невозможно надежно смоделировать поведение глубоко залегающих газоконденсатных месторождений, представляющих собой, как правило, смеси углеводородов в околкритическом состоянии. Эта задача не может быть решена без экспериментального измерения свойств смесей на некритических изохорах и построения соответствующих теоретических формул, описывающих поведение смеси на указанных термодинамических путях.

Теория рассеяния света в смесях была детально разработана для однокомпонентных жидкостей и бинарных растворов. Например, теоретическое описание спектра рассеянного света содержится в работе [40]. Для нахождения спектра авторы использовали подход, основанный на линеаризованных гидродинамических уравнениях, предложенный еще Ландау и Плачеком [41]. Были получены две моды, отвечающие за релаксацию системы к равновесию. Причем одна из них обусловлена диффузией, а вторая – теплопроводностью. Насколько известно, аналогичная теория для тройных смесей в окрестности критической точки жидкость-пар до сих пор не была разработана. Действуя в рамках гидродинамического подхода, можно ожидать получить три релаксационных моды, две из которых должны быть связаны с двумя коэффициентами диффузии компонент, а третья мода, как и в случае бинарных смесей, с теплопроводностью смеси.

Экспериментальная часть данной работы связана с измерением физических свойств растворов в окрестности их критических точек методами статического и динамического рассеяния света. С целью изучения

критических явлений в многокомпонентных смесях изготовлена оптическая ячейка высокого давления и проведены пробные измерения интенсивности статического и динамического рассеяния в окрестности критической точки двуокиси углерода, показавшие высокую работоспособность и надежность оптической установки.

Отработка методики измерений статического и динамического рассеяния света вблизи фазовых переходов различной природы

а) Фазовые переходы жидкость-пар

Для отработки методики измерений в окологкритической области были проведены тестовые измерения двуокиси углерода в окрестности критической точки. На Рисунке 3 представлены результаты измерения зависимости давления от температуры для нескольких плотностей, включая критическую. Положение критической точки, отмеченной на этом графике, было определено с использованием табличных данных. Важно отметить, что критическая точка на этом графике, не связана ни с какими особенностями измеренных изохор, т.е. P - T измерения не позволяют однозначно определить критические параметры данного газа.

На Рисунке 4 приведены результаты измерения интенсивности рассеяния света. Эти измерения проводились параллельно с измерениями изохор. Интенсивность рассеяния измерялась под углом 90° . Из представленных результатов видно, что интенсивность рассеяния в критической области растет. При этом максимальное значение рассеяния наблюдается для плотности газа наиболее близкой к критической.

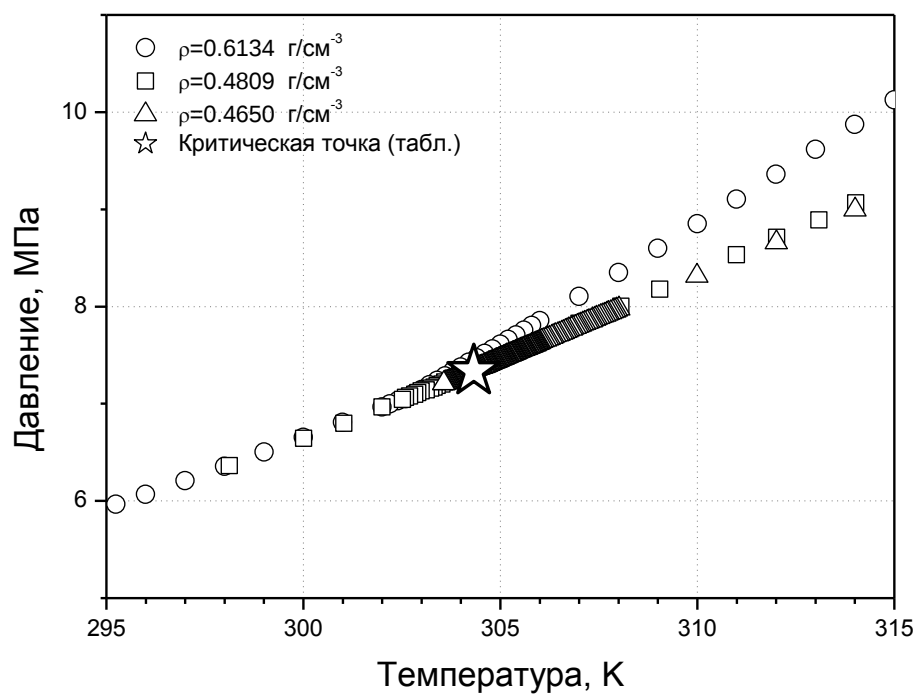


Рисунок 3. Тестовые измерения изохор для двуокиси углерода.

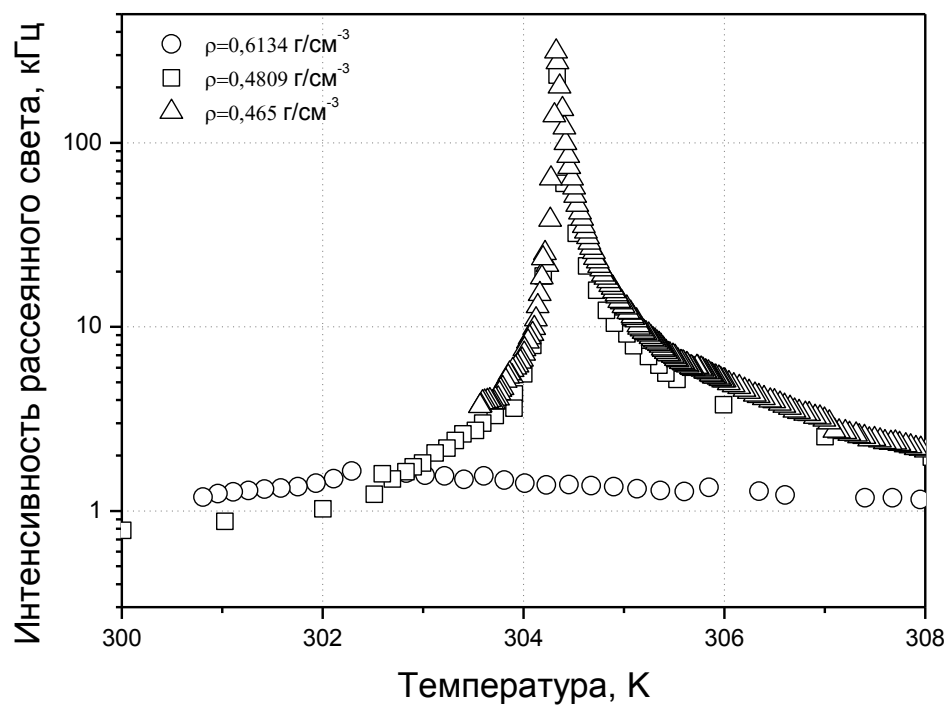


Рисунок 4. Тестовые измерения интенсивности рассеянного света вблизи критической области для двуокиси углерода.

При приближении к критической точке интенсивность рассеяния асимптотически возрастает. Абсолютная величина пика интенсивности увеличивается при приближении плотности газа к критической. Критическая плотность $\rho=0,465$ г/см³.

На основании результатов измерения рассеяния света критическая точка легко определяется: $T_c=304,327$ К, $\rho_c=0,4650$ г/см³, $P_c=7,353$ МПа. Небольшое отличие (порядка 0,1% по температуре и 1% по плотности) полученных величин от табличных значений может быть обусловлено примесями в используемых нами образцах двуокиси углерода.

На Рисунке 5 приведена, полученная в ходе тестовых измерений, температурная зависимость времени релаксации в окрестности критической точки двуокиси углерода. При приближении к критической точке характерное время релаксации флуктуаций интенсивности возрастает.

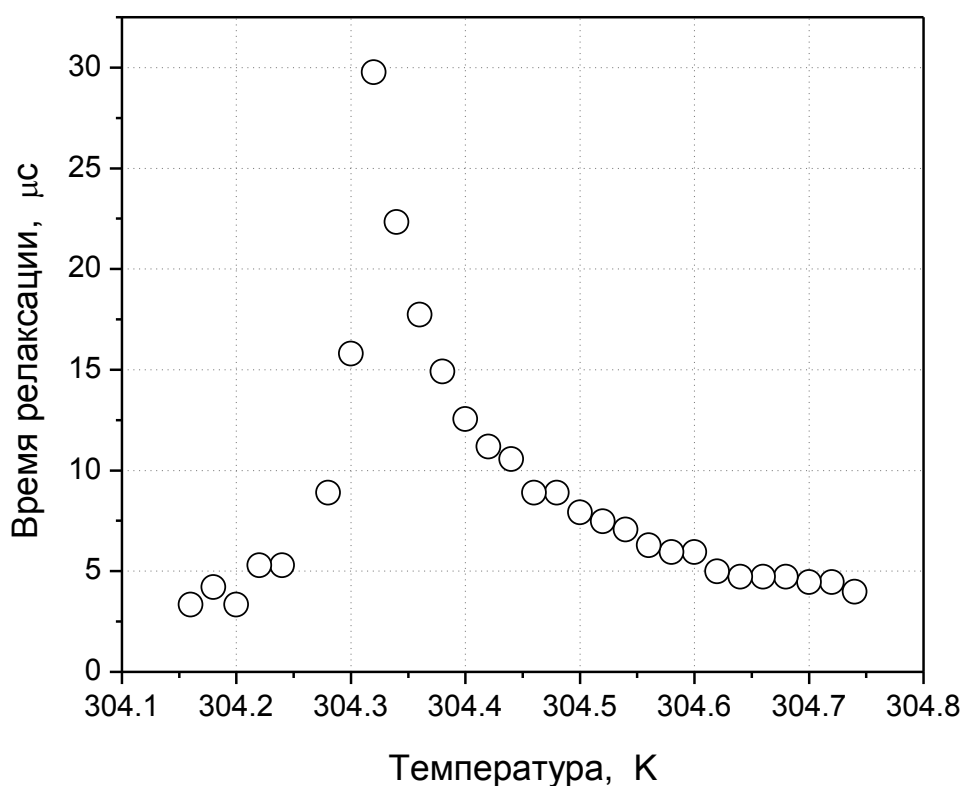


Рисунок 5. Релаксация флуктуаций интенсивности рассеянного света в CO₂.

Результаты тестовых измерений подтверждают эффективность и приемлемую точность определения критических параметров с использованием прямых измерений интенсивности рассеяния света.

б) Фазовые переходы расслоения жидкость-жидкость в присутствии броуновских частиц

В общем случае рассеяние света в многокомпонентных флюидах вызвано оптическими неоднородностями различной природы. В частности, интерес представляют случаи разделения вкладов от рассеяния на броуновских частицах и от флуктуаций плотности/концентрации. Возможность одновременного измерения размеров двух типов оптических неоднородностей в одном образце зависит от вклада в рассеяние от каждого типа рассеивателей. На примере бинарного раствора 2,6-лутидин (2,6-*Dimethylpyridin*, C_7H_9N) -вода с добавлением небольшого количества гидрофобной примеси (циклогексана) [42] было показано, как при приближении по температуре к точке расслоения жидкость-жидкость интенсивность рассеяния от флуктуаций концентрации возрастает и делает измерение размера броуновских частиц (мезоскопических капелек циклогексана) практически невозможным. Вблизи критической точки рассеяние от флуктуаций концентрации существенно превышает рассеяние от броуновских частиц. При этом вдали от точки расслоения, где интенсивность рассеяния от флуктуаций концентрации сравнима с рассеянием от броуновских частиц, методом динамического рассеяния света уверенно измерялись два размера – гидродинамический радиус эмульсии циклогексана и радиус корреляции флуктуаций концентрации. На Рисунке 6 представлены температурная зависимость гидродинамического радиуса эмульсии и радиуса критических флуктуаций при приближении к

критической точке расслоения жидкость-жидкость в образце 2,6-лутидин (30% масс.) - вода с различным содержанием циклогексана.

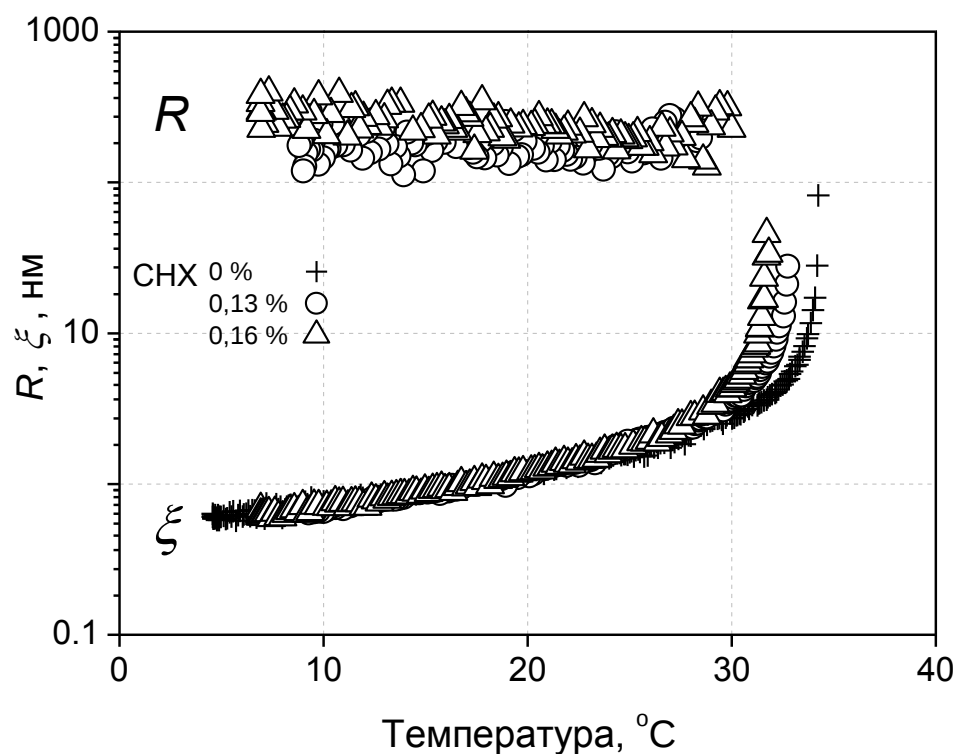


Рисунок 6. Температурная зависимость гидродинамического радиуса эмульсии и радиуса критических флуктуаций при приближении к критической точке расслоения жидкость-жидкость в образце 2,6-лутидин (30% масс.) - вода с различным содержанием циклогексана. Измерено методом ДРС, угол рассеяния 30 градусов.

Из Рисунка 6 видно, что в образцах с циклогексаном вдали от критической точки методом ДРС измеряется два характерных размера в системе (критические флуктуации - порядка нескольких нанометров и мезоскопические капельки циклогексана, размер которых порядка нескольких сотен нанометров). При приближении к критической точке размер критических флуктуаций возрастает, тем самым, приводя к увеличению вклада в рассеяние от критических флуктуаций в общую измеряемую интенсивность рассеяния. За несколько градусов от критической

точки вклад в рассеяние от критических флуктуаций становится настолько большим, что на его фоне не удастся измерить размеры мезоскопических капелек циклогексана методом ДРС.

На Рисунке 7 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость корреляционной длины критических флуктуаций концентрации от безразмерной температуры для образца 2,6-лутидин (30% масс.) – вода с различным содержанием циклогексана. Наклон пунктирной линии соответствует универсальной критической экспоненте -0,63. В интервале $(T_c - T)/T_c < 10^{-2}$ экспериментальные данные для образца без циклогексана и с 0,13% масс. циклогексана могут быть хорошо описаны степенной зависимостью $\xi = \xi_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\nu}$, где универсальный критический показатель $\nu = 0,63$, а $\xi_0 = 0,185$ нм.

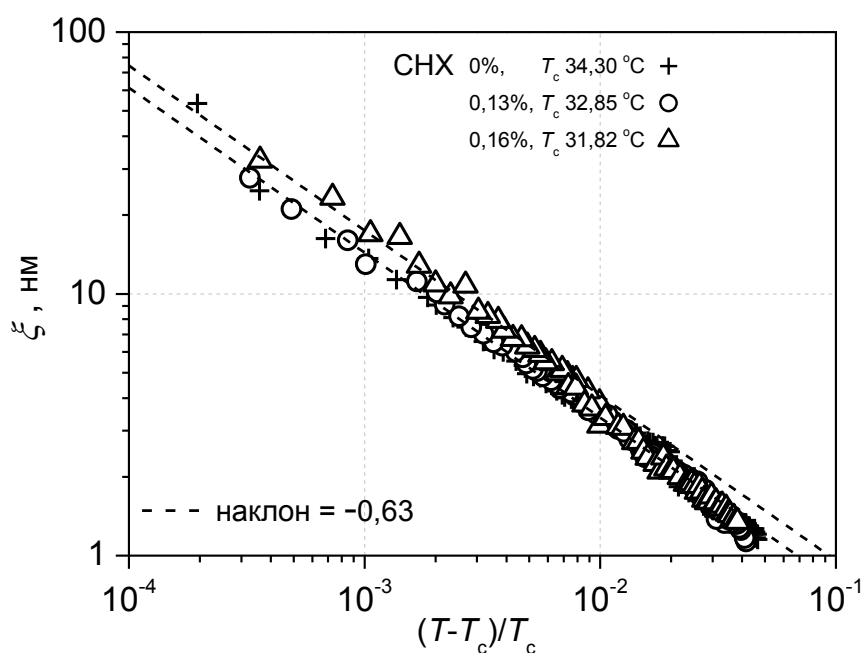


Рисунок 7. Зависимость корреляционной длины критических флуктуаций концентрации от безразмерной температуры для образца 2,6-лутидин (30% масс.) – вода с различным содержанием циклогексана.

Из Рисунка 7 видно, что зависимость радиуса корреляции критических флуктуаций от безразмерной температуры хорошо согласуется с теорией, не смотря на присутствие мезоскопических капель циклогексана.

в) Структурные переходы в мицеллярных растворах

На Рисунке 8 представлены результаты измерений температурной зависимости (при нагреве) интенсивности рассеянного света и гидродинамического радиуса везикул, измеренного методом ДРС, в образце водного раствора DODAB 7 мМоль/л [43]. Методом адиабатической калориметрии для данного образца было установлено наличие фазового перехода при температуре 52,4 °С. Хорошо видно, что фазовый переход в данном образце приводит к существенным изменениям в интенсивности рассеянного света и в измеряемом методом ДРС гидродинамическом радиусе.

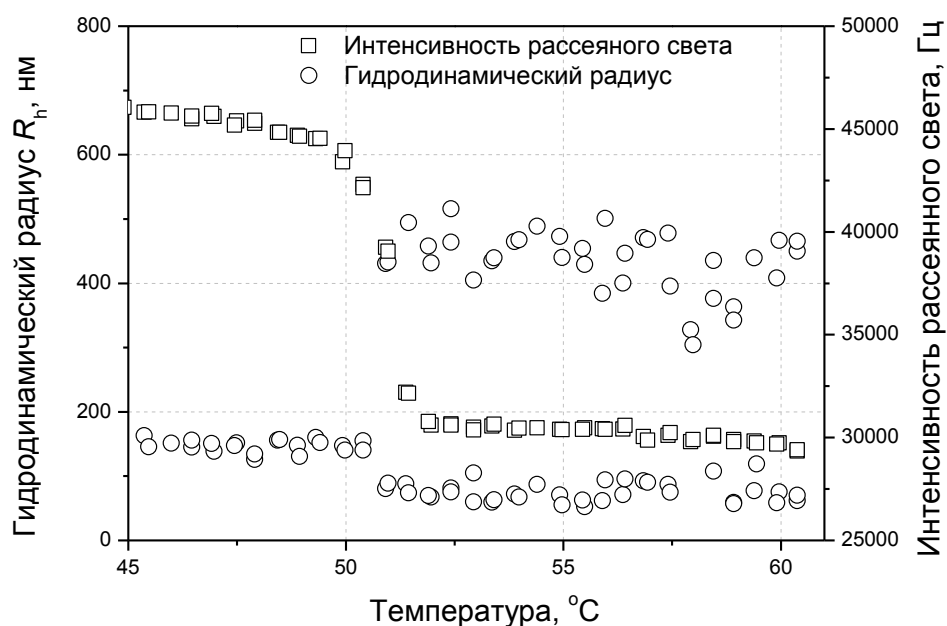


Рисунок 8. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света и гидродинамического радиуса везикул в образце водного раствора DODAB 7 мМоль/л. Измерения статического и динамического рассеяния выполнены под углом 90 градусов.

Экспериментальные методы исследования асфальтенов

Для исследования агрегации асфальтенов используют различные экспериментальные методы: центрифугирование и микроскопия [44-47], статическое и динамическое рассеяние света [48-55], малоугловое рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей [56, 57]. Большой обзор по исследованию асфальтенов сделали вторы работы [58].

Оптические методы исследования коллоидных растворов применяются для изучения микроструктуры, размеров и формы частиц, их концентрации. Особенно эффективными являются методы, основанные на рассеянии света. Рассеяние света происходит на оптических неоднородностях среды [59]. Физическими причинами возникновения таких неоднородностей могут быть флуктуации плотности, концентрации или ориентации молекул или молекулярных агрегатов [59].

Если раствор содержит большие молекулы полимеров или взвешенные субмикронные частицы, основной вклад в рассеяние будет давать рассеяние на флуктуациях концентрации этих частиц. Динамическое рассеяние света (ДРС) или фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС) – это метод, использующий явление рассеяния света, и предназначенный для измерения размеров нано- и субмикронных дисперсных частиц, которые совершают броуновское движение. Метод является бесконтактным, не вносящим возмущение в исследуемую среду. Для его применения не требуется специального приготовления образцов. Кроме того, он является абсолютным, не требующим предварительной калибровки с использованием стандартных образцов. Метод отличается высоким быстродействием и точностью. В самом общем смысле, ДРС - это метод измерения средней скорости движения дисперсных частиц путем анализа динамических флуктуации интенсивности рассеянного света, т.е. измерением спектральной плотности или временной корреляционной функции рассеянного света. Такое рассеяние света, при котором анализируются спектральные характеристики

рассеянного света, принято называть динамическим рассеянием в отличие от статического рассеяния, когда регистрируются только интегральная величина интенсивности рассеяния [60, 61]. Для малопрозрачных сред, таких как нефти и нефтяные системы, существует специальный способ измерения методом динамического рассеянного света, называемый «Back Scattering» [62]

Общепринято, что в ароматических растворителях доминируют силы пространственного отталкивания между асфальтовыми кластерами. Однако силы притяжения увеличиваются при добавлении в систему насыщенных углеводородов [63]. Это было подтверждено экспериментально [64], измерением силы взаимодействия между агрегатами асфальтонов, адсорбированных на пластине кремнезема и на сферических частицах кремнезема в растворе толуол-гептан. В чистом толуоле силы пространственного отталкивания дальнего действия и могут быть хорошо описаны масштабной теорией разветвленных полимеров в хорошем растворителе. В насыщенных углеводородах эффективное отталкивание между асфальтовыми кластерами заменяется на эффективное притяжение Ван-дер-Ваальса. Несмотря на значительные вариации свойств асфальтонов различного происхождения, эволюция сил взаимодействия между асфальтовыми кластерами с изменением качества растворителя представляется универсальной [44]. Преобладание сил притяжения может привести к потере устойчивости системы и формированию новой фазы [24], которое сопровождается процессом агрегации. При исследовании таких явлений в углеводородных системах возникает проблема определения начала формирования новой фазы [65]. Как говорилось выше, кинетика вблизи границы растворимости очень медленная, что приводит к тому, что данные о границах растворимости и стабильности имеют смысл только в случае, если указываются метод и процедура измерений. Например, визуальные наблюдения с помощью оптического микроскопа показывают, что агрегаты асфальтонов в смеси толуол-гептан могут появляться при относительно

низких концентрациях гептана после тысячи часов после приготовления образца [66]. Еще раз следует повторить, что важно различать

границу растворимости и границу устойчивости. Именно на границе растворимости время индукции бесконечно, поскольку при этом термодинамическая движущая сила (разность химических потенциалов) равна нулю. Для наблюдения формирования новой фазы в реальном эксперименте нужно создать определенное пересыщение. Это препятствует точному определению границы растворимости, особенно в многокомпонентной жидкости. С другой стороны, термодинамический предел устойчивости практически недостижим, потому что ему предшествует так называемая «кинетическая спинодаль», порог гомогенной нуклеации, где время индукции равно нулю. Однако на практике появление новой фазы происходит в режиме гетерогенной нуклеации в метастабильной области, между границ растворимости и кинетической спинодалью, в зависимости от условий эксперимента [66]. Определение порога агрегации асфальтенов дополнительно осложняется тем фактом, что фракция асфальтенов, извлеченная из нефти, как правило, характеризуется некоторым распределением состава с соответствующим, распределением порогов агрегации. Другими словами, порог агрегации асфальтенов не является уникальным, и должен рассматриваться в качестве некоторого эффективного значения, однако хорошо воспроизводимого для фиксированных экспериментальных условий. Общепринятое определение начала агрегации асфальтенов становится особенно важным, когда нужно сравнивать результаты, полученные разными методами или рассмотреть влияние различных факторов. На сегодняшний день одной из самых важных представляется проблема разработки единой модели агрегации асфальтенов с учетом значительных вариаций свойств и состава асфальтенов различного происхождения [67-74].

Исследование процессов агрегации в дисперсных системах, включая мицеллярные растворы, микроэмульсии, золи и сложные природные

коллоиды, является широкой, быстроразвивающейся областью современной науки. Сотни работ как фундаментального, так и прикладного характера публикуются ежегодно в ведущих научных журналах мира. Тем не менее, теория, основанная на уравнении Смолуховского и развитая Ландау, Дерягиным, Фервеем и Овербеком (теория ДЛФО) [75, 76], применяется практически без какого-либо дальнейшего развития. Как следует из этой теории, процесс агрегации предполагает два характерных времени: диффузионное и реакционное. Существует два предельных случая, для которых уравнение Смолуховского сводится к простому виду и имеет точные решения - это диффузионно-лимитированная агрегация (ДЛА) и реакционно-лимитированная агрегация (РЛА). В случае ДЛА кинетика агрегации ограничивается только диффузией дисперсных частиц, и каждое их столкновение приводит к их коагуляции. При этом средний размер частиц растет пропорционально времени, и, соответственно, скорость агрегации постоянна. Рост размеров агрегатов во времени описывается степенной функцией. В случае РЛА скорость агрегации определяется временем реакции, которое связано с некоторой вероятностью взаимодействия (слипания) дисперсных частиц при их столкновении. Эта вероятность является функцией среднего числа частиц в агрегате: для малых агрегатов вероятность коагуляции мала и, следовательно, мала скорость агрегации. Поэтому процесс РЛА на начальной стадии всегда более медленный, чем ДЛА и имеет иную (экспоненциальную) зависимость роста размеров агрегатов от времени.

Большинство работ посвящено исследованиям агрегации именно для этих предельных случаев вследствие относительной простоты интерпретации результатов. Более того, работы, посвященные исследованию физической сущности процессов агрегации, выполнены для классических модельных дисперсных систем. Кроме того, большинство агрегационных процессов происходит в переходной (кроссоверной) области между РЛА и ДЛА, а класс

дисперсных систем, актуальных для современной науки, гораздо шире модельных золь металлов и их окислов.

1.2 Описание экспериментальной установки для исследования статического и динамического рассеяния света

Экспериментальные исследования проводились на спектрометре *Photocor Complex*, разработанном в лаборатории фазовых переходов и критических явлений Института проблем нефти и газа РАН [77]. Блок-схема фотонного корреляционного спектрометра представлена на Рисунке 9.

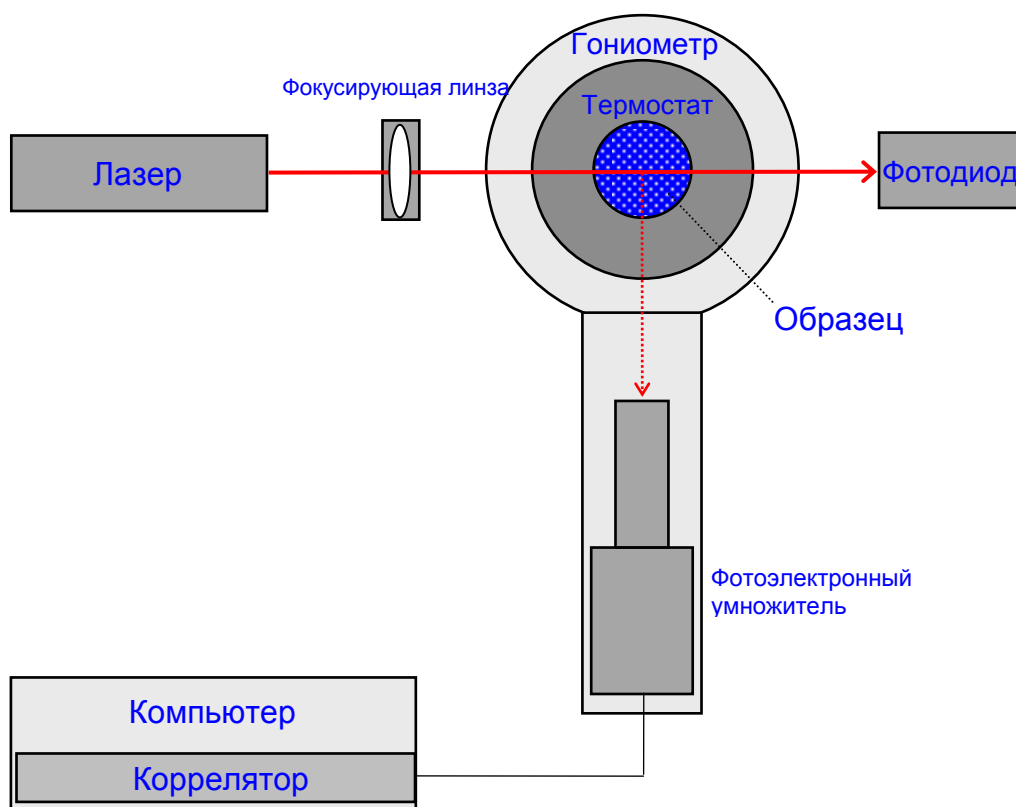


Рисунок 9. Блок-схема фотонного корреляционного спектрометра

Спектрометр состоит из двух основных частей: оптико-механического блока и блока управления и анализа данных.

Оптико-механический блок, в свою очередь, состоит из источника излучения, оптической системы формирования излучения и приема рассеянного света, гониометра (поворотное устройство), фотоприемника, различных оптических и механических конструкционных элементов.

Принцип измерения методом динамического рассеяния света схематично представлен на Рисунке 10.

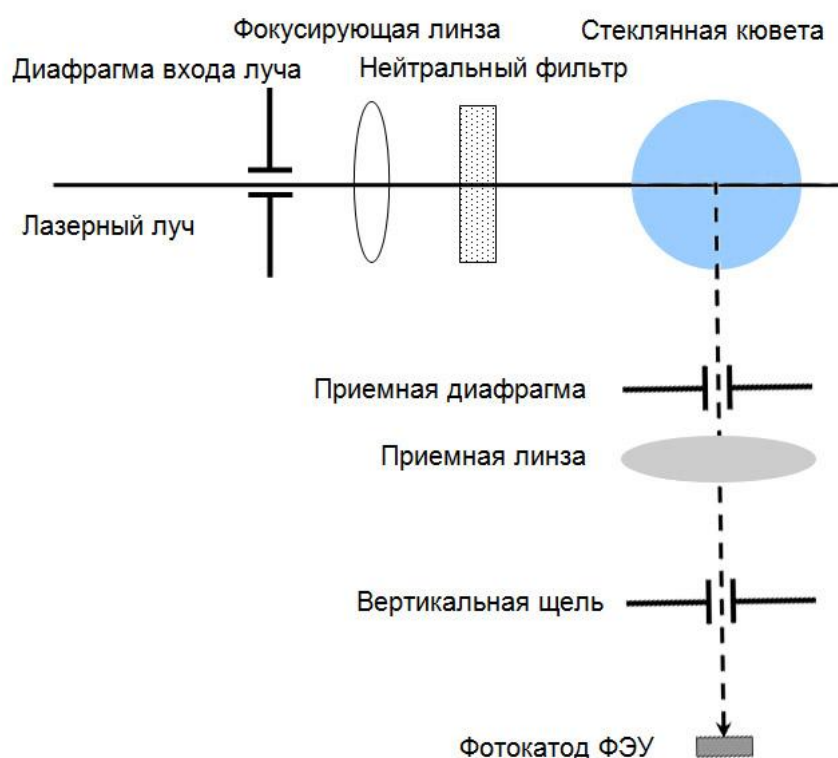


Рисунок 10. Оптическая схема фотонного корреляционного спектрометра.

Луч He-Ne лазера (мощность излучения 15 мВт, вертикальная поляризация) фокусируется линзой в область рассеяния, которая расположена в центре оптической ячейки при измерениях в прозрачных образцах. Фокусное расстояние линзы $F = 150$ мм.

Фокусировка луча осуществляется для увеличения плотности энергии на единицу площади и, тем самым, увеличивается отношение сигнал/шум при приеме рассеянного излучения [78]. Для регистрации рассеянного света

используется фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), установленный на консоли поворотного устройства. Погрешность установки угла $0,1^\circ$. Диафрагма входного луча $d = 0,3$ мм отсекает паразитные блики и фоновую засветку лазера. В качестве фотоприемного устройства могут также использоваться высокочувствительные лавинные фотодиоды (APD), а для улучшения соотношения сигнал/шум ввод сигнала в APD может быть реализован через одномодовый световод.

Рассеянный свет, прежде чем попасть на фотокатод, проходит сквозь приемную диафрагму, вертикальную щель (размером $0,1 \times 2$ мм) и приемную линзу (фокусное расстояние 60 мм). Линза установлена таким образом, чтобы обеспечивать резкое изображение рассеивающего объема на фотокатоде. Диафрагма фотоприемной системы сменная, что позволяет менять диаметр входного отверстия от 0,3 мм до 1,2 мм. Приемная диафрагма и щель ограничивают апертуру фотоприемной системы. Оптическая ось ФЭУ может быть установлена под различными углами по отношению к проходящему лучу.

Для данной работы была разработана оптическая ячейка высокого давления. Схематически оптическая ячейка представлена на Рисунке 11.

Основой ячейки является толстостенный цилиндр, изготовленный из сапфира оптического качества. Данный сапфировый цилиндр зажат между двух чашек, изготовленных из нержавеющей стали. Чашки стянуты двенадцатью винтами М5. В качестве прокладок используются тефлоновые кольца сечением 1×1 мм. Объем ячейки около 6 см^3 . Многократные испытания показали достаточную надежность и удобство разработанной оптической ячейки высокого давления. Данная ячейка была испытана при давлении до 60 МПа.

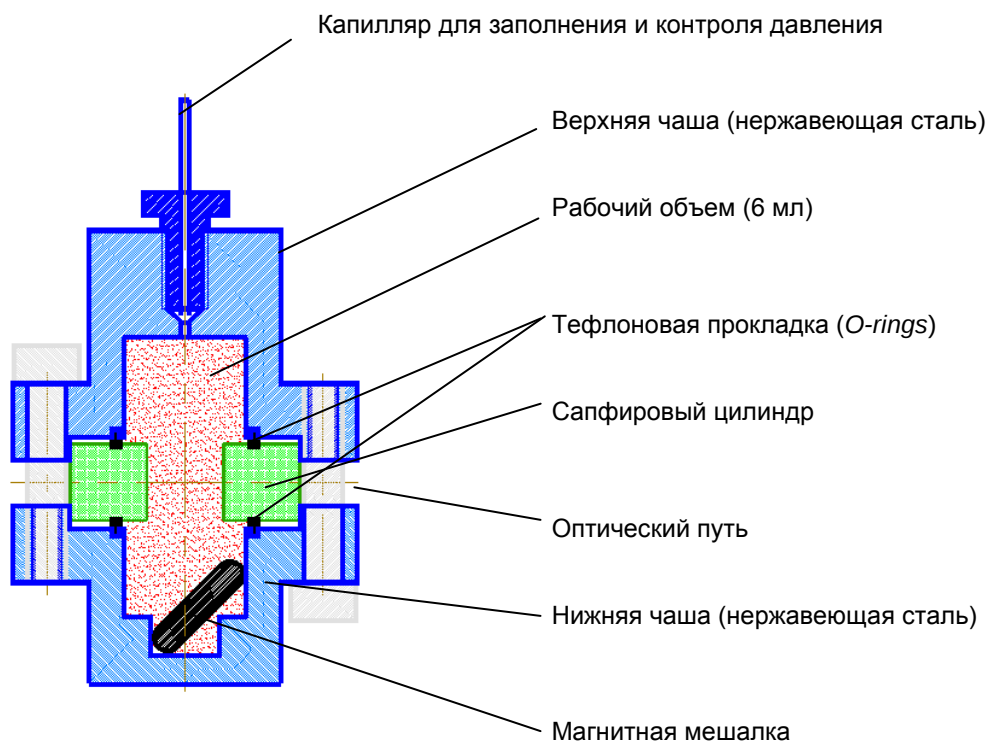


Рисунок 11. Оптическая ячейка высокого давления с широким интервалом термостатирования для измерения статического и динамического рассеяния света.

Для термостатирования данной ячейки был разработан двухконтурный термостат. Конструкция термостата представлена на Рисунке 12.

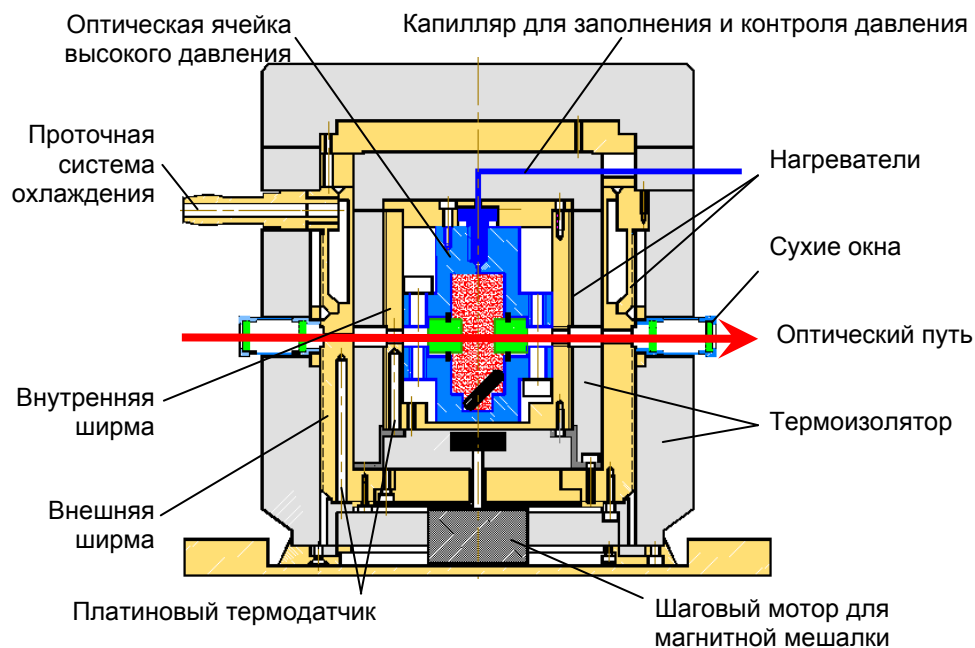


Рисунок 12. Схема двухконтурного термостата.

Оптическая ячейка помещается во внутреннем блоке термостата. Температура обоих контуров термостата поддерживается с помощью распределенных нагревателей, намотанных на наружную цилиндрическую поверхность. В качестве датчиков температуры использованы прецизионные термисторы. Температура второго, внешнего блока термостата, может задаваться не только имеющимся электрическим нагревателем, но и при его отключении, температурой жидкости, которая подается от внешней системы циркуляции. Таким образом, можно устанавливать температуру оптической ячейки с исследуемым образцом в широком диапазоне, включая температуры ниже 0 °С. Для предотвращения обмерзания применяются специальные оптические окна, заполненные сухим газом.

Фотоприемный блок спектрометра работает в режиме счета фотонов [79]. Этот режим позволяет получить наилучшее отношение сигнал/шум, особенно, в случае регистрации слабых световых потоков. Фотоприемная система имеет динамический диапазон по входу 10^5 , при уровнях темнового счета (шума) 50 имп/сек и линейности 0,1-0,5%. С выхода ФЭУ импульсы фототока поступают на амплитудный дискриминатор. Назначение дискриминатора состоит в отсеке шумовых импульсов с динодов ФЭУ, стандартизации импульсов фототока по амплитуде и длительности. В спектрометре используется простой по схемотехнике и, вместе с тем, обладающий высокими качествами амплитудный дискриминатор с регулируемым порогом. Питание ФЭУ и амплитудного дискриминатора осуществляется от прецизионного стабилизированного источника питания. Напряжение на ФЭУ можно менять в пределах от 1 кВ до 2,5 кВ, уровень пульсаций не превышает 25 мВ, коэффициент стабилизации составляет 10^5 .

Вся экспериментальная установка расположена на виброизолированном оптическом столе. Лазер и все оптические элементы установлены на оптической скамье.

Блок управления и анализа данных позволяет осуществлять в автоматическом режиме управление работой установки. Данный блок состоит из

цифрового коррелятора и персонального компьютера со специализированным программным обеспечением.

Цифровой коррелятор – это основной измерительный узел экспериментальной установки динамического рассеяния света, который обеспечивает необходимую точность измерений. Коррелятор работает в реальном масштабе времени.

Основные параметры коррелятора:

- число каналов: 64 ... 256
- диапазон времени выборки: $T_B = 10 \text{ нс} \dots 10 \text{ с}$
- максимальная частота входного сигнала: 10 МГц.

Рассмотрим принцип работы коррелятора. В соответствии с определением автокорреляционная функция для дискретного сигнала имеет вид:

$$G(m) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N k_j k_{j-m} \quad (1)$$

В этом выражении предполагается, что шкала времени разделена на равные интервалы (время выборки). k_j - текущее значение входного сигнала (число импульсов с выхода системы счета фотонов, усредненное за время T_B); N - общее число выборок за время измерения $T = NT_B$; M - число измеряемых точек корреляционной функции (число каналов коррелятора). Алгоритм работы прибора имеет следующий вид:

1. Преобразование входного сигнала в k -разрядный цифровой код со временем выборки T_B , т.е. получение величин k_j
2. Получение M задержанных значений k_{j-m} .
3. Получение M произведений текущего значения сигнала k_j на задержанные значения k_{j-m} : $k_j k_{j-m}$.
4. Суммирование произведений $k_j k_{j-m}$ в каждом из M каналов, т.е. получение M ординат корреляционной функции.

Принципиальная схема коррелятора представлена на Рисунке 13.

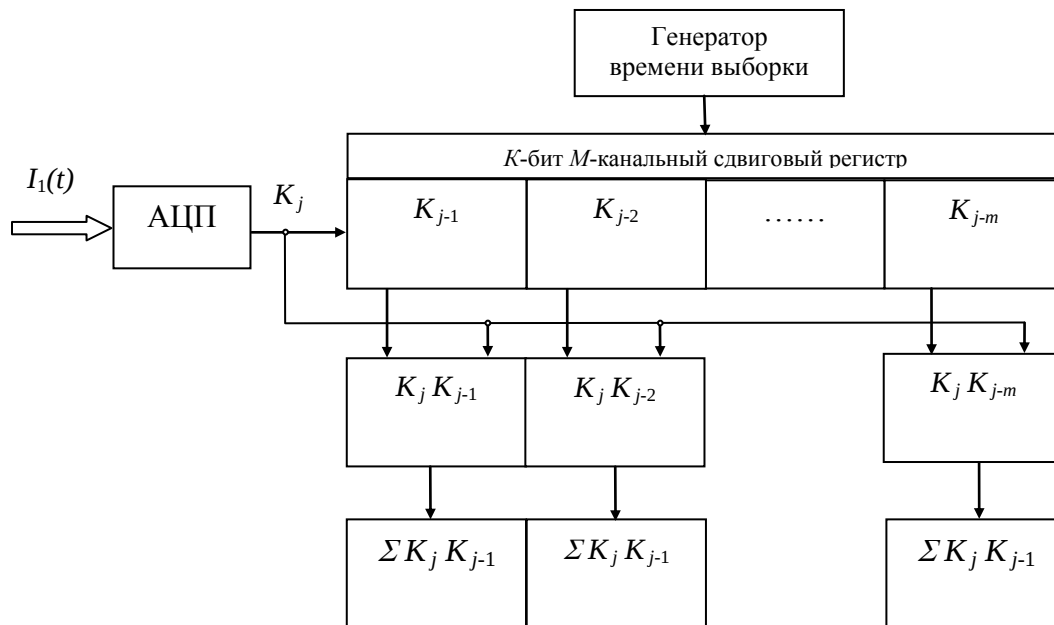


Рисунок 13. Блок-схема многоканального цифрового коррелятора реального времени.

Генератор времени выборки задает время выборки T_B . Аналого-цифровой преобразователь (АЦП) преобразует входной аналоговый сигнал $I_1(t)$ в цифровой вид (последовательность двоичных чисел k_j). k -битовый M -канальный сдвиговый регистр формирует задержанные значения k_{j-m} . В приведенной схеме коррелятора имеется M перемножителей и M накапливающих сумматоров соответственно. В этих сумматорах происходит накопление ординат корреляционной функции в реальном масштабе времени.

Программное обеспечение

Рабочее окно программы *Photocor-FC* представлено на Рисунке 14.

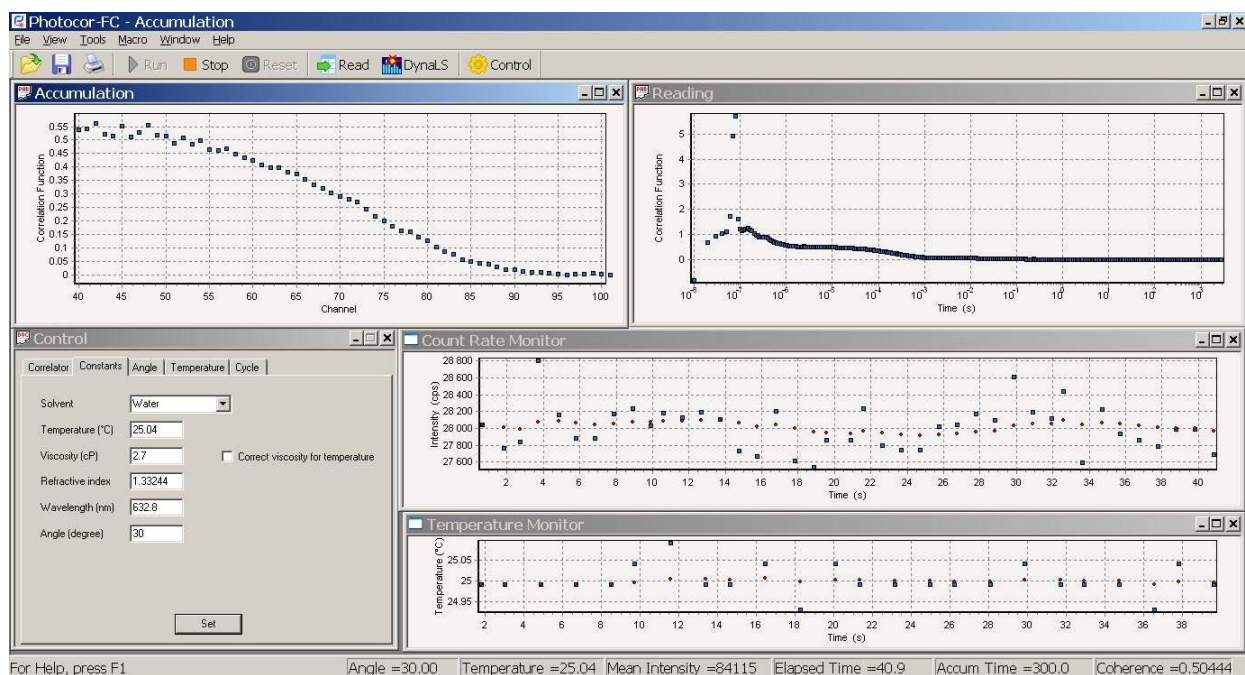


Рисунок 14. Рабочая область программного обеспечения *Photocor-FC*. Пример измерения корреляционной функции на образце вода – наночастицы латекса.

Программное обеспечение *Photocor-FC* [80] спектрометра состоит из подпрограмм, обеспечивающих:

- Управление, коррелятором.
- Измерение интенсивности рассеянного света.
- Статистическая обработка результатов измерения интенсивности.
- Обработка корреляционной функции, измеренной коррелятором
- Сохранение полученных результатов

Основные окна программы:

1. Окно *Accumulation* - монитор накопления корреляционной функции (в реальном времени).
2. Окно *Reading* - корреляционная функция, сохраненная в памяти компьютере при нажатии кнопки *Read*, для последующей ее обработки.
3. Окно *Count rate monitor* - монитор интенсивности рассеянного света в реальном времени (для контроля качества измерений).

4. Окно *Temperature* - монитор температуры образца (в реальном времени).

5. Окно *Control* - управление анализатором и процессом измерений.

Программное обеспечение *DynaLS* (сокращение от *Dynamic Light Scattering*) [81] позволяет обрабатывать корреляционные функции, полученные с помощью фотонного корреляционного спектрометра. Фотонная корреляционная спектроскопия (*PCS*) относится к классу непрямых измерений, где информация представляющая интерес может быть извлечена только после дополнительной обработки экспериментальных данных.

Программное обеспечение *DynaLS* позволяет обрабатывать корреляционные функции тремя методами:

Distribution Analysis: Метод регуляризации – полидисперсный анализ для нахождения распределения частиц по размерам. В случае обработки данных методом *Distribution Analysis* результаты будут представлены в виде распределения частиц по размерам.

Discrete Components: Метод дискретных компонент – прямая аппроксимация суммой нескольких экспонент (до 4 экспонент). Метод дискретных компонент подходит для случаев, когда известно число монодисперсных компонент в образце. Для каждой компоненты подгоняется амплитуда и показатель экспоненты, а также величина базовой линии.

Cumulant Analysis [82]: Метод кумулянтов – аппроксимация суммой кумулянтов (до 3 кумулянтов). Метод кумулянтов подходит для мономодальных образцов с узким распределением. Данная модель обработки предполагает, что в образце присутствуют частицы только одного размера.

В программе есть возможность производить одновременную обработку нескольких файлов. Такой режим работы с файлами может быть полезен для сравнения нескольких измерений одного образца или для сравнения схожих образцов.

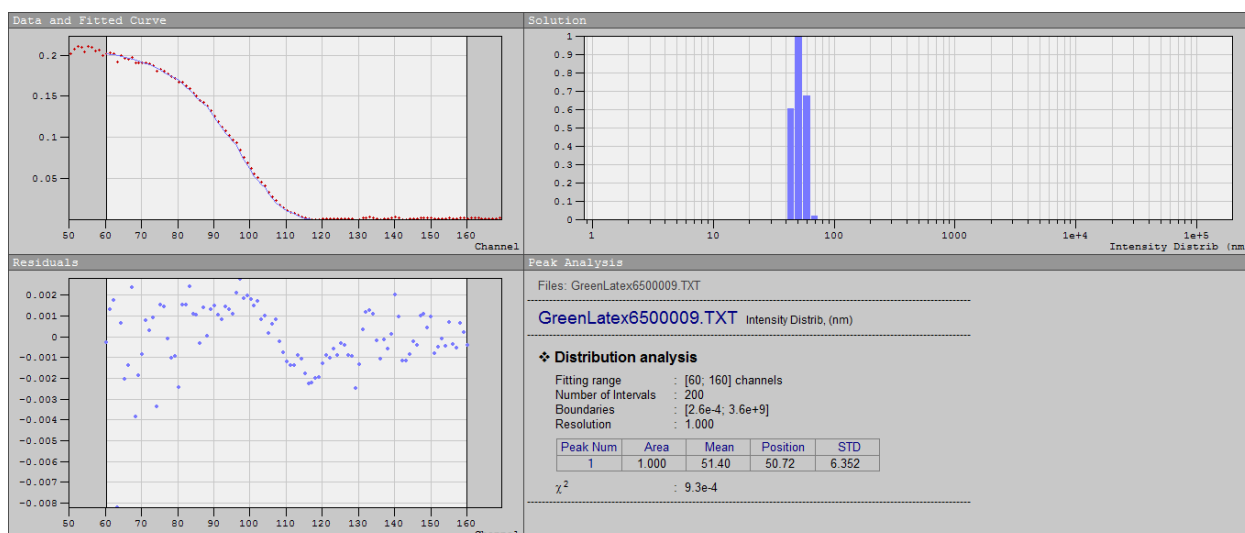


Рисунок 15. Рабочая область программного обеспечения *DynaLS*. Пример обработки корреляционной функции, полученной на образце вода – наночастицы латекса. Обработка корреляционной функции выполнена методом *Distribution analysis*.

1.3 Интерпретация измерений статического рассеяния света в многокомпонентных флюидах

Общие положения термодинамической теории

Интенсивность света, рассеянного под углом θ , как известно, пропорциональна корреляционной функции флуктуаций диэлектрической проницаемости ε [83]:

$$I_{\text{scatt}} = \text{const} \langle \delta\varepsilon(\mathbf{q})\delta\varepsilon(-\mathbf{q}) \rangle \quad (2)$$

где $\mathbf{q}$ - волновой вектор рассеяния, модуль которого $q = (4\pi n / \lambda) \cdot \sin(\theta / 2)$, λ - длина волны падающего света и n - показатель

преломления среды, θ - угол рассеяния. На оптических частотах можно положить $\varepsilon = n^2$ [59].

Запишем диэлектрическую проницаемость N -ой компоненты смеси в зависимости от общей молярной плотности смеси ρ , температуры T и разности химических потенциалов компонент $\tilde{\mu}_i = \mu_i - \mu_1$, где ($i = 2 \dots N$) и где μ_i - химический потенциал сопряженный с молярной плотностью компонента $\rho_i = \rho x_i$ (ρ - общая молярная плотность). Химический потенциал растворителя μ_1 сопряжен с общей плотностью ρ . Таким образом, флуктуации диэлектрической постоянной ε можно разложить в ряд по степеням флуктуаций этих переменных, а именно

$$\delta\varepsilon(\mathbf{q}) = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)_{T, \tilde{\mu}_i} \delta\rho(\mathbf{q}) + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} \right)_{\rho, \tilde{\mu}_i} \delta T(\mathbf{q}) + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\tilde{\mu}_i} \right)_{\rho, T, \tilde{\mu}_{j \neq i}} \delta\tilde{\mu}_i(\mathbf{q}) \quad (3)$$

Можно показать, что флуктуации полевых переменных T и $\tilde{\mu}_i$ в результате дают слабый вклад в зависимость от близости системы к критической точке. В непосредственной близости от точки перехода вклады, обусловленные флуктуациями полевых переменных гораздо меньше, чем вклад, вызванный флуктуациями плотности [59]. Принимая во внимание этот факт и подставляя уравнение (3) в уравнение (2), мы получаем:

$$I_{\text{scatt}} = \text{const} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)_{T, \tilde{\mu}_i}^2 < \delta\rho(\mathbf{q})\delta\rho(-\mathbf{q}) > + I_{\text{BG}} \quad (4)$$

где параметр I_{BG} отвечает за некритические вклады («background») в интенсивность рассеянного света. Важно, что производная $(\partial\varepsilon / \partial\rho)_{T, \tilde{\mu}_i}$ не испытывает сингулярного поведения вблизи критической точки и, таким образом, остается конечной [59]. В настоящей работе для корреляционной функции было использовано приближение Орнштейна-Цернике [84]:

$$\langle \delta\rho(\mathbf{q}) \cdot \delta\rho(-\mathbf{q}) \rangle = \rho^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T, \mu_i} \frac{RT}{1 + q^2 \xi_c^2} \quad (5)$$

где R - универсальная газовая постоянная, P - давление, ξ_c - корреляционная длина.

Термодинамика критических явлений в многокомпонентных флюидах

Флуктуационное неаналитическое критическое поведение может быть асимптотически описано масштабной теорией в терминах двух независимых масштабных полей - h_1 «упорядочивающее» поле и h_2 - поле аналогичное температуре («тепловое» поле) и двух сопряженных масштабных плотностей - параметр порядка ϕ_1 (сильные флуктуации) и ϕ_2 (слабые флуктуации). Третье поле h_3 является критической (сингулярной) частью соответствующего термодинамического потенциала (плотность большого термодинамического потенциала $\Omega = -PV$), который определяется как функция с минимумом по отношению к изменению параметра порядка. Дифференциал третьего поля $h_3(h_1, h_2)$:

$$dh_3 = \phi_1 dh_1 + \phi_2 dh_2 \quad (6)$$

Полевой потенциал h_3 является однородной функцией полей h_1 и h_2 . В асимптотической окрестности критической точки его можно представить как

$$h_3 \approx |h_2|^{2-\alpha} f^{\pm} \left(\frac{h_1}{|h_2|^{2-\alpha-\beta}} \right) \quad (7)$$

где $f^{\pm}$ - скейлинговая функция и знаки «+» и «-» относится к случаям $h_2 > 0$ и $h_2 < 0$ соответственно. Знак « $\approx$ » используется для обозначения асимптотического равенства, а знак « $\simeq$ » для обозначения приближительного равенства. Форма масштабной функции является универсальной; однако, она содержит две термодинамические неуниверсальные амплитуды. Все другие асимптотические амплитуды связаны в выбранной универсальными отношениями. Критические показатели α и β универсальны в пределах одного класса универсальности. Все флюиды и их смеси принадлежат к классу универсальности модели Изинга [2]. Существует принцип изоморфизма критических явлений в смесях флюидов, который формулируется следующим образом: независимо от числа компонентов смеси критические явления описываются только двумя независимыми скейлинговыми полями h_1 и h_2 , как и в модели Изинга, если только две фазы становятся идентичными в критической точке. При этом предполагается, что скейлинговые поля являются линейными комбинациями всех независимых физических полей (температуры и химических потенциалов компонентов) [2, 85]. Для трикритических явлений, когда три критические фазы становятся идентичными в трикритической точке принцип изоморфизма должен быть модифицирован. В этом случае необходимо вводить дополнительное скейлинговое поле [86].

В модели Изинга значения для $\alpha = 0,109$ и $\beta = 0,326$ хорошо известны теоретически и подтверждены экспериментально [87-95]. Две соответствующие амплитуды A_0 и B_0 в модели Изинга определяются асимптотическим степенным поведением двух масштабных плотностей в нулевом поле ($h_1 = 0$):

$$\phi_1 = \left(\frac{\partial h_3}{\partial h_1} \right)_{h_2} \approx \pm B_0 |h_2|^{\beta} \quad (h_2 < 0) \quad (8)$$

$$\phi_2 = \left(\frac{\partial h_3}{\partial h_2} \right)_{h_1} \approx \frac{A_0^\pm}{1-\alpha} h_2 |h_2|^{-\alpha} \quad (9)$$

И для трех скейлинговых восприимчивостей – «сильной» χ_1 , «слабой» χ_2 и «перекрестной» χ_{12} в нулевом упорядочивающем поле:

$$\chi_1 = \left(\frac{\partial \phi_1}{\partial h_1} \right)_{h_2} \approx \Gamma_0^\pm |h_2|^{-\gamma} \quad (10)$$

$$\chi_2 = \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial h_2} \right)_{h_1} \approx A_0^\pm |h_2|^{-\alpha} \quad (11)$$

$$\chi_{12} = \left(\frac{\partial \phi_1}{\partial h_2} \right)_{h_1} \approx \beta B_0 \frac{|h_2|^\beta}{h_2} \quad (h_2 < 0) \quad (12)$$

где критические показатели $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta \approx 1,239$ [94, 95] и критическая амплитуда Изинга $\Gamma_0^\pm$ относится к B_0 и $A_0^\pm$ через универсальные соотношения $\alpha \Gamma_0^+ A_0^+ / B_0^2 \approx 0,0581$, $\Gamma_0^+ / \Gamma_0^- \approx 4,8$ и $A_0^+ / A_0^- \approx 0,523$ [96]. Здесь верхний индекс « $\pm$ » относится к случаю $h_2 > 0$ и $h_2 < 0$, а префактор « $\pm$ » в Формуле (8) относится к двум ветвям параметра порядка $h_1 > 0$ и $h_1 < 0$ (в пределе $h_1 = 0$). Потенциал h_3 симметричен по отношению к знаку упорядочивающего поля h_1 и таким образом и к знаку упорядочивающего параметра ϕ_1 .

В приближении среднего поля с $\alpha = 0$ и $\beta = 1/2$, Формула (7) сводится к асимптотическому разложению Ландау [1]

$$-h_3 \approx \frac{1}{2} a_0 h_2 \phi_1^2 + \frac{1}{24} u_0 \phi_1^4 - h_1 \phi_1 \quad (13)$$

где a_0 и u_0 неуниверсальные амплитуды. В модели решеточного газа (модели Изинга) упорядочивающее поле h_1 связано с химическим потенциалом μ , «температурное» поле h_2 связано с температурой T , упорядочивающий параметр связан с молекулярной плотностью ρ и h_3 связано с давлением P . И в скейлинговом режиме и при аппроксимации в рамках среднего поля термодинамические свойства решеточного газа симметричны по отношению знака упорядочивающего параметра.

Термодинамическая производная $(\partial \rho / \partial P)_{T, \tilde{\mu}_i}$ ответственна за критическую опалесценцию в многокомпонентных растворах. Эта производная предполагается известной функцией масштабных полей h_1 и h_2 . Параметрическое уравнение состояния (например, так называемая линейная модель) может быть использована для вычисления этой производной при определенных значениях масштабных полей h_1 и h_2 [97]. Таким образом, главный вопрос, возникающий при анализе экспериментальных данных, заключается в установлении соответствия между термодинамическими свойствами исследуемой смеси и масштабными полями h_1 и h_2 . В соответствие с гипотезой перемешивания физических полей, скейлинговые поля являются линейными комбинациями всех независимых полевых переменных [98, 99], так что

$$h_1 = a_{1\tau} \tau + \sum_{i=1}^N a_{1i} \Delta \bar{\mu}_i, \quad h_2 = a_{2\tau} \tau + \sum_{i=1}^N a_{2i} \Delta \bar{\mu}_i \quad (14)$$

где $\tau = T / T_c - 1$ безразмерная температура, в то время как $\Delta \bar{\mu}_1 = (\mu_1 - \mu_{1c}) / RT_c$, $\Delta \bar{\mu}_i = (\tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_{ic}) / RT_c$ - безразмерные отклонения химических потенциалов от их значений в критической точке смеси и a_{nm} - системно-зависимые неуниверсальные коэффициенты. Для выбранных переменных τ и

$\Delta\bar{\mu}_i$ плотностью термодинамического потенциала является давление $P = -\Omega/V$, которое удовлетворяет следующему отношению

$$d\bar{P} = \hat{s}d\tau + \bar{\rho}d\Delta\bar{\mu}_1 + \bar{\rho}x_2d\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + \bar{\rho}x_Nd\Delta\bar{\mu}_N \quad (15)$$

Здесь $\bar{P} = P / \rho_c R T_c$, $\hat{s} = s / \rho_c R$ - безразмерная энтропия на единицу объема, $\bar{\rho} = \rho / \rho_c$ - приведенная плотность, x_i - молярная концентрация i -ой компоненты, в то время как T_c и ρ_c - критическая температура и критическая плотность смеси.

Представим давление в виде суммы сингулярной P_s и регулярной P_r части

$$\bar{P}(\tau, \Delta\bar{\mu}_i) = P_s(h_1, h_2) + P_r(\tau, \Delta\bar{\mu}_i) \quad (16)$$

Регулярная часть давления P_r является аналитической функцией от τ и $\Delta\bar{\mu}_i$. Сингулярная часть давления отождествляется со скейлинговым полем $h_3(h_1, h_2)$.

Физические плотности $\bar{\rho}$ и $\bar{\rho}x_i$ должны определяться, как первые производные давления по соответствующим химическим потенциалам. Используя формулы (6, 14-16), легко можно получить

$$\bar{\rho}x_i = \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\mu}_i} \right)_{T, \bar{\mu}_{j \neq i}} = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + p_i(\tau, \Delta\bar{\mu}_i) \quad (17)$$

где $x_1 = 1$. $p_i = (\partial P_r / \partial \Delta\bar{\mu}_i)_{\tau, \Delta\bar{\mu}_{j \neq i}}$ можно разложить в ряд Тейлора в окрестности критической точки. Сохраняя только линейные члены разложения и подставляя их в уравнение (17), получим линейную систему

уравнений, которая должна быть использована вместе с соотношением (14) для определения τ , $\Delta\bar{\rho}$ и $\Delta\bar{\mu}_i$. Общее решение имеет вид

$$\Delta\bar{\rho} = c_{\rho 1}\varphi_1 + c_{\rho 2}\varphi_2 + c_{\rho 3}h_2 + c_{\rho 4}h_1 \quad (18)$$

$$\tau = c_{\tau 1}\varphi_1 + c_{\tau 2}\varphi_2 + c_{\tau 3}h_2 + c_{\tau 4}h_1 \quad (19)$$

$$\Delta\bar{\mu}_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + c_{i3}h_2 + c_{i4}h_1 \quad (20)$$

где $\Delta\bar{\rho} = \rho / \rho_c - 1$. Коэффициенты c_{mn} - параметры модели, зависящие от системы, которые на самом деле зависят от исходных коэффициентов перемешивания a_{mn} , состава смеси и от производных от регулярной части давления по соответствующим химическим потенциалам, взятых в критической точке смеси. Поскольку масштабная плотность φ_i является универсальной функцией масштабных полей, в пределах объема масштабного уравнения состояния, формула (18) и (19) позволяют вычислить значения масштабных полей h_1 и h_2 при известных (экспериментальных) значениях температуры и средней плотности смеси. Кроме того, раскладывая регулярную часть давления (16) по переменным τ и $\Delta\bar{\mu}_i$ и используя также уравнения (19) и (20), можно получить после некоторых преобразований

$$\Delta\bar{P} = h_3(h_1, h_2) + c_{P1}\varphi_1 + c_{P2}\varphi_2 + c_{P3}h_2 + c_{P4}h_1 + \dots \quad (21)$$

где $\Delta\bar{P} = \bar{P} - \bar{P}_c$ есть безразмерное отклонение давления от значения в критической точке. Неуниверсальные коэффициенты c_{mn} в уравнениях (18)-(21), рассматриваются как подгоночные параметры предлагаемой теории. Все

значения этих неуниверсальных параметров для исследуемой смеси были определены в статье [100], так что в настоящей работе их значения были зафиксированы для анализа интенсивности рассеяния света в околोकритической области.

Используя формулы (6, 14-16), можно легко получить следующее выражение для производной $(\partial\rho/\partial P)_{T,\tilde{\mu}_i}$

$$RT_c \frac{\rho}{\rho_c} \left(\frac{\partial\rho}{\partial P} \right)_{T,\tilde{\mu}_i} = a_{11}^2 \chi_1 + 2a_{11}a_{21} \chi_{12} + a_{21}^2 \chi_2 + \left(\frac{\partial^2 P_r}{\partial \Delta \bar{\mu}_1^2} \right)_{\tau, \Delta \bar{\mu}_i \neq 1} \quad (22)$$

где $\chi_1 = (\partial\varphi_1/\partial h_1)_{h_2}$, $\chi_{12} = (\partial\varphi_2/\partial h_1)_{h_2} = (\partial\varphi_1/\partial h_2)_{h_1}$, $\chi_2 = (\partial\varphi_2/\partial h_2)_{h_1}$ - универсальные масштабные восприимчивости, которые также являются известными функциями скейлинговых полей.

Таким образом, с учетом уравнений (4) и (5), сохраняя только наиболее сильно расходящийся член $a_{11}^2 \chi_1$ в (22), и также учитывая в первом приближении зависимость амплитуды a_{11}^2 от плотности вблизи критической точки, получим следующее выражение для интенсивности рассеяния света в непосредственной близости от критической точки смеси

$$I_{\text{scatt}} = \frac{I_0 + I_1 \Delta \bar{\rho}}{\chi_1^{-1} + B_q} + I_{\text{BG}} \quad (23)$$

где $B_q = q^2 \xi^2 \chi_1^{-1}$. Корреляционная длина («радиус корреляции») критических флуктуаций ξ зависит от близости к критической точке. Некритическая («background») часть рассеяния I_{BG} включает в себя производную $\left(\frac{\partial^2 P_r}{\partial \Delta \bar{\mu}_1^2} \right)_{\tau, \Delta \bar{\mu}_i}$. Значения I_0 , I_1 , и I_{BG} меняются незначительно вблизи критической точки, поэтому они были рассмотрены как подгоночные

параметры. Кроме того, в приближении Орнштейна-Цернике восприимчивость χ_1 оказывается пропорциональна ξ^2 , следовательно, значение $B_q \propto \text{const}$ и, таким образом, может также рассматриваться как подгоночный параметр.

1.4 Процедура приготовления образцов тройной смеси и измерений интенсивности рассеянного света

Универсальная установка *Photocor Complex* [101] модифицированная для измерений при высоких давлениях была использована для всех экспериментальных исследований статического и динамического рассеяния света. Гелий-неоновый лазер (633 нм, 15 мВт) был использован в качестве источника света. Интенсивность рассеянного света измерялся кросскорреляционной системой счета фотонов. Непосредственно измерялись суммарная интенсивность рассеяния света и корреляционная функция флуктуаций интенсивности рассеянного света. Динамический диапазон системы счета фотонов порядка 10^4 и в дополнении был использован аттенуатор для снижения интенсивности лазера вблизи критической точки. Для оценки точности измерений интенсивности рассеяния были проведены измерения на обеспыленном толуоле. Измерения индикатрисы рассеяния показали хороший уровень юстировки установки и позволили оценить относительную погрешность измерений интенсивности примерно 1-1,5 %.

Для исследований фазовых переходов в жидкостях были специально разработаны двухконтурный термостат для прецизионного контроля температуры и оптическая ячейка высокого давления (см. раздел Описание экспериментальной установки). Температурный диапазон измерений составляет 240-370 К, а давление может быть измерено до 60 МПа. Погрешность измерения температуры была порядка 10 мК, а погрешность измерений давления около $5 \cdot 10^{-3}$ МПа.

Процедура измерений интенсивности рассеяния света была обычной для оптических методов исследований фазовых переходов. Образец исследования нагревают до максимально допустимого значения (370 К), а затем выдерживался при этой температуре в течение длительного времени (4-6 ч.), чтобы достичь равновесного состояния в однофазной области смеси. Затем температуру пошагово снижали. Значение шага температуры варьировала от 0,3 К далеко от перехода, до 0,03 К в окрестности критической точки. Каждое новое значение температуры стабилизировалась в течение 20 мин для достижения термодинамического равновесия (магнитная мешалка в ячейке была, чтобы ускорения процесса установления равновесия). Таким образом, измерялась интенсивность рассеянного света и корреляционная функция интенсивности рассеянного на флуктуациях света. Следует отметить, что наряду с температурной зависимостью интенсивности рассеянного света температурная зависимость давления также была измерена для всех образцов.

В качестве объекта исследования была выбрана трехкомпонентная смесь метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно. Компоненты для приготовления смеси имели класс чистоты «ХЧ».

Трехкомпонентная смесь для исследований предварительно приготавливалась в пробоотборнике - баллоне высокого давления объемом около 100 см³. В дальнейшем, экспериментальная оптическая ячейка заполнялась для проведения исследований из этого пробоотборника необходимым количеством трехкомпонентной смеси. Количество смеси в оптической ячейке рассчитывалось по изменению массы пробоотборника после заполнения. Для взвешивания использовались аналитические весы *Sartorius BP 301S* с ценой деления 0,1 мг. Непосредственно измерить массу оптической ячейки после заполнения не было возможности.

Трехкомпонентная смесь при комнатной температуре находится в двухфазном состоянии. При заполнении оптической ячейки пробоотборник

нагревался до температуры, при которой трехкомпонентная смесь находится заведомо в однофазном состоянии, и такая температура поддерживалась все время заполнения оптической ячейки. Таким образом, обеспечивалось сохранение приготовленного компонентного состава в пробоотборнике и в оптической ячейке.

Для данной модельной смеси в работе [100] была рассчитана кривая сосуществования и получено расчетное значение критической точки.

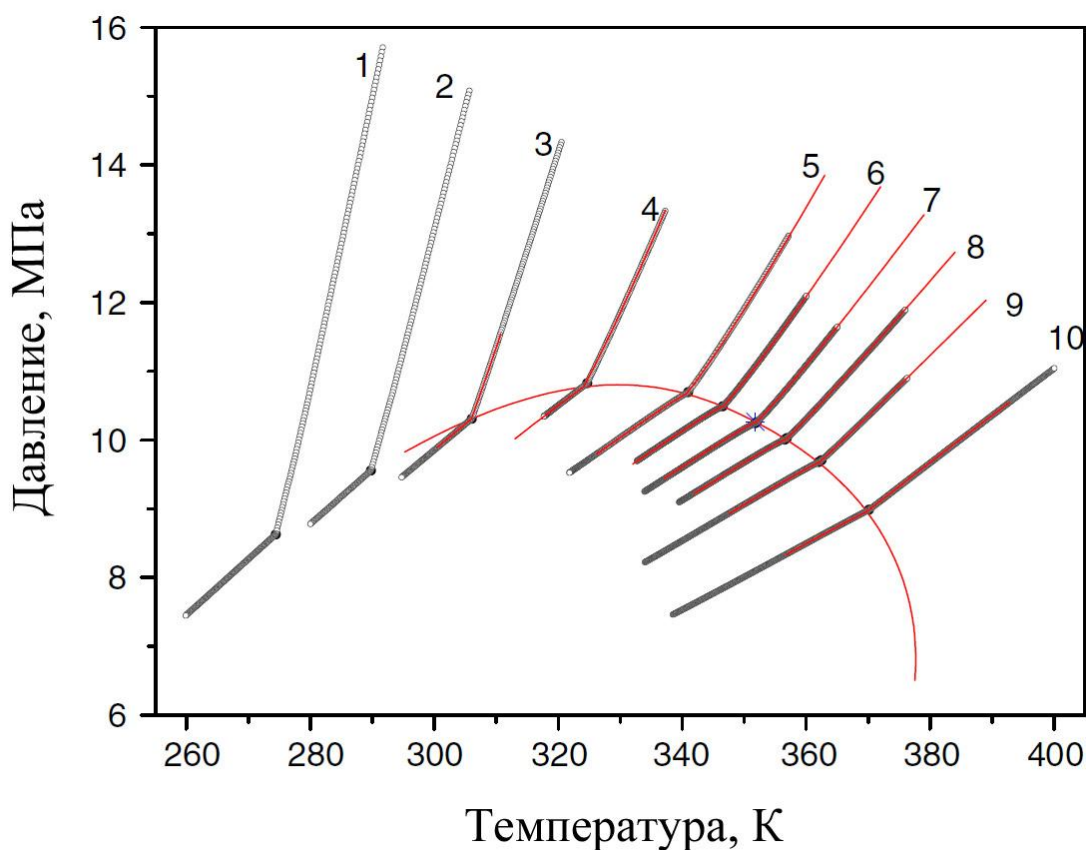


Рисунок 16. Пограничная кривая жидкость-газ при постоянном составе фаз трехкомпонентной смеси метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 0,5%, 0,35%, 0,15% соответственно, полученная в работе [100]. Изохоры 1 – 0,444 г/см³, 2 – 0,4187 г/см³, 3 – 0,3883 г/см³, 4 – 0,3451 г/см³, 5 – 0,2954 г/см³, 6 – 0,2751 г/см³, 7 – 0,2559 г/см³, 8 – 0,2384 г/см³, 9 – 0,2183 г/см³, 10 – 0,185 г/см³.

Измерения аномалии производной теплоемкости на адиабатическом калориметре, без дополнительной обработки экспериментальных данных, позволяют визуально определить интервал температур приблизительно в 10 К, в котором находится критическая точка жидкость-пар для данной смеси. Сузить интервал температур, в котором находится критическая точка жидкость-пар для данной трехкомпонентной смеси можно при помощи экспериментальной техники по измерению рассеяния света.

После испытания нескольких вариантов оптической установки и, в особенности, оптической ячейки высокого давления была создана достаточно надежная измерительная система. Основой системы является серийная установка по измерению статического и динамического рассеяния света *Photocor Complex* [80]. Эта установка имеет модульную конструкцию, рассчитанную на создание различных конфигураций системы путем замены отдельных элементов. С использованием серийных деталей был изготовлен вариант термостата со значительно увеличенным диапазоном рабочих температур. С внешней циркуляционной системой охлаждения новый термостат позволяет достичь температур 230 К. Имеющийся внутренний нагреватель термостата дает возможность нагревать образец до 400 К. Измерение и регулирование температуры производится с помощью многоканального терморегулятора. В качестве датчика температуры используется платиновый термометр-сопротивление. Данный термометр обеспечивает измерение температуры в абсолютной шкале не хуже 0,3 К. В собственной шкале стабильность этого термометра и системы в целом значительно выше, по нашим оценкам не хуже 0,02 К. Этого достаточно, чтобы проводить исследования теплофизических свойств многокомпонентных газовых смесей в критической области уравнения состояния. Если возникнет необходимость, с помощью калибровки по образцовому термометру абсолютная точность измерения температуры может быть доведена до 0,02 К. В принципе, достаточно простыми техническими решениями погрешность термостатирования может быть

улучшена на порядок. Однако для исследования многокомпонентных газовых смесей этого не требуется, поскольку физические ограничения (гравитационный эффект, многократное рассеяние) [2, 3, 93] не позволяют корректно проводить измерения при приближении к критической точке менее, чем 0,01 К. Погрешность измерения давления составляет 0,03 МПа.

Измерительная ячейка высокого давления состоит из двух чаш из нержавеющей стали стянутых между собой шестнадцатью болтами. Между чашами расположен толстостенный цилиндр из оптического сапфира. Данная ячейка испытывалась до давления 60 МПа, что достаточно для всех планируемых экспериментов. На данном этапе исследований измерения рассеяния света проводились под углом 90°. Однако конструкция ячейки позволяет проводить измерения и под другими углами, в том числе и достаточно малыми, например, при 20-30°.

Непосредственно измеряемыми величинами в ходе эксперимента были:

- Интегральная интенсивность рассеянного света (метод статического рассеяния света)
- Спектр (корреляционная функция) рассеянного света (метод динамического рассеяния света)
- Коэффициент экстинкции (поглощение света).
- Зависимость давления от температуры.

Такой комплексный подход позволяет повысить точность и надежность получаемых данных.

1.5 Основные принципы фотонной корреляционной спектроскопии

Оптические методы одни из древнейших экспериментальных методов исследований и они широко применяются для исследований различных объектов. Появление лазеров существенно расширило возможности

оптических методов исследований, особенно это сказалось на методах, основанных на рассеянии света. Рассеяние света происходит на оптических неоднородностях среды. Физическими причинами возникновения таких неоднородностей могут быть флуктуации плотности, концентрации или ориентации молекул. Рассеяние, возникающее на таких неоднородностях, называется молекулярным. Другим примером оптических неоднородностей среды являются частицы с показателем преломления отличным от показателя преломления среды. Среда, в которой находятся частицы, называется дисперсионной средой, а частицы – дисперсной фазой.

Фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС) – это метод, использующий явление рассеяния света, и предназначенный для измерения размеров нано- и субмикронных дисперсных частиц. Данный метод имеет еще одно название – динамическое рассеяние света (*Dynamic Light Scattering* - *DLS*). Метод является бесконтактным, не вносящим возмущение в исследуемую среду. Для его применения не требуется специального приготовления образцов. Кроме того, он является абсолютным, не требующим предварительной калибровки с использованием стандартных образцов. Метод отличается высоким быстродействием и точностью.

В самом общем смысле, ФКС - это метод измерения средней скорости движения дисперсных частиц путем анализа динамических флуктуации интенсивности рассеянного света, т.е. измерением спектральной плотности или временной корреляционной функции рассеянного света. Такое рассеяние света, при котором анализируются спектральные характеристики рассеянного света, принято называть динамическим рассеянием в отличие от статического рассеяния, когда регистрируются только интегральная величина интенсивности рассеяния [60].

Рассмотрим процесс диффузии субмикронных монодисперсных частиц, диспергированных в жидкости. Хаотическое броуновское движение дисперсных частиц приводит к микроскопическим флуктуациям их локальной концентрации, что, в свою очередь, вызывает локальные

флуктуации показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча, представляющего собой плоскую, монохроматическую, линейно поляризованную волну, через такую среду, часть света будет рассеяна на этих локальных неоднородностях показателя преломления. Флуктуации интенсивности рассеянного света будут соответствовать флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц. Метод ФКС позволяет измерить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости. Поскольку коэффициент диффузии дисперсных частиц однозначно связан с размером частиц, ФКС, по существу, является методом измерения размеров таких субмикронных частиц.

Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится во временной корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Временная автокорреляционная функция, в соответствии с определением, имеет следующий вид:

$$G_{11}(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t - \Delta t) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} I(t) I(t - \Delta t) dt \quad (24)$$

Где $I(t)$ - интенсивность, t_m - время интегрирования (время накопления корреляционной функции). Очевидно, что при $\Delta t = 0$, автокорреляционная функция равна среднеквадратичной интенсивности $\langle I(t)^2 \rangle$. Для больших времен корреляция отсутствует, и автокорреляционная функция равна квадрату средней интенсивности рассеяния $\langle I(t) \rangle^2$.

В соответствии с гипотезой Онзагера, для описания поведения жидкости на микроскопическом уровне могут быть использованы обычные макроскопические уравнения. Таким образом, релаксация микроскопических флуктуаций концентрации к равновесному состоянию может быть описана первым законом Фика (уравнением диффузии):

$$\partial c(r, t) \partial t = D \Delta c(r, t) \quad (25)$$

где $c(r, t)$ - концентрация, как функция координат и времени и D - коэффициент диффузии частиц. Можно показать, что автокорреляционная функция флуктуаций интенсивности рассеянного света экспоненциально затухает во времени и характерное время релаксации (время корреляции t_{corr}) однозначно связано с D . Корреляционная функция интенсивности света рассеянного на броуновских частицах имеет вид:

$$G(t) = a \cdot \exp\left(\frac{-2t}{t_{\text{corr}}}\right) + b \quad (26)$$

где a и b - экспериментальные константы и где в соответствии с решением уравнения диффузии обратное время корреляции равно:

$$\frac{1}{t_{\text{corr}}} = 2Dq^2 \quad (27)$$

В этом выражении q - волновой вектор флуктуации концентрации, который описывается следующим выражением:

$$q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda}\right) \sin \theta / 2 \quad (28)$$

где n - показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы, λ - длина волны лазерного света и θ - угол рассеяния.

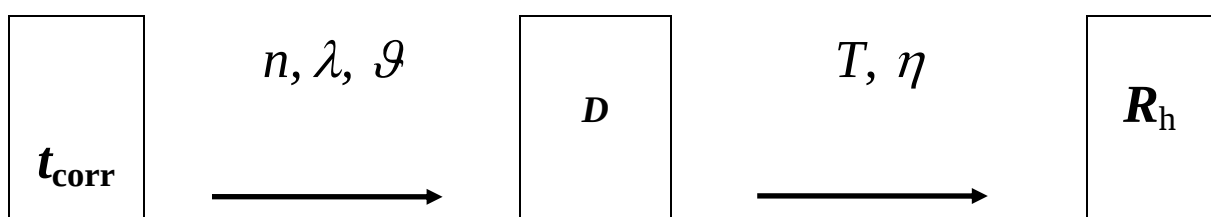
Величины t_c , a и b могут быть найдены путем аппроксимации измеренной автокорреляционной функции теоретической экспоненциальной функцией. Если форма частиц известна или задана, их размер может быть

рассчитан с использованием соответствующей формулы. Например, для сферических частиц можно использовать формулу Стокса-Эйнштейна [102]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (29)$$

где k_B - константа Больцмана, T - абсолютная температура и η - динамическая вязкость среды, в которой взвешены частицы с «гидродинамическим» радиусом R_h . Противоположная задача также может быть решена: если известен размер частиц R_h , взвешенных в жидкости, можно рассчитать вязкость жидкости η .

Алгоритм работы фотонного корреляционного спектрометра выглядит следующим образом. Коррелятор измеряет корреляционную функцию света, рассеянного на броуновских частицах. Из обработки полученной функции на экспоненту получаем характерное время процесса. Далее, зная показатель преломления среды, длину волны возбуждающего света и угол рассеяния вычисляется коэффициент диффузии. Зная температуру образца и его вязкость, вычисляется средний размер частиц:



Аппроксимация экспериментальных данных проста только для рассмотренного случая рассеяния света монодисперсными сферическими частицами. Для полидисперсных образцов интерпретация экспериментальных данных значительно усложняется. Для реально достижимой точности измерений могут быть получены, как правило, два-три параметра полидисперсного распределения: средний размер частиц, ширина

распределения и асимметрия распределения. Кроме того, при увеличении числа рассеивающих центров процесс рассеяния сильно усложняется. Фотоны, рассеянные на одних частицах, могут взаимодействовать с другими частицами, приводя к появлению многократного рассеяния, что значительно усложняет теоретическое описание рассеяния света.

Несмотря на простоту физических принципов, ФКС долгое время не могла быть технически реализована из-за невозможности измерения спектральной (или корреляционной) функции рассеянного света. Трудность заключалась в том, что флуктуации интенсивности рассеяния чрезвычайно медленные, что приводит к необходимости анализа узких оптических спектральных линий в диапазоне от 1 кГц до 1 МГц. До настоящего времени не существует оптических анализаторов спектра с таким разрешением. Лучшие из оптических анализаторов имеют разрешение только 50-100 МГц, что не позволяет решать данную задачу анализа спектра в оптическом диапазоне. Проблема анализа таких узких спектров была решена путем использования методов гетеродинирования оптических сигналов. При этом узкий спектр рассеянного света переносится с высокой оптической частоты ($\sim 10^{15}$ Гц) в радиочастотную область. В наиболее часто используемом случае квадратичного детектирования оптических сигналов, центральная частота оптического спектра переносится на нулевую частоту. В радиочастотном диапазоне анализ таких узких спектральных линий не представляет принципиальных трудностей. Однако в случае оптического гетеродинирования (квадратичного детектирования) появляется проблема приема, преобразования и анализа пороговых оптических сигналов.

Предельно низкий уровень оптических сигналов при гетеродинировании или квадратичном детектировании обусловлен необходимостью выполнения когерентных условий. Это соответствует чрезвычайно малым геометрическим размерам объема, из которого собирается рассеянный свет (порядка 0,1 мм). Типичные интенсивности рассеяния составляют очень малую величину $10^3 - 10^7$ фотонов/сек.

Вследствие этого, ко всем узлам фотонного корреляционного спектрометра предъявляются самые высокие требования в смысле оптимизации их характеристик. В качестве источника света применяется лазер, обычно газовый или полупроводниковый. Для приема и квадратичного детектирования сигналов рассеянного света используется фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), работающий в режиме счета фотонов, что позволяет регистрировать каждый фотоэлектрон, эмитированный фотокатодом ФЭУ. Такой режим работы фотоприемника обеспечивает максимально возможную чувствительность и наилучшее отношение сигнал/шум. Наиболее сложной проблемой является эффективный анализ сигналов с выхода системы счета фотонов без потери входной информации. Это требовало создания быстродействующего многоканального анализатора, работающего в реальном масштабе времени. С точки зрения технической реализации, более простой задачей оказалась разработка не анализатора спектра, а коррелятора, который производит анализ сигналов во временной области.

Необходимой частью фотонного корреляционного спектрометра является также компьютер, с помощью которого осуществляется управление процессом измерения и обработка результатов измерения.

1.6 Приготовление образцов растворов и протокол мониторинга агрегации асфальтенов

Асфальтены были получены из Ромашкинской нефти (Татарстан, Россия) путем добавления к исходной нефти сорокакратного объема петролейного эфира ($T_{\text{кип}}=40-70^{\circ}\text{C}$). Образовавшаяся твердая фаза отфильтровывалась и промывалась гептаном, чтобы смыть оставшиеся смолы. Описание методики выделения асфальтенов можно найти в работе [103].

Смолы получены из деасфальтизата (мальтенов) Аканской нефти (Татарстан, Россия) с использованием колоночной хроматографии. Деасфальтизат адсорбировался на силикагеле и после десорбции масел смесью растворителей петролейный эфир ($T_{\text{кип}}=40-70\text{ }^{\circ}\text{C}$)+четырёххлористый углерод (3:1) смолы элюировались смесью растворителей изопропиловый спирт+бензол (1:1) [104].

Для приготовления образцов была использована следующая процедура. Добавляя асфальтены в толуол и взвешивая каждую компоненту на прецизионных электронных весах (*Sartorius BP301S*) был приготовлен раствор 0,1 г/л асфальтенов в толуоле (общий объем около 40 мл). После приготовления раствор был оставлен на сутки в темном месте для установления равновесия в нем. Затем раствор был разделен на четыре части. В три образца из получившихся четырех были добавлены смолы для получения образцов с концентрацией смол в растворе 0,2, 0,6 и 1 г/л, при этом отношение смола/асфальтены получились следующие 2, 6 и 10, соответственно. Во всех случаях, образцы представляли собой слегка окрашенные прозрачные жидкости. Нарушение устойчивости растворов по отношению к выпадению асфальтенов достигалось путем добавления заданного количества н-гептана. После добавления гептана к образцу, ячейку герметично закрывали, энергично перемешивали в течение 10-20 секунд, взвешивали и помещали в экспериментальную установку для измерений. Мониторинг рассеяния света начинался приблизительно через 1 минуту после добавления гептана. Измерения проходили при поддерживаемой термостатом температуре $25,0 \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Толуол (пр-во ЗАО «Экос-1») и гептан (пр-во «Реахим») для приготовления образцов использовался класса «ЧДА». При работе с растворителями использовались дозаторы с переменным объемом и одноразовыми наконечниками (*Thermo Scientific* (Ленпипет) 100-1000 мл и *Eppendorf* 10-100 мл).

Метод динамического рассеяния света позволяет измерять гидродинамический радиус частиц в жидкости. Гидродинамический радиус

может быть немного больше, чем физический радиус частиц из-за возможного слоя адсорбированных молекул растворителя, молекул ПАВ, или адсорбированных ионов (для заряженных частиц) на поверхности частиц. В большинстве случаев этот слой дает незначительную добавку к измеряемому размеру частиц [105, 106]. Уравнения (26, 27 и 29) действительны для невзаимодействующих сферических частиц. Если частицы участвуют в процессе агрегации, они, конечно, взаимодействуют. Однако эти уравнения по-прежнему применимы для контроля за изменением «эффективного» размера частиц, если размер существенно не изменяется за время измерения. Оптимальное время измерения (время накопления корреляционной функции) было выбрано, как компромисс между желанием достичь достаточно хорошей статистической точности и условием, чтобы за время изменения размер агрегата существенно не изменился. Время накопления корреляционной функции, в зависимости от интенсивности рассеяния света, может варьироваться от секунд до нескольких часов, обычно 1-10 мин. Поскольку общее время агрегации в наших образцах было в диапазоне от 1 до 15 часов, время накопления корреляционной функции был выбрано равным одной минуте. Следующее измерение начиналось сразу после предыдущего.

Корреляционные функции, полученные во время процесса агрегации в течение одного часа, представлены на Рисунке 17.

Как видно из этого Рисунка 17, амплитуды корреляционных функций и характерное время экспонент, которое обратно пропорционально скорости диффузии броуновского движения, возрастают в процессе наблюдения.

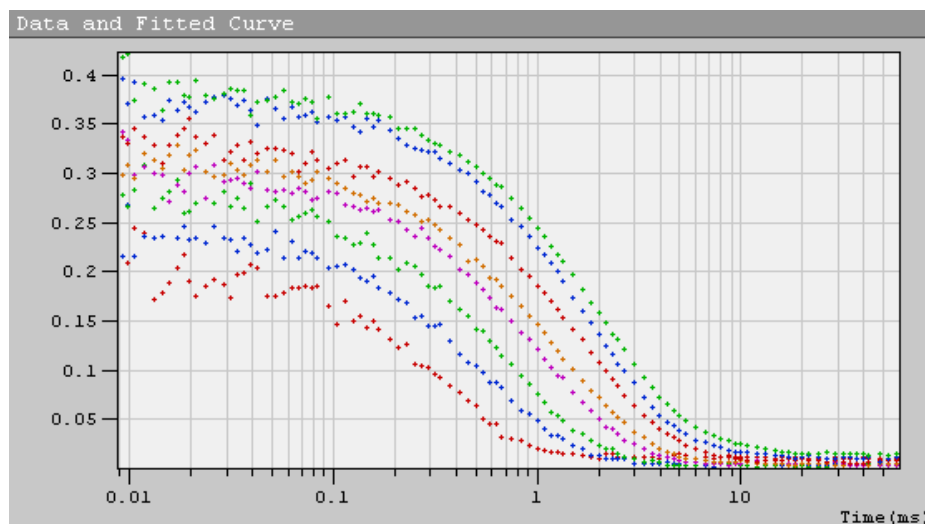


Рисунок 17. Корреляционные функции, измеренные в течении первых 60 минут после добавления осадителя в образец. Образец 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 63% (по массе) н-гептана.

Основное предположение метода *DLS* является утверждение, что рассеивают независимые частицы, обладающие броуновским движением. На самом деле, броуновское движение происходит на фоне направленного движения, вызванного небольшим локальным нагревом лазера и осаждением под действием силы тяжести. Направленные движений рассеивателей может дать не экспоненциальный вклад в измеряемую корреляционную функцию. Эти эффекты становятся особенно заметны на более поздних стадиях агрегации и они значительно усложняют интерпретацию корреляционных функций. В данной работе приведены результаты обработки только тех корреляционных функций, для которых не экспоненциальный вклад отсутствует или является незначительным. По этой причине на графиках зависимости размера агрегатов от времени представлены только начальные стадии агрегации (до 100-120 минут). Измеренные после этого времени корреляционные функции содержали существенный вклад не экспоненциального характера.

На Рисунке 18 показана корреляционная функция, в которой, по-видимому, есть некоторое медленное направленное движение при агрегации асфальтенов (седиментация или из-за локального нагрева лазером, т.н.

эффект «тепловой линзы»). Со временем этот не экспоненциальный вклад в корреляционную функцию увеличивался и приводил к невозможности корректной обработки измеренных корреляционных функций.

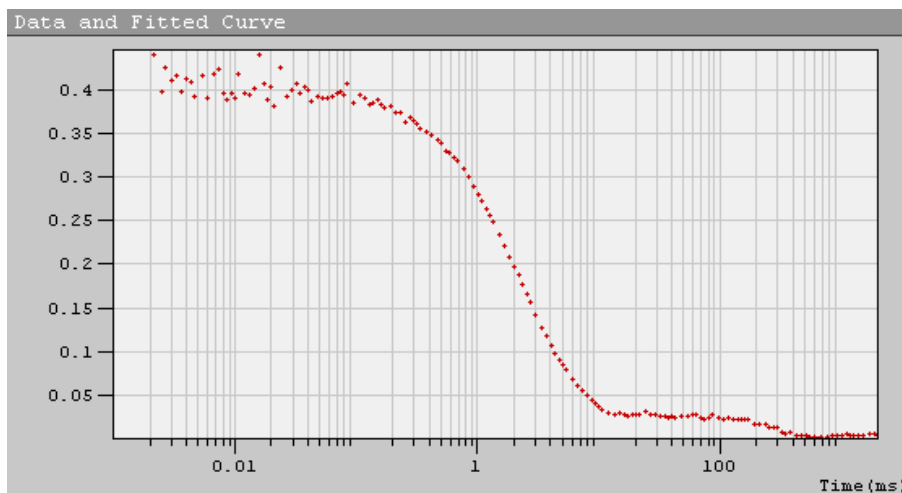


Рисунок 18. Корреляционная функция, полученная на образце с первоначальной концентрацией 0,1 г/л асфальтенов в толуоле спустя 100 минут с момента добавления 63% (по массе) н-гептана.

Глава 2. Исследование рассеяния света в окрестности критической точки жидкость-пар многокомпонентных углеводородных смесей

Метод динамического и статического рассеяния света является эффективным для изучения аномальных свойств жидкостей в непосредственной близости критических точек, так как интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна среднему квадрату флуктуаций параметра порядка аномально возрастающему в окрестности критической точки (см. раздел 1.3).

С другой стороны, большое количество переменных вместе с отсутствием надежных методов определения критических параметров и сложного кроссоверного поведения термодинамических свойств в непосредственной близости от критических точек жидкость-пар многокомпонентных смесей [107, 108] существенно усложняет описание экспериментальных данных, полученных для физических свойств этих систем в критической области. Кроме того, в смесях для различных физических величин имеет место перенормировка критических показателей [109]. Перенормировка связана с тем, что эксперимент проводится при постоянной концентрации смеси, в то время как универсальность критического поведения должна наблюдаться в изоморфном термодинамическом пространстве, т.е. при постоянных химических потенциалах компонентов.

В частности, перенормировка показателя теплоемкости α приводит в результате к преобразованию $\tilde{\alpha} = -\alpha / (1 - \alpha)$, то есть сингулярность теплоемкости подавляется в критической точке смеси. В то же время критический показатель восприимчивости $\chi_1 = (\partial \varphi_1 / \partial h_1)_{h_2}$, который определяет аномалию интенсивности рассеяния света переходит в $\tilde{\gamma} = \gamma / (1 - \alpha)$, таким образом, интенсивность рассеянного света возрастает в смесях. Заметим, что

большинство работ, связанных с изучением перенормировки критических индексов методами рассеяния света проводились в непосредственной близости от критической точки расслоения в тройных жидкостных смесях [110-113]. Есть только несколько работ, связанных с аналогичными измерениями вблизи критической точки жидкость-пар в смесях [114, 115]. Важно отметить, что для того чтобы интерпретировать экспериментальные данные необходимо знать, либо критический состав смеси вблизи критической точки жидкость-жидкость или критическую плотность смеси с данным составом вблизи критической точки жидкость-пар. Как правило, эти параметры должны быть получены из дополнительных измерений, не связанных с рассеянием света, например, методами калориметрии или в *PVT*-бомбе. Описание экспериментальных данных не может быть сделано без применения адекватного уравнения состояния, которое, в свою очередь, может быть получено из анализа измерений критических аномалий в смесях различного состава в случае точки расслоения жидкость-жидкость, либо на различных изохорах, в случае критической точки жидкость-пар.

В работе [116] был предложен общий подход для описания термодинамических свойств многокомпонентных смесей в окрестности критических точек жидкость-пар. В работе [100] этот подход был успешно использован для описания аномального поведения изохорной теплоемкости, а также к производной от давления по температуре в окрестности критической точки трехкомпонентной углеводородной смеси 0,5 мольных фракций метана, 0,35 мольных фракций пропана, 0,15 мольных фракций пентана.

В данной работе были проанализированы измерения околоскритической интенсивности рассеяния света под углом 90 градусов в рамках подхода изложенного в работах [116, 100] для той же смеси.

2.1 Сравнение теории и эксперимента

На Рисунке 19 показаны результаты измерений температурной зависимости давления и интенсивности рассеянного света вдоль семи из десяти изученных изохор.

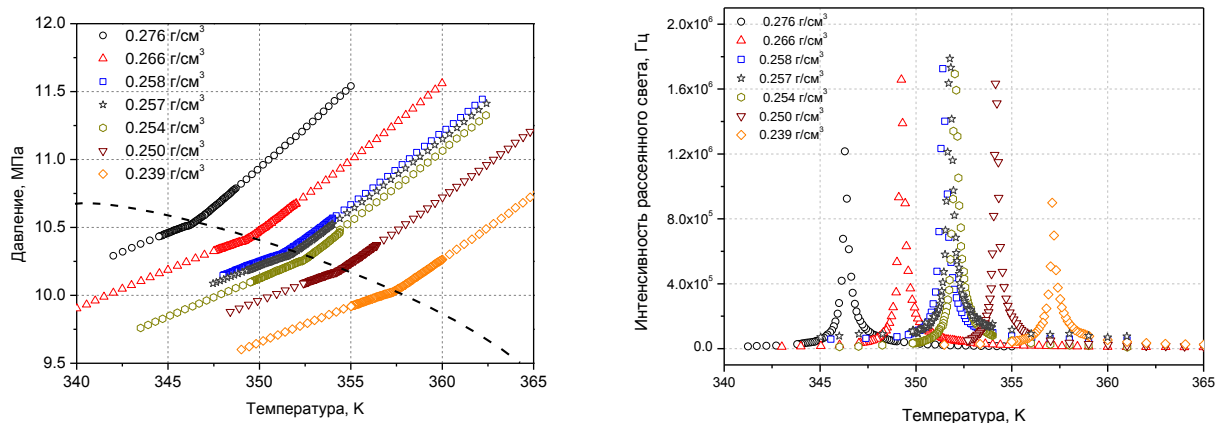


Рисунок 19. Температурная зависимость давления и интенсивности рассеянного света для различных плотностей исследуемой смеси.

На Рисунке 20 показаны результаты измерений температурной зависимости давления для четырех изученных изохор [117, 118], а именно $\rho_1 = 0,276$ г/см³, $\rho_2 = 0,266$, $\rho_3 = 0,258$ г/см³ и $\rho_4 = 0,257$ г/см³. Кроме того, на Рисунке 20 показаны теоретические кривые, рассчитанные на основе уравнения состояния, полученного в [100]. Значения неуниверсальных параметров были также взяты из работы [100]. Средние отклонения теоретических кривых от экспериментальных точек меньше, чем 1%. Значения интенсивности рассеяния света были рассчитаны с помощью уравнения (23), где I_0 , I_1 , и I_{BG} и V_q не являются универсальными параметрами модели.

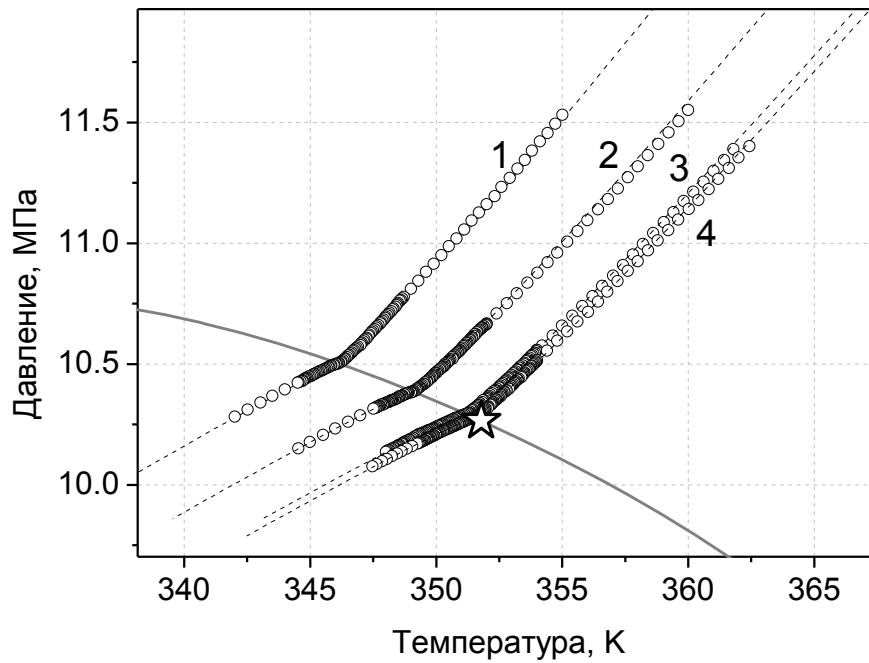


Рисунок 20. Температурная зависимость давления на изохорах: 1 - $\rho = 0,276 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; 2 - $\rho = 0,266 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; 3 - $\rho = 0,258 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; 4 - $\rho = 0,257 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Точки на графике соответствуют экспериментальным данным. Линии рассчитаны в рамках термодинамического уравнения состояния смеси [100]. Звездочкой отмечено положение критической точки.

Параметрическое представление, а именно, линейная модель [119] была использована для получения универсальной восприимчивости χ_1 :

$$\chi_1^{(1,2)} = \frac{\Gamma_0 r^{-\gamma}}{(1 + \Gamma_\theta \theta^2)} (1 + \Gamma_1^{(1,2)} r^\Delta) \quad (30)$$

Здесь верхние индексы (1, 2) относятся к однофазной области (1) и двухфазной области (2), в то время как амплитуды $\Gamma_0 = \gamma^2(\gamma - 1) \cdot (1 - 2\beta) / (2\alpha) / (1 - \alpha) / (\gamma^2 - 4\beta^2) = 0,5915$ и $\Gamma_\theta = (\gamma - 1 - \alpha) / (1 - 2\beta) = 0,371$ являются универсальными параметрами модели. Стоит отметить, что в двухфазной области χ_1 должна пониматься, как восприимчивость любой из двух сосуществующих фаз. Параметр r , по существу, “радиальное

расстояние” до критической точки ($r \geq 0$). Параметрическая переменная θ описывает "угловое" положение в плоскости (ρ, T) , значение θ варьируется в диапазоне $-1 \leq \theta \leq 1$ и в двухфазной области смеси значение $\theta^2 = 1$ в точности. Значения r и θ в уравнении (30) были вычислены в рамках уравнения состояние смеси, полученного в [100] из анализа калориметрических экспериментальных данных. Отметим, что уравнение (30) содержит первую неасимптотическую поправку Вегнера [120] с неуниверсальной амплитудой $\Gamma_1^{(1,2)}$ и универсальным показателем $\Delta = 0,5$.

Экспериментальные и расчетные температурные зависимости интенсивности рассеянного света приведены на Рисунке 21.

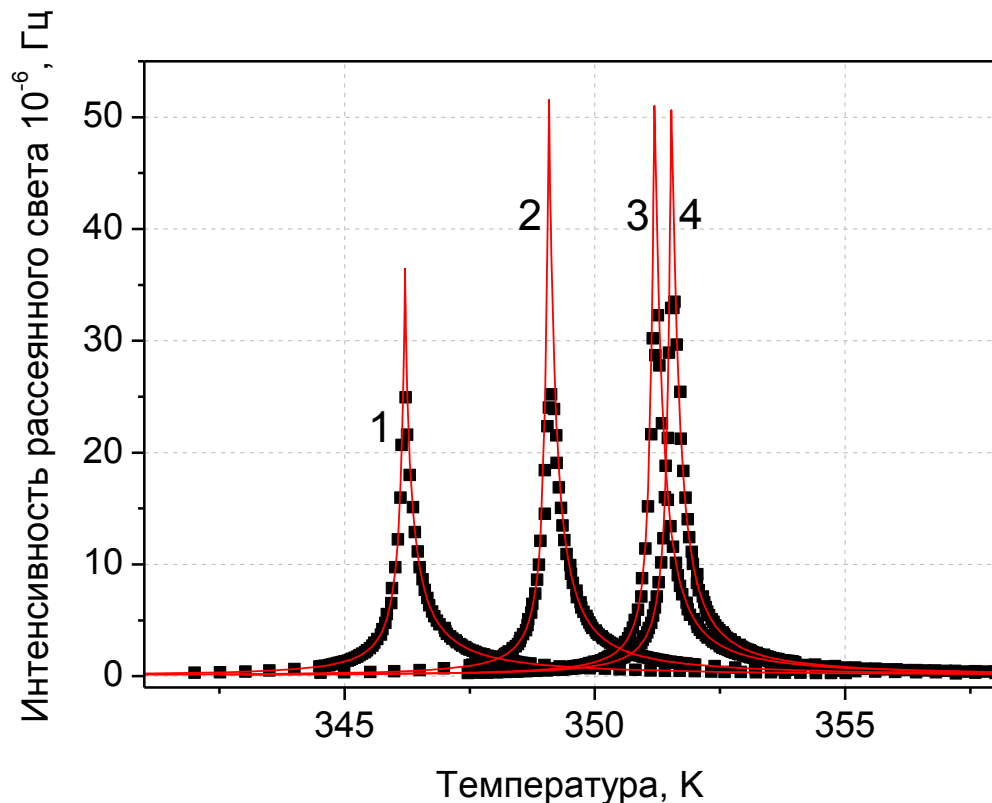


Рисунок 21. Экспериментальные и расчетные зависимости интенсивности рассеянного света от температуры для тех же плотностей, что и на Рисунке 20. 1 - $\rho = 0,276 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; 2 - $\rho = 0,266 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; 3 - $\rho = 0,258 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; 4 - $\rho = 0,257 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Чтобы сравнить экспериментальные данные и предложенную теорию неуниверсальные параметры I_0 , I_1 , и I_{BG} , B_q , и $\Gamma_1^{(1,2)}$ в уравнениях (23) и (30) были использованы как подгоночные. Полученные значения этих неуниверсальных параметров представлены в Таблице 2. Точность описания экспериментальных данных около 1,5-2%, что согласуется с точностью эксперимента.

Таблица 2. Полученные значения неуниверсальных параметров в формулах (23) и (30)

I_0	I_1	B_q	I_{BG}	$\Gamma_1^{(1)}$	$\Gamma_1^{(2)}$
0,0122	0,0197	$2,42 \cdot 10^{-4}$	0,031	0,1203	0,9955

На Рисунке 22 представлены экспериментальные и расчетные зависимости интенсивности рассеянного света от температуры на критической изохоре в однофазной и двухфазной области.

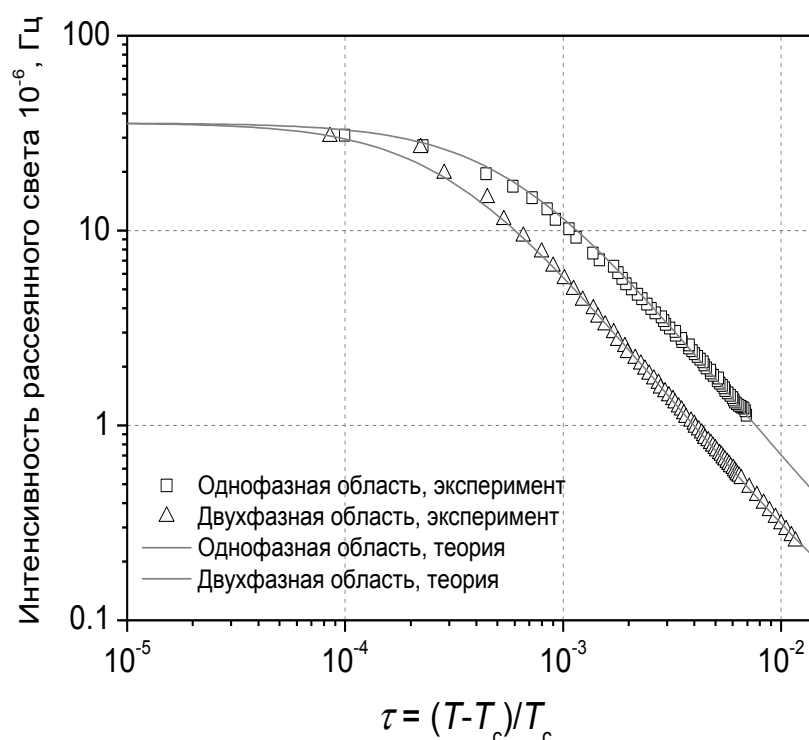


Рисунок 22. Экспериментальные и расчетные зависимости интенсивности рассеянного света от температуры на критической изохоре ($\rho = 0,257 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) в однофазной и двухфазной области.

Рисунок 23 (а) и (б) показывают в двойном логарифмическом масштабе зависимость обратной восприимчивости χ_1 от безразмерной температуры $\tau_{tr} = |(T/T_{tr} - 1)|$.

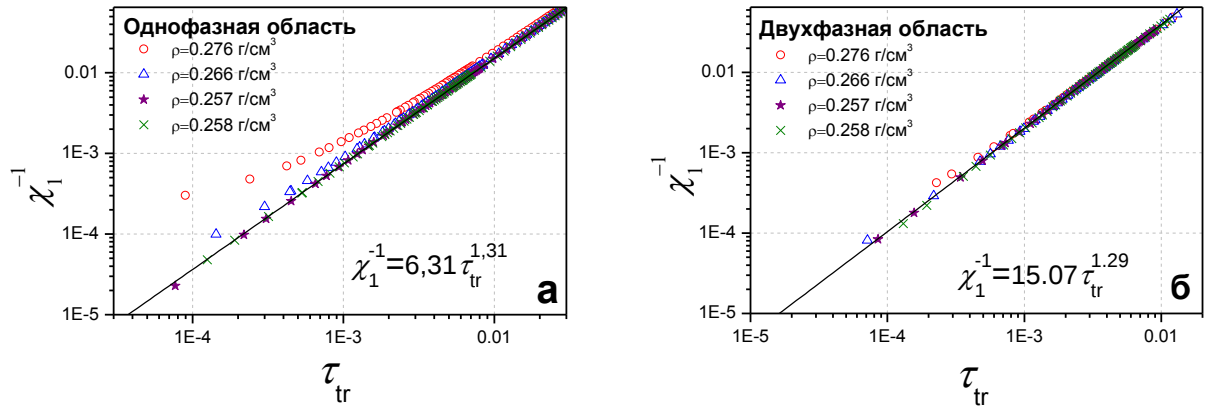


Рисунок 23а и 23б. Зависимости обратной восприимчивости χ_1^{-1} от $\tau_{tr} = |T - T_{tr}|/T_{tr}$ в однофазной (а) и двухфазной (б) области. Сплошная линия соответствует обработке на степенную зависимость изохоры $\rho = 0,257 \text{ г/см}^3$.

Как следует из этих графиков, далеко от точки фазового перехода степенная зависимость обратной восприимчивости χ_1^{-1} от τ_{tr} имеет место, а именно, $\chi_1^{-1} = \tilde{\Gamma}^{(1,2)} \tau_{tr}^{\tilde{\gamma}}$, где индексы (1, 2) снова соответствует одно- и двухфазным регионам. Критический показатель $\tilde{\gamma}$ в обоих случаях примерно равен $1,3 \pm 0,02$. Для отношения амплитуд $\tilde{\Gamma}^{(2)}$ и $\tilde{\Gamma}^{(1)}$ было получено значение $\tilde{\Gamma}^{(2)} / \tilde{\Gamma}^{(1)} = 2,39$. Обратим внимание, что в соответствии с [109] показатель $\gamma = 1,24$, характеризующий обратную восприимчивость в однокомпонентных жидкостях, должен быть перенормирован для смесей $\tilde{\gamma} \rightarrow \gamma / (1 - \alpha) = 1,39$. Универсальное отношение амплитуд в чистых жидкостях равное $\Gamma^{(2)} / \Gamma^{(1)} = 4,85$ должно быть преобразовано в смесях умножением на $(A^{(1)} / A^{(2)})^{\gamma/(1-\alpha)}$, где $A^{(1,2)}$ есть амплитуды изохорной теплоемкости в чистой

жидкости в одно- и в двухфазных областях соответственно и универсальное отношение этих амплитуд, как известно, $A^{(2)} / A^{(1)} = 1,9$.

Преобразование амплитуд $\Gamma^{(2)} / \Gamma^{(1)} \rightarrow \tilde{\Gamma}^{(2)} / \tilde{\Gamma}^{(1)}$ следует из того факта, что на критической изохоре обратная восприимчивость $[\chi_1^{-1}]^{(1,2)}$ ведет себя асимптотически, как $\Gamma^{(1,2)} \cdot h_2^\gamma$, а масштабное поле h_2 можно записать в виде $|h_2| \propto (|\tau(x)| / A^{(1,2)} X_F)^{1/(1-\alpha)}$ (см. например [109]). Здесь $\tau(x) = T / T_c - 1$ и X_F - системно зависимый параметр, который одинаков в одно- и в двухфазных областях. Соответственно, в непосредственной близости к критической точке универсальное соотношение перенормированных амплитуд, по-видимому, становится равно $\tilde{\Gamma}^{(2)} / \tilde{\Gamma}^{(1)} \approx 1,98$. Поэтому промежуточные значения критического показателя $\tilde{\gamma} = 1,3 \pm 0,02$ отношение амплитуд $\tilde{\Gamma}^{(2)} / \tilde{\Gamma}^{(1)} \approx 2,39$ явно указывают, что все экспериментальные данные относятся к диапазону температур, который определяет трансформацию от полностью изоморфного поведения к совершенно перенормированному поведению смеси. Наконец, надо отметить, что результаты позволяют оценить величину амплитуды корреляционной длины ξ_0 в одно- и двухфазной области, которая обычно имеет порядок радиуса межмолекулярного взаимодействия. Можно отметить, что корреляционная длина в двухфазной области относится к одной из фаз жидкой или газовой, которые сосуществуют. Для чистого вещества значение $\xi_0^{(1,2)}$ определяется как коэффициент пропорциональности в асимптотике температурного поведения корреляционной длины ξ на критической изохоре, а именно, $\xi^{(1,2)} = \xi_0^{(1,2)} |\tau|^{-\nu}$, где $\xi_0^{(1,2)}$ - амплитуда корреляционной длины близкая к молекулярному радиусу. Поскольку предполагается $\nu = \gamma / 2$, то в этой работе имеет место следующее выражение для температурной зависимости ξ , имея в виду также перенормировку критических показателей $\tilde{\gamma} \rightarrow \gamma / (1-\alpha)$, то есть

$$\xi^{(1,2)} = \xi_0^{(1,2)} |\tau|^{-\frac{\gamma}{2(1-\alpha)}} = \xi_0^{(1,2)} \left(\frac{\chi_1^{(1,2)}}{\tilde{\Gamma}_0^{(1,2)}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

где $\tilde{\Gamma}_0^{(1,2)}$ есть амплитуда температурной зависимости восприимчивость $\chi_1^{(1,2)}$ на критической изохоре. Заметим, что интенсивность рассеянного света в эксперименте не обращается в бесконечность на конечном угле рассеяния и стремится к B_q . Используя определение параметра B_q в уравнении (15) можно легко увидеть, что

$$\xi_0^{(1,2)} = \frac{1}{q} \sqrt{B_q \tilde{\Gamma}_0^{(1,2)}} \quad (32)$$

Важно, что амплитуда $\tilde{\Gamma}_0^{(1,2)}$ может быть получена из уравнения состояния, представленного в работе [100], как для однофазной, так и для двухфазной области, а именно $\tilde{\Gamma}_0^{(1)} = 0,0397$ и $\tilde{\Gamma}_0^{(2)} = 0,0199$. Учитывая, что экспериментальные условия соответствуют $\lambda = 633$ нм, $\theta = 90^\circ$ и предполагая для коэффициента преломления $n \approx 1$, можно получить значение волнового вектора рассеяния $q \approx 1,4 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$. Таким образом, беря параметр B_q из таблицы и подставляя значения $\tilde{\Gamma}_0$ и q в выражение (32), получаем оценку для амплитуд корреляционной длины $\xi_0^{(1)} = 0,22$ нм и $\xi_0^{(2)} = 0,16$ нм. Этот результат выглядит довольно разумно и согласуется с известными литературными данными [4].

Коэффициент диффузии

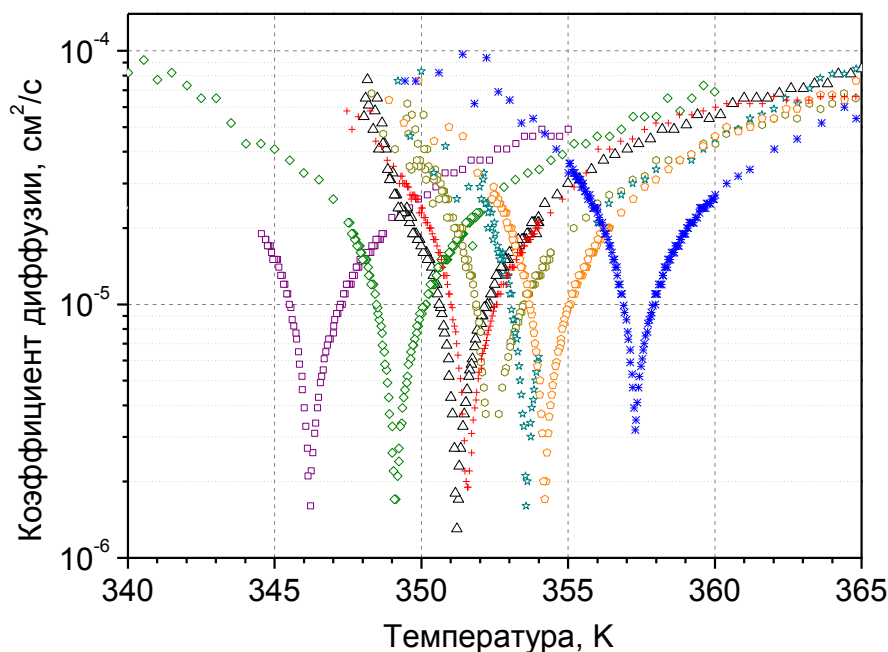
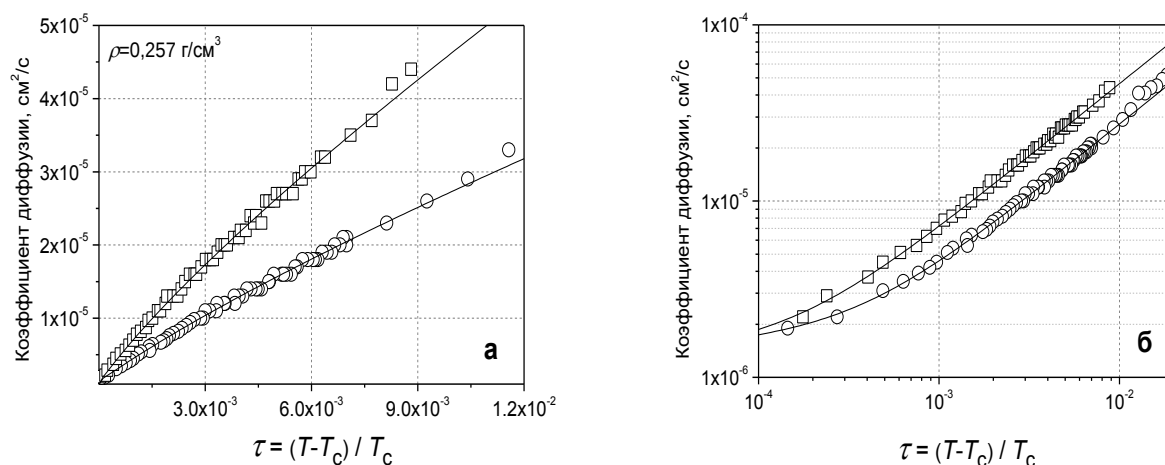


Рисунок 24. Температурная зависимость коэффициента диффузии вдоль измеренных изохор исследуемой смеси. Диапазон плотностей $0,274\text{--}0,239\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Из Рисунка 24 видно, что из измерений температурной зависимости коэффициента диффузии нет возможности с хорошей точностью определить критические параметры смеси (критическую температуру и критическую плотность) т.к. аномальному уменьшению коэффициента диффузии соответствует температурный интервал около 10 K.

В проведенных экспериментах удалось наблюдать только критический коэффициент диффузии. По всей видимости, нет достаточного разрешения экспериментальной техники, чтобы измерить не критические диффузионные моды. В соответствии с проведенной оценкой не критический коэффициент диффузии должен быть около $10^{-3}\text{ см}^2/\text{с}$.



Рисунки 25а и 25б. Температурная зависимость коэффициента диффузии вдоль критической изохоры исследуемой смеси; **а** линейный масштаб, **б** двойной логарифмический масштаб. Квадратные точки – измерение в однофазной области, круглые точки – измерения в двухфазной области.

На Рисунках 25а и 25б представлены зависимости коэффициента диффузии на критической изохоре от безразмерной температуры в линейном и двойном логарифмическом масштабе.

2.2 Определение критических параметров многокомпонентных смесей

Тройная углеводородная смесь метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно, результаты исследования которой методом рассеяния света представлены в данной диссертационной работе, была также исследована другими авторами (Городецкий Е.Е., Беляков М.Ю., Воронов В.П. и Куликов В.Д.) с использованием метода адиабатической калориметрии [100]. Используя предложенный ранее теоретический подход, для исследованной трехкомпонентной углеводородной смеси удалось с хорошей точностью описать экспериментальные точки и, таким образом, определить критические параметры исследованной трехкомпонентной смеси. Для исследованной

трехкомпонентной смеси из результатов обработки экспериментальных данных были получены следующие критические параметры [100]: $T_{\text{крит}} = 351,785 \text{ K}$, $P_{\text{крит}} = 10,2646 \text{ МПа}$ и $\rho_{\text{крит}} = 0,2563 \text{ г/см}^3$. Авторами работы [100] также сделан вывод, что предложенный ими подход для описания физических свойств многокомпонентных смесей в окрестности критической точки универсален, так как не зависит от количества компонент смеси.

Описание экспериментальных данных по рассеянию света и зависимости $P(T)$ вдоль изохор в окрестности критической точки для данной работы были выполнены с использованием результатов теоретической работы [100]. Полученные таким образом из обработки экспериментальных данных по рассеянию света критические параметры трехкомпонентной смеси хорошо согласуются со значениями критических параметров для этой же смеси, полученными в работе [100].

Глава 3. Исследование устойчивости и кинетики агрегации тяжелых фракций в модельных системах и природных нефтях

Агрегация асфальтенов исследовалась в смесях толуол-гептан при четырех различных массовых соотношениях смола/асфальтены $k = 0, 2, 6$ и 10 . Во всех исследованных образцах концентрация асфальтенов в толуоле была $0,1$ г/л.

3.1 Образцы без добавления смол ($k=0$)

Кинетика агрегации в этих образцах была измерена при концентрациях осадителя 57, 60, 63, 66, 73, 78 и 85 % массовых. Результаты представлены на рисунках 26а и 26б.

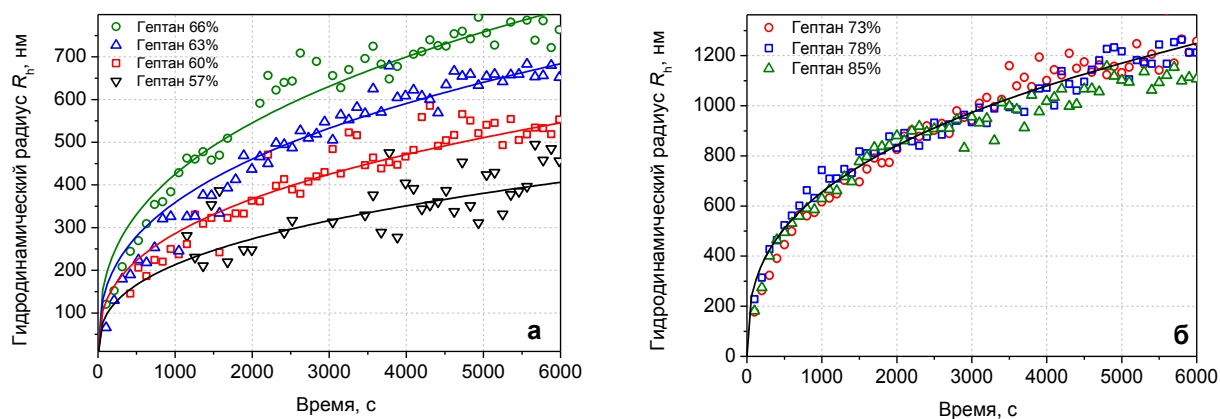


Рисунок 26а и 26б. Зависимость среднего размера агрегатов от времени в образцах не содержащих смол при концентрации осадителя близкой к пороговой и при более высоких концентрациях осадителя.

На рисунке 26а видно, что скорость агрегации при относительно низких концентрациях гептана увеличивается с увеличением концентрации гептана. Однако при более высоких концентрациях гептана (73, 78 и 85%

массовых) скорость агрегации практически перестает зависеть от концентрации гептана, наблюдается насыщение (см. Рисунок 26б). На рисунках 27а и 27б представлены результаты в двойном логарифмическом масштабе. В таком масштабе зависимость среднего размера от времени приобретает линейный вид. Это говорит о том, что зависимость среднего размера от времени для этих измерений имеет степенной вид. За исключением первых 10 минут, в течении которых, по-видимому, идет некоторый переходный процесс, наклон у всех зависимостей можно считать одинаковым, что говорит об одинаковом показателе степени в зависимости среднего размера агрегата от времени.

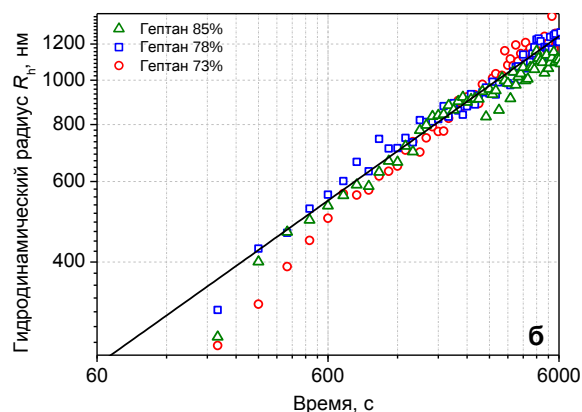
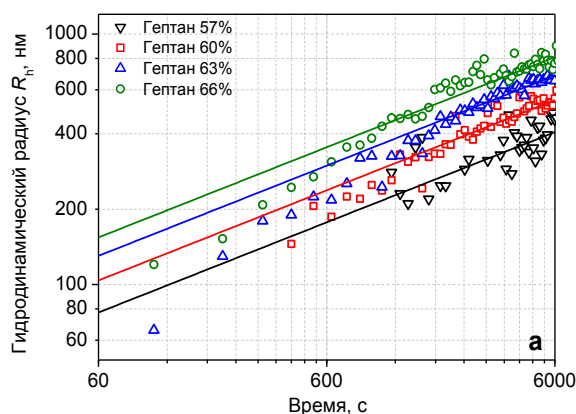


Рисунок 27а и 27б. Данные с Рисунка 26а и 26б представленные в двойном логарифмическом масштабе. Сплошные линии – обработка на линейную зависимость с наклоном 0,36.

Для всех экспериментальных точек зависимость среднего размера агрегата от времени можно аппроксимировать зависимостью вида:

$$R(t) = R_0 \left(1 + \frac{t}{\tau_c} \right)^\alpha \quad (33)$$

с $\alpha = 0,36$, что соответствует диффузионно-лимитированной агрегации ДЛА (*Diffusion-Limited Aggregation, DLA*) [121]. R_0 и τ_c в формуле (33) - размер зародышей агрегатов и характерное время агрегации асфальтеновых комплексов соответственно. При условии $\frac{t}{\tau_c} \ll 1$, которое всегда выполнялось в нашем эксперименте, $R(t) = At^\alpha$, где $A = \frac{R_0}{\tau_c^\alpha}$.

Зависимость амплитуды A от концентрации осадителя представлена на Рисунке 28. Значение амплитуды A растет с увеличением концентрации гептана достигая насыщения приблизительно при 73% гептана. Экстраполяция линейной части этой зависимости к нулевому значению амплитуды позволяет определить возможный порог агрегации асфальтенов в этой системе по гептану в 48%.

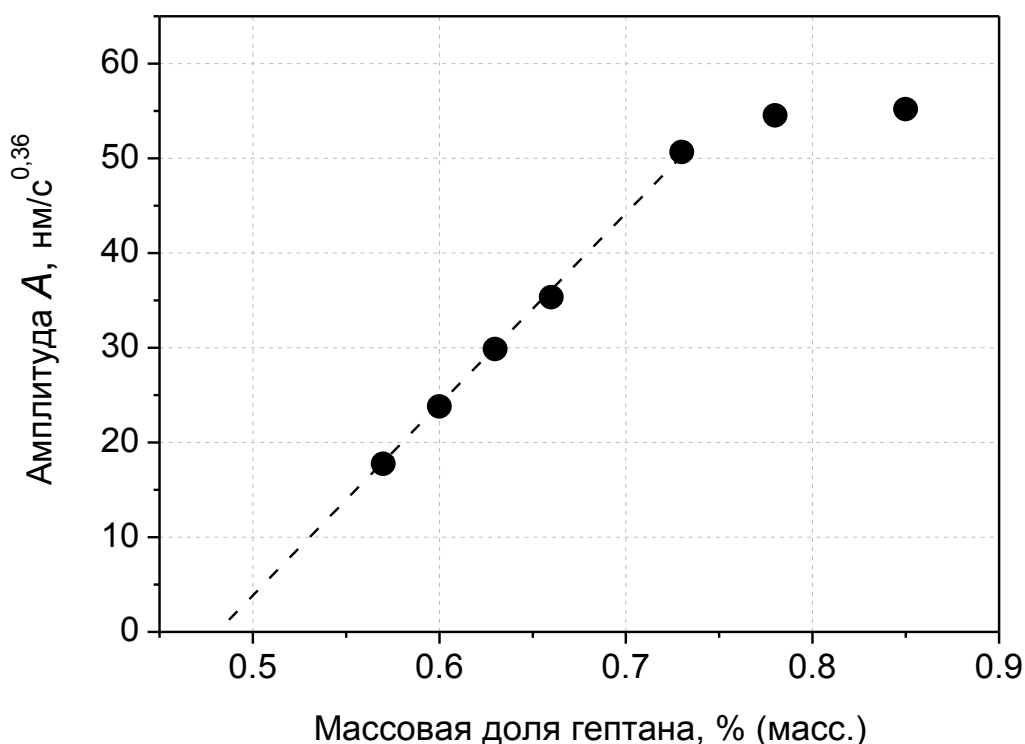


Рисунок 28. Зависимость амплитуды A от концентрации гептана.

Экспериментально определяемым параметром является амплитуда $A = \frac{R_0}{\tau_c^\alpha}$, а не величины отдельно R_0 и τ_c . Соответственно, чтобы определить абсолютную величину характерного времени агрегации τ_c , размер начального значения R_0 должен быть установлен с помощью дополнительных предположений или измерений. В данной работе начальный размер зародышей R_0 был назначен одинаковым для всех исследованных образцов, а именно 3 нм. Любое изменение R_0 в физически разумных пределах приводят к незначительному изменению значений τ_c . Из Рисунка 28 можно заметить, что при высоких концентрациях осадителя (более 75%) наблюдается эффект насыщения амплитуды A . По всей видимости, это связано с тем, что при концентрации осадителя около 75% из раствора выпадают практически все асфальтены и при больших концентрациях осадителя из раствора выпадает приблизительно тоже количества асфальтенов, что и определяет одинаковую амплитуду для высоких концентраций осадителя.

Характерное время τ_c является функцией двух переменных, а именно концентрации гептан x , и отношение массы смол к массе асфальтенов k . Функциональная зависимость характерного времени агрегации, от концентрации гептана показано на Рисунке 29. Нужно отметить, что физический смысл этого характерного времени принципиально отличается от броуновского времени диффузии τ_D , который зависит от выбранного масштаба длины, и который равен характерному времени затухания корреляционной функции на масштабе волнового вектора рассеянного света.

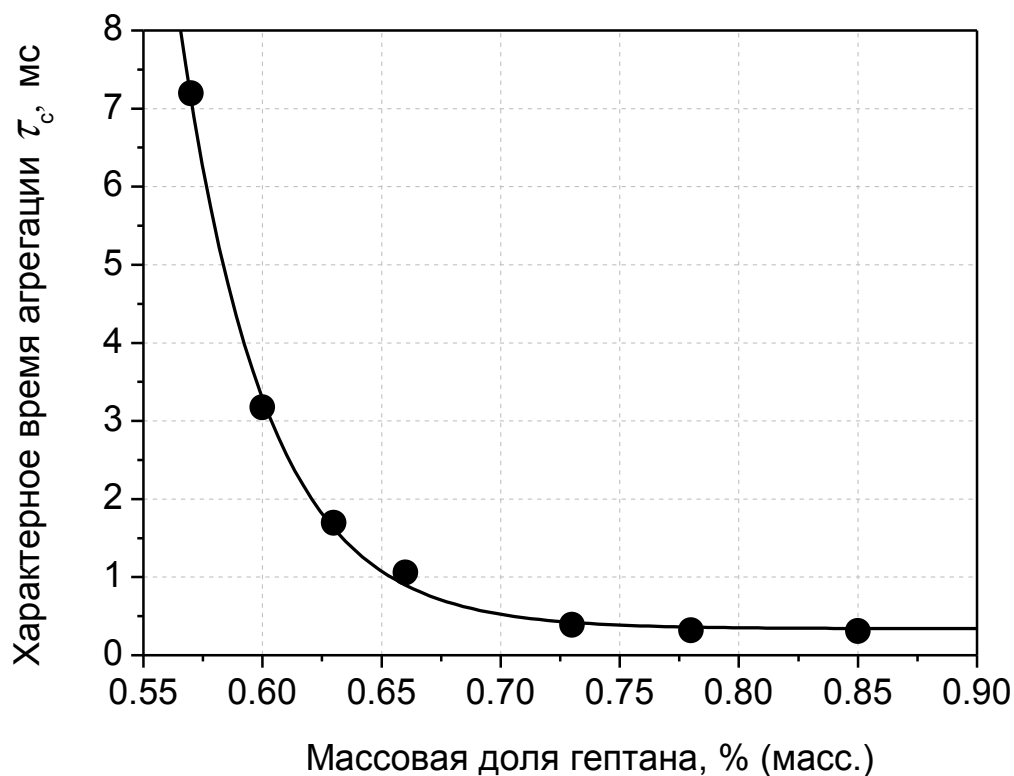


Рисунок 29. Зависимость характерного времени агрегации от концентрации гептана.

3.2 Влияние смол на агрегацию асфальтенов

Основной задачей настоящего раздела было выяснение факторов стабилизации растворов асфальтенов в углеводородных флюидах в природных условиях. Наиболее существенным фактором, определяющим поведение таких растворов, является их состав и, прежде всего, наличие в них смол - веществ, занимающих промежуточное положение между углеводородными компонентами раствора и асфальтенами. Так же как и асфальтены, смолы обладают довольно высоким дипольным моментом и, соответственно, высокой адсорбционной способностью по отношению к асфальтенам. Несмотря на часто встречающиеся в литературе утверждения об определяющей для свойств нефтяных систем роли смол,

экспериментальные данные, количественно характеризующих эту роль, практически, отсутствуют.

В настоящем разделе экспериментально изучено влияние смол на устойчивость раствора асфальтенов в смеси толуол – гептан [122]. Была измерена агрегация асфальтенов в смеси толуол-гептан для трех различных массовых соотношений смола/асфальтены 2, 6 и 10. Концентрация асфальтенов в исходном растворе толуол-асфальтены во всех случаях составляла около 0,1 г/л. Концентрации гептана были 65, 70, 75 и 80% массовых. Рост размера частиц показан на Рисунке 30.

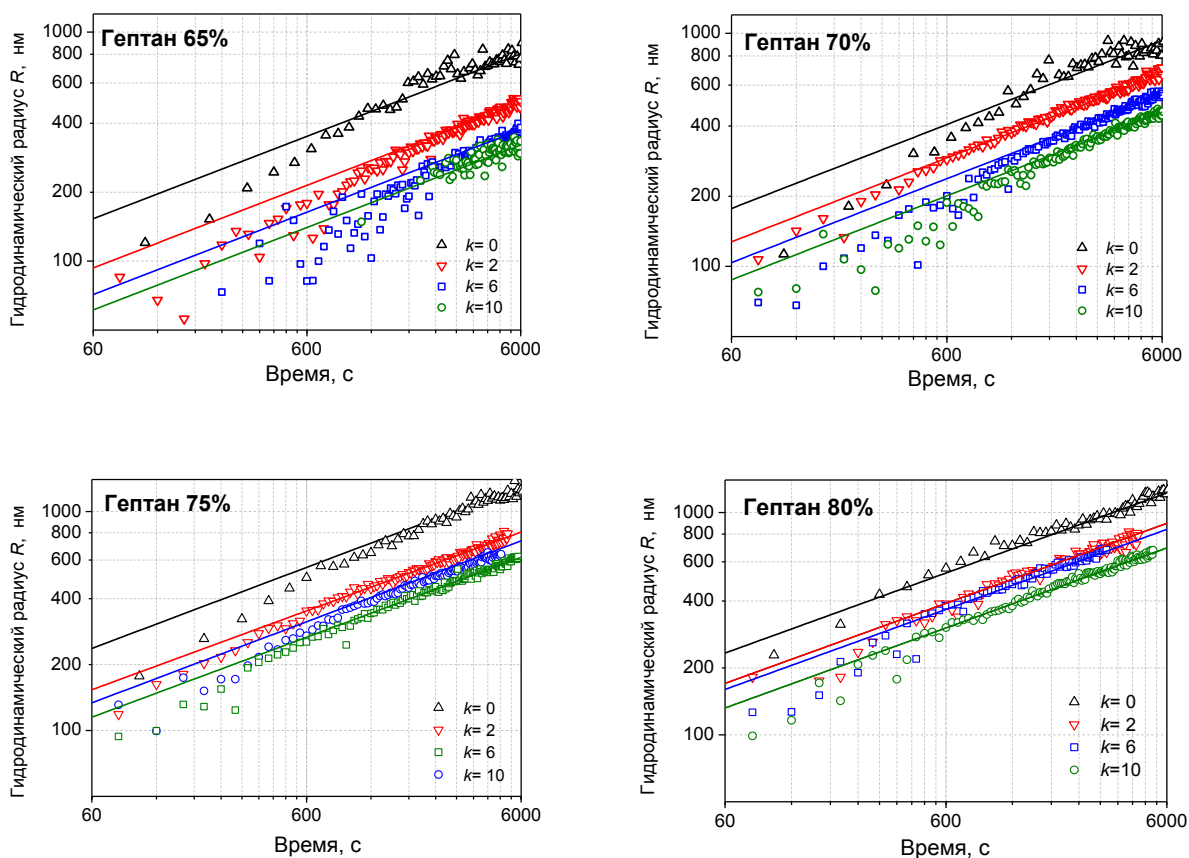


Рисунок 30. Зависимость среднего размера агрегатов асфальтенов от времени в образцах с добавлением смол при концентрациях гептана близких к пороговой.

Как и в образце без смол, агрегация хорошо описывается степенной функцией $R(t) = At^\alpha$ с тем же показателем $\alpha = 0,36$. Значения характерного времени агрегации (в минутах) приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Значения характерных времен агрегации

k , смолы	гептан 0,65	гептан 0,7	гептан 0,75	гептан 0,8
	τ_D , с	τ_D , с	τ_D , с	τ_D , с
0	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,74 \cdot 10^{-5}$	$0,56 \cdot 10^{-5}$
2	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$
6	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$
10	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$2,72 \cdot 10^{-5}$

Предполагая, как и выше, $R_0 = 3 \text{ нм}$ в амплитуде $A = R_0 / \tau_c(x, k)^\alpha$, находим, что при фиксированных значениях концентрации гептан зависимость характерного времени агрегации $\tau_c(x, k)$ от концентрации смолы близка к линейной (Рисунок 31).

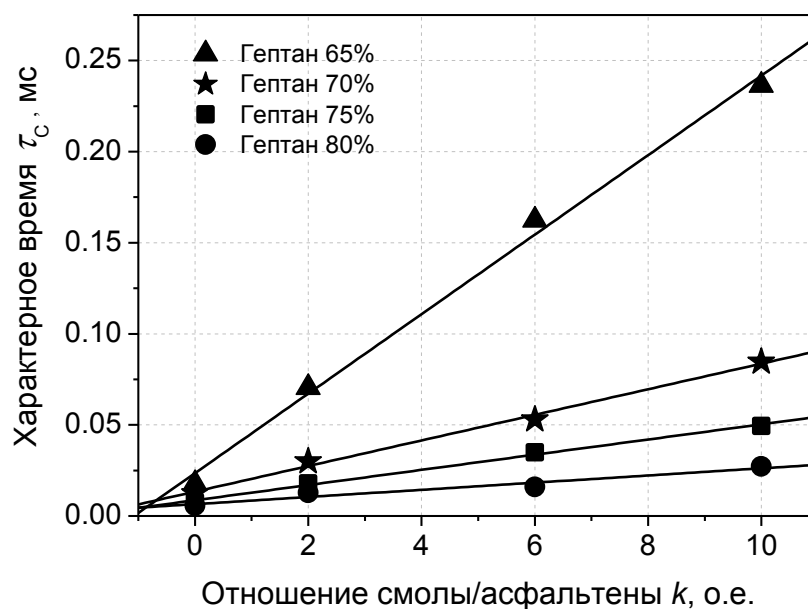


Рисунок 31. Характерное время DLA как функция отношения количества смол к асфальтенам при фиксированном количестве гептана.

Как видно из рисунка, характерные времена агрегации являются линейными функциями концентрации смол. Чем больше концентрация осадителя, или, другими словами, чем дальше система от порога агрегации, тем слабее эффект смол.

3.3 Фрактальная размерность асфальтеновых агрегатов

Агрегация асфальтенов во всех исследованных образцах проходила по механизму диффузионно-лимитированной агрегации (ДЛА), зависимость среднего размера агрегатов от времени при этом имеет степенную зависимость вида $R(t) = At^\alpha$. Значение показателя степени α в этой формуле оказалось практически одинаковым для всех проведенных исследований, как для образцов без смол, так и для образцов со смолами и равным $\alpha = 0.36 \pm 0.04$. Известно, что асфальтеновые агрегаты имеют фрактальную структуру [123, 124, 125, 126]. Показатель степени α в $R(t) = At^\alpha$ связан с фрактальной размерностью d_f асфальтенового агрегата. При этом асфальтены разного происхождения могут иметь разную фрактальную размерность [124, 125]. Более того, связь показателя степени α и фрактальной размерности d_f не является универсальной. Для асфальтеновых агрегатов она отличается от известного соотношения $\alpha = 1/d_f$, которое справедливо для классических коллоидов [121, 127, 128]. Вероятно, такое отличие асфальтенов от классических коллоидов может быть объяснено сложностью структуры асфальтеновых надмолекулярных образований и низким поверхностным натяжением на поверхности асфальтенового агрегата.

В работе [127] для ДЛА рассмотрена зависимость средней массы агрегата от времени следующего вида $dM/dt = \text{const}$. Учитывая $M \propto R^{d_f}$, получим $R(t) \propto t^{1/d_f}$. В работе [128] для фрактальной размерности водного раствора золота было получено значение $d_f = 1.77 \pm 0.05$, что соответствует показателю степени $\alpha = 1/d_f \cong 0.56$. Однако это значение не является

универсальным, например, в работе [129] было показано, что для диффузионно-лимитированной агрегации везикул справедливо соотношение $dM/dt \propto M^{-2}$, которое соответствует $\alpha = 1/3d_f$. Так как фрактальная размерность везикул $d_f = 2$, показатель степени α в $R(t) = At^\alpha$ для агрегатов везикул равен $\alpha = 1/6$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Аналогично, значение $\alpha = 0.36 \pm 0.04$, полученное в данной работе, может быть объяснено, если предположить, что $dM/dt \propto M^{-1/d_f} \propto R$. Тогда $\alpha = 1/(1+d_f)$ соответствует фрактальной размерности асфальтеновых агрегатов $d_f = 1.75 \pm 0.18$. Это значение согласуется с фрактальной размерностью $d_f = 1.75 \pm 0.18$, полученной для классических коллоидных фракталов [126]. Значение показателя степени $\alpha = 0.351$, полученное в работе [130], так же хорошо согласуется с этой фрактальной размерностью.

3.4 Метод определения порога устойчивости

Полученные линейные зависимости для амплитуды A (см. Рисунок 28) от концентрации осадителя для всех исследованных образцов, позволяют предложить новый метод определения порога устойчивости для нефтяных систем. Экстраполяция линейной части такой зависимости до пересечения с линией $y=0$ позволяет определить точку на графике, которой соответствует равное нулю значение амплитуды $A=0$ или, другими словами, так как $A = \frac{R_0}{\tau^{0.36}}$, бесконечно большому значению характерного времени агрегации. Концентрацию осадителя в этой точке можно назвать пороговой для данного образца. По данным из Таблицы 3 на Рисунке 32 построен график зависимости характерного времени агрегации от массовой доли осадителя для исследованных образцов и линейная часть таких зависимостей экстраполирована до пересечения с линией $y=0$. Таким образом, для всех образцов определена пороговая концентрация гептана.

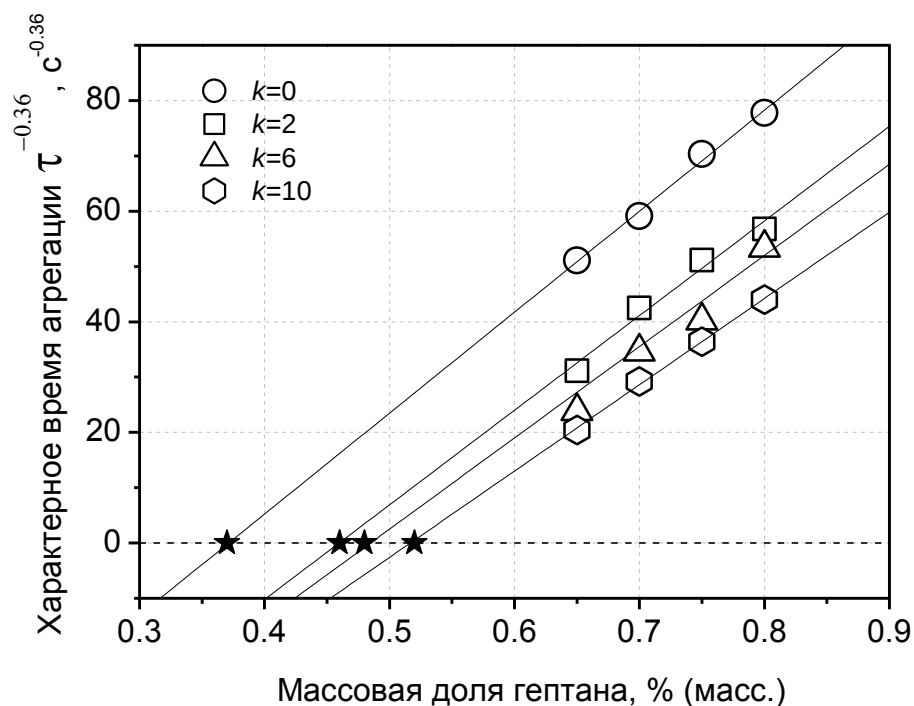


Рисунок 32. Характерное время агрегации в степени $-0,36$ от массовой доли гептана. Определение пороговой концентрации осадителя.

Определенные из Рисунка 32 пороговые концентрации гептана для исследованных растворов с различным содержанием смол показаны в Таблице 4.

Таблица 4. Пороговые концентрации гептана для различных соотношениях смолы/асфальтены в исследованных растворах толуол-асфальтены-гептан-смолы.

Смолы/Асфальтены массовый процент (k_{res})	Пороговая концентрация гептана, массовый процент
0	0,37
2	0,46
6	0,48
10	0,52

3.5 Влияние ультразвукового диспергирования на агрегацию асфальтенов

Как было показано ранее в работе [55 стр. 460-461], если образец раствора асфальтенов, в котором идет процесс агрегации подвергнуть перемешиванию или ультразвуковому диспергированию, то можно разрушить образовавшиеся к этому времени асфальтеновые агрегаты до размеров, с которых начинался рост этих агрегатов, фиксируемый методом ДРС. При этом разрушенные агрегаты стремятся снова к ассоциации. Однако, в этой работе [55] данный эффект не был подробно изучен. В научных публикациях не удалось найти упоминаний об исследовании данного эффекта, который можно назвать повторной агрегацией или реагрегацией асфальтеновых агрегатов. Про применение ультразвуковой обработки в процессе добычи нефти существует ряд статей [131, 132], но все эти работы касаются конечного результата воздействия ультразвуковой обработки – влияние на продуктивность скважины, а не исследования механизмов воздействия ультразвука на надмолекулярные структуры в нефти. Большое число работ посвящено исследованию влияния ультразвукового диспергирования на физико-химические свойства нефти в лабораторных условиях [133-139]. Целью данных работ, в основном, было исследование влияния ультразвуковой обработки на вязкость и улучшение товарных свойств нефтей без детального экспериментального исследования надмолекулярных структур, воздействие на которые, через кавитационный эффект при ультразвуковом диспергировании очень существенно.

Метод ДРС позволяет изучить влияние воздействия ультразвуковой обработки на субмикронном и нано масштабе на процесс образования надмолекулярных структур. Целью данного исследования было изучение методом статического и динамического рассеяния света и методом турбидиметрии (измерение интенсивности светового потока, прошедшего через дисперсную систему) процесса повторной агрегации асфальтенов в

модельных системах толуол-асфальтены-гептан, т.е. процесса ассоциации предварительно выпавших из раствора асфальтенов, а за тем разрушенных механически (перемешивание) или ультразвуковым диспергированием (кавитационный эффект) [140]. Измерения проходили следующим образом: образец толуол-асфальтены-гептан, в котором после добавления гептана прошло более 10 часов и зависимость среднего размера агрегатов от времени при первичной агрегации измерена методом ДРС и можно считать завершилась, подвергался ультразвуковому диспергированию на диспергаторе УЗДН-А (22 кГц, ~75 Вт) в течение 30 секунд. Затем, этот образец помещался в установку ДРС и в автоматическом режиме измерялись временные зависимости интенсивности рассеянного и прошедшего света и средний радиус асфальтеновых агрегатов по протоколу измерений аналогичному с протоколом измерения при первичной агрегации (добавление осадителя) на этом образце. Измерения ДРС и интенсивности рассеянного света производились под углом 90 градусов. Предварительно было установлено, что продолжительность обработки ультразвуком не влияет на последующий результат измерений ДРС на данных образцах, по этой причине время обработки было выбрано 30 секунд. Для измерения интенсивности прошедшего через образец света на экспериментальной установке *Photocor Complex* [80] был дополнительно установлен фотодиод с фокусирующей линзой на пути распространения лазерного луча, после прохождения луча через образец. Т.к. изменение интенсивности прошедшего света в процессе агрегации на исследованных образцах невелико, данные исследования проводились на цилиндрических кюветах с большим внутренним радиусом, тем самым был увеличен путь лазерного луча в образце. Вместо кювет диаметром 12 мм, измерения проводились на кюветах диаметром 23 мм.

Первичная агрегация (с добавлением гептана)

Агрегацию асфальтенов, которая протекает после добавления осадителя, будем называть первичной, а агрегацию асфальтенов, которые выпали из раствора ранее и были подвергнуты механическому или кавитационному воздействию для дробления на более мелкие части, будем называть вторичной агрегацией. При этом на одном образце растворитель-асфальтены-осадитель вторичную агрегацию можно инициировать многократно, в этом случае можно говорить о количестве циклов вторичной агрегации на данном образце. Один цикл вторичной агрегации состоит из процесса разбиения имеющихся в образце асфальтеновых агрегатов на более мелкие по средствам механического перемешивания образца или ультразвукового диспергирования и процесса агрегации структур, образовавшихся после дробления.

Измеренные при первичной агрегации временные зависимости интенсивности прошедшего и рассеянного света, а также измеренный методом ДРС размер асфальтеновых агрегатов в исходном растворе асфальтенов в толуоле 0,1 г/л с добавлением 69% гептана представлен на Рисунках 33а и 33б.

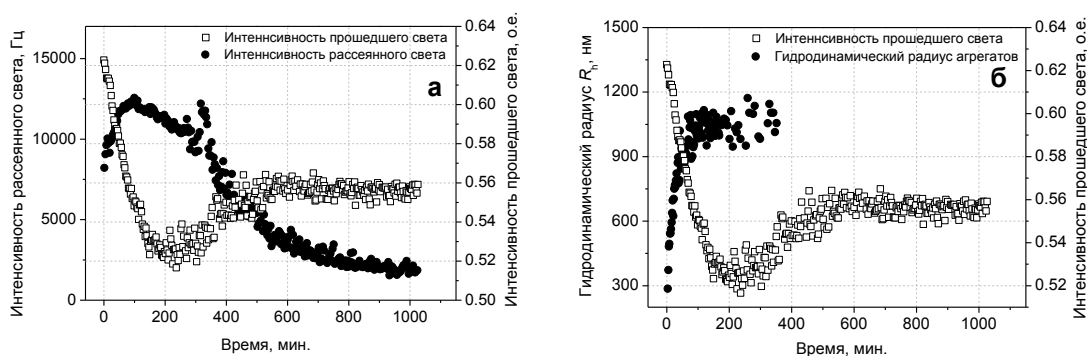


Рисунок 33а и 33б. Временные зависимости интенсивности прошедшего света, интенсивности рассеянного света и гидродинамического радиуса асфальтеновых агрегатов в растворе асфальтенов в толуоле 0,1 г/л с добавлением 69% гептана.

Из Рисунков 33а и 33б видно, что первые 200 минут средний размер асфальтовых агрегатов интенсивно растет при первичной агрегации, что сопровождается увеличением интенсивности рассеяния. Рост интенсивности рассеяния легко объясним, т.к. изначально, до добавления гептана, раствор асфальтенов в толуоле представлял собой истинный раствор, в котором свет рассеивается только на флуктуациях концентрации [1, 59, 60], это рассеяние достаточно слабое. Добавление гептана приводит к нарушению устойчивости в данном растворе и выпадению из него части асфальтенов [6], которые склонны к ассоциации и образованию агрегатов [7-9, 14-16, 141], что и приводит к появлению новых оптических неоднородностей, вызывающих резкий рост интенсивности рассеяния. На фоне увеличения концентрации рассеивателей (выпадение асфальтенов из раствора), вклад в рост интенсивности рассеяния оказывает и рост размера асфальтовых агрегатов. При этом интуитивно понятно поведение интенсивности проходящего света, которая уменьшается после добавления гептана. В образце на пути лазерного луча появляются рассеиватели, которых в истинном растворе, до добавления гептана, не было – это должно приводить к уменьшению интенсивности проходящего света, т.к. часть этого света теперь будет рассеяна появившимися оптическими неоднородностями. Однако, до выхода на равновесное значение, интенсивность прошедшего света, в интервале между 200 и 500 минутами, увеличивается. Вероятно, это связано с тем, что влияние на интенсивность прошедшего света от процесса седиментации на этом интервале времени преобладает над влиянием на интенсивность прошедшего света от процесса агрегации и выпадения асфальтенов из раствора. Процесс выпадения асфальтенов из раствора и их агрегация к этому времени находится на финальной стадии, а седиментация крупных агрегатов «просветляет» образец. После 500 минут интенсивность прошедшего света практически не меняется, образец приходит к равновесному состоянию.

Вторичная агрегация (после ультразвукового диспергирования)

На Рисунках 34а и 34б представлены измеренные при вторичной агрегации временные зависимости интенсивности прошедшего и рассеянного света, а также измеренный методом ДРС размер асфальтовых агрегатов в том же растворе асфальтенов, что и на Рисунке 33а и 33б.

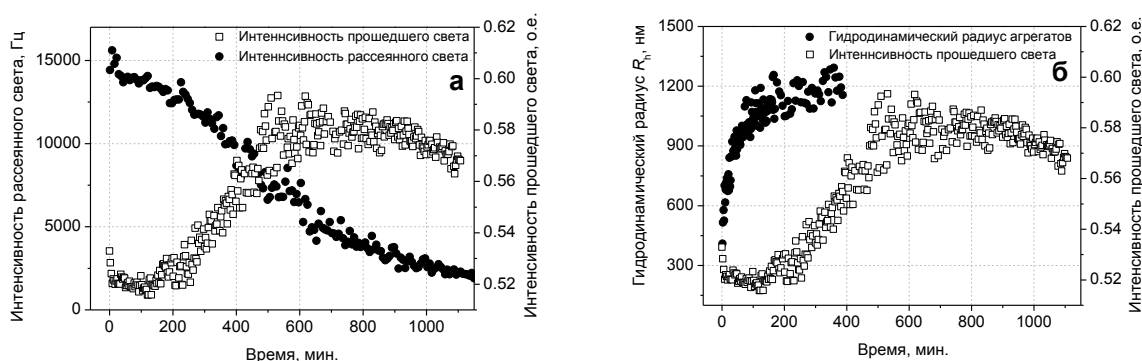


Рисунок 34а и 34б. Временные зависимости интенсивности прошедшего света, интенсивности рассеянного света и гидродинамического радиуса асфальтовых агрегатов в растворе асфальтенов в толуоле 0,1 г/л с добавлением 69% гептана при вторичной агрегации.

В отличие от временных зависимостей интенсивности прошедшего и рассеянного света для первичной и вторичной агрегации, которые измерялись более 1000 минут, измерение размера асфальтовых агрегатов было возможным только первые 300-400 минут после начала агрегации, после этого времени, по всей видимости, из-за сильной полидисперсности образцов и седиментации, получить достоверный результат о среднем размере асфальтовых агрегатов в образце методом ДРС не было возможным. Корреляционные функции интенсивности рассеянного света, измеренные на таком образце, не представлялось возможным обработать однозначно на экспоненциальную зависимость и получить достоверную информацию о среднем размере рассеивателей.

Зависимости среднего размера асфальтовых агрегатов от времени для этих двух экспериментов были практически одинаковы, эти зависимости представлены на Рисунке 35. Можно заметить разницу во времени, через которое образец становится сильно полидисперсным с седиментирующими, доросшими до больших размеров, асфальтовыми агрегатами, когда метод ДРС становится неприменим для измерений таких образцов. Для первичной агрегации это время около 350 минут, а для вторичной около 400 минут.

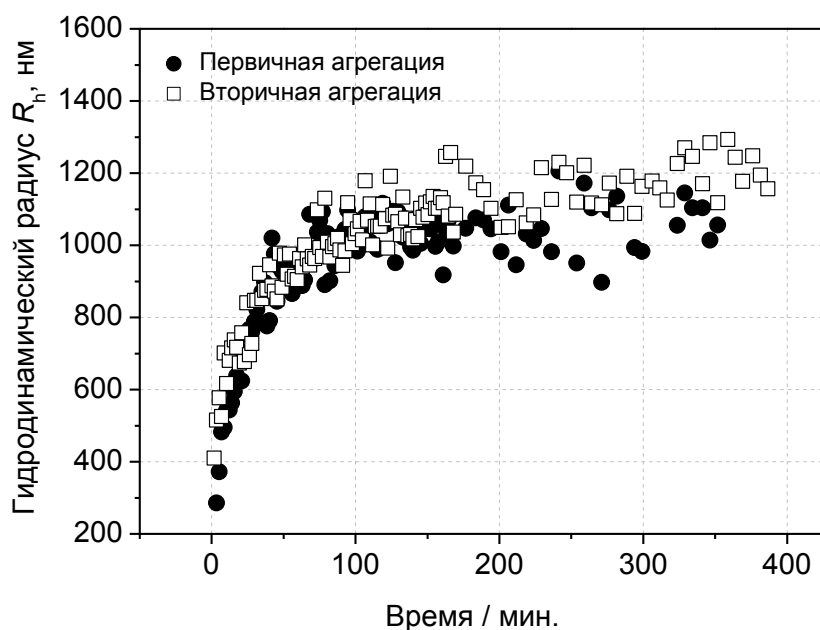


Рисунок 35. Зависимость среднего размера асфальтовых агрегатов от времени для образца 0,1 г/л асфальтонов в толуоле с добавлением 69% гептана. Первичная агрегация и вторичная агрегация на том же образце после ультразвукового диспергирования.

Не смотря на то, что средние размеры асфальтовых агрегатов при первичной и вторичной агрегации ведут себя практически идентично, зависимости от времени интенсивности рассеянного и прошедшего света имеют существенные отличия. Сравнение зависимостей интенсивностей прошедшего и рассеянного света от времени для первичной и вторичной агрегации представлены на Рисунке 36а и 36б.

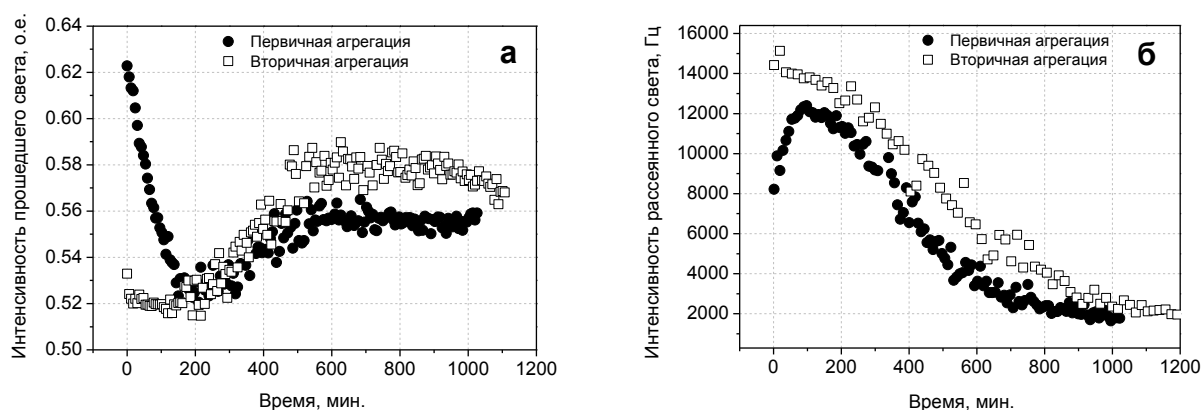


Рисунок 36а и 36б. Зависимость интенсивностей прошедшего и рассеянного света от времени при первичной и вторичной агрегации для образца 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 69% гептана.

Из Рисунка 36а и 36б видно, что первые 200 минут при первичной и вторичной агрегации зависимости интенсивностей прошедшего и рассеянного света от времени ведут себя по-разному. Спустя это время, зависимость интенсивности проходящего света и интенсивность рассеянного света от времени становится практически одинаковой для первичной и вторичной агрегации. Начальный этап первичной и вторичной агрегации принципиально отличается. При первичной агрегации рост асфальтеновых агрегатов вызван выпадением молекул асфальтенов из раствора, а при вторичной агрегации выпадения асфальтенов из раствора, по всей видимости, нет, рост асфальтеновых агрегатов при этом обусловлен исключительно ассоциацией, предварительно разбитых ультразвуковым диспергированием, агрегатов в новые образования.

Важно отметить, что при вторичной агрегации интенсивность рассеянного света со временем уменьшается в течение всего времени наблюдения, не смотря на то, что средний размер асфальтеновых агрегатов за первые 200 минут увеличивается более чем в десять раз, что, казалось бы, должно приводить к росту интенсивности рассеяния.

Интенсивность прошедшего света при вторичной агрегации (см. Рисунок 36а) стремительно уменьшается первые 2-3 минуты после диспергирования, затем уменьшение интенсивности происходит медленно, а спустя 150-200 минут интенсивность прошедшего света начинает расти и выходит на равновесное значение после 500 минут, очень схоже, как и при первичной агрегации. При этом первые 100-150 минут вторичной агрегации, когда средний размер агрегатов асфальтенов интенсивно растет, существенных изменений в интенсивности прошедшего света не наблюдается, как это было при первичной агрегации. Приблизительно с 200-ой минуты при вторичной агрегации интенсивность прошедшего света начинает расти, это соответствует тому моменту времени, когда средний размер асфальтеновых агрегатов перестает сильно меняться со временем и разброс в определение среднего размера агрегатов увеличивается. Вероятно, на этом интервале времени, как отмечалось ранее в тексте, преобладает процесс седиментации асфальтеновых агрегатов, доросших до размеров, неспособных удерживаться броуновским движением в объеме и под действием гравитации осаждающихся на дно кюветы, приводя, тем самым, к росту интенсивности прошедшего света в образце.

Ситуация меняется при проведении нескольких циклов процедуры диспергирования. Как видно из Рисунка 37, четырехкратная обработка раствора ультразвуком, не меняет характера процесса агрегации. Однако последующие циклы обработки резко замедляют процесс агрегации. После седьмого цикла наблюдается стабилизация агрегатов на размере около 200 нм.

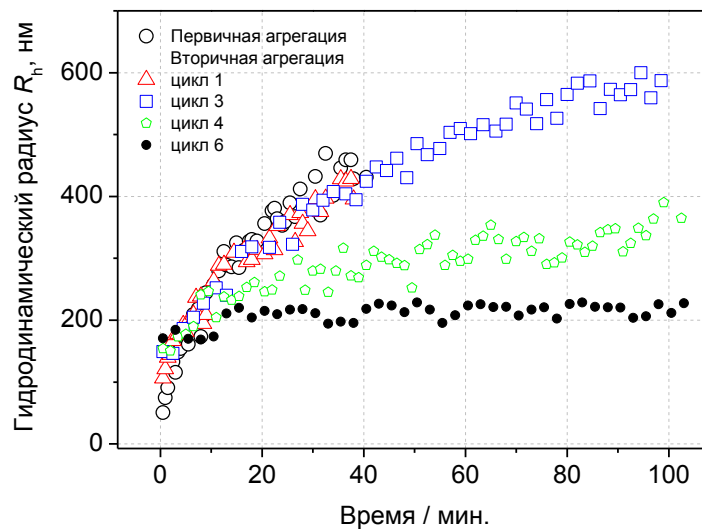


Рисунок 37. Многократное ультразвуковое диспергирование. Образец 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 69% гептана.

Вторичная агрегация с добавлением смол

Исследования вторичной агрегации были проведены на ряде образцов асфальтенов Абдрахмановской площади выделенных из нефтей разных отложений. Для асфальтенов из нефти карбоновых отложений было проведено девять циклов вторичной агрегации на образце 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с 65% гептана. При этом эффекта стабилизации асфальтеновых агрегатов на этом образце не наблюдалось. В связи с предположением, что эффект стабилизации асфальтеновых агрегатов, описанный в предыдущей главе, может быть вызван смолам, не отмытыми до конца в процессе выделения асфальтенов из нефти, было решено добавить в данный образец, на котором эффект стабилизации асфальтеновых агрегатов отсутствует, небольшое количество смол (образец смол, описанный в главе 4.2 Влияние смол на агрегацию асфальтенов). Зависимость интенсивности рассеяния и среднего радиуса асфальтеновых агрегатов от времени при вторичной

агрегации с добавлением смол для этого образца представлены на Рисунке 38а и 38б.

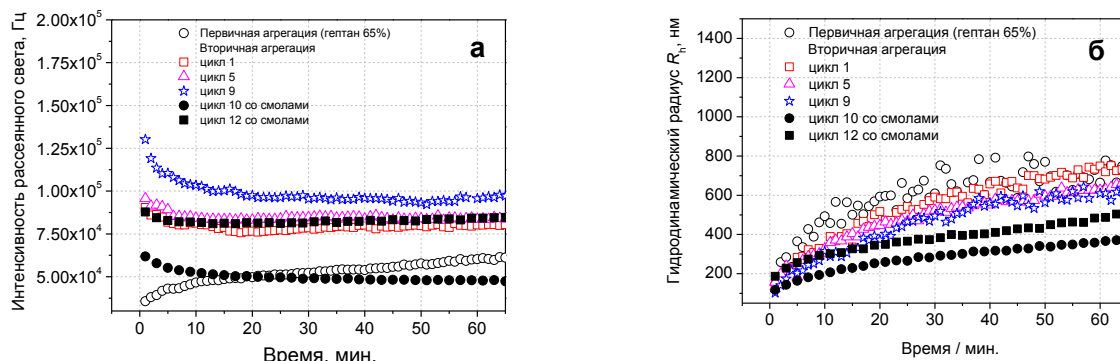


Рисунок 38а и 38б. Зависимость интенсивности рассеяния и среднего радиуса асфальтовых агрегатов от времени при вторичной агрегации с добавлением смол для образца 0,1 г/л асфальтены каменноугольного периода (карбон) в толуоле с добавлением 65% (вес.) гептана. Смолы добавлены после девятого цикла вторичной агрегации.

Для образцов асфальтенов из отложений девона было проведено пятнадцать циклов вторичной агрегации на образце 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с 65% гептана. При этом эффекта стабилизации асфальтовых агрегатов на этом образце не наблюдалось. В данный образец также было добавлено небольшое количество смол. Зависимость интенсивности рассеяния света и среднего радиуса асфальтовых агрегатов от времени при вторичной агрегации с добавлением смол для этого образца представлены на Рисунке 39а и 39б.

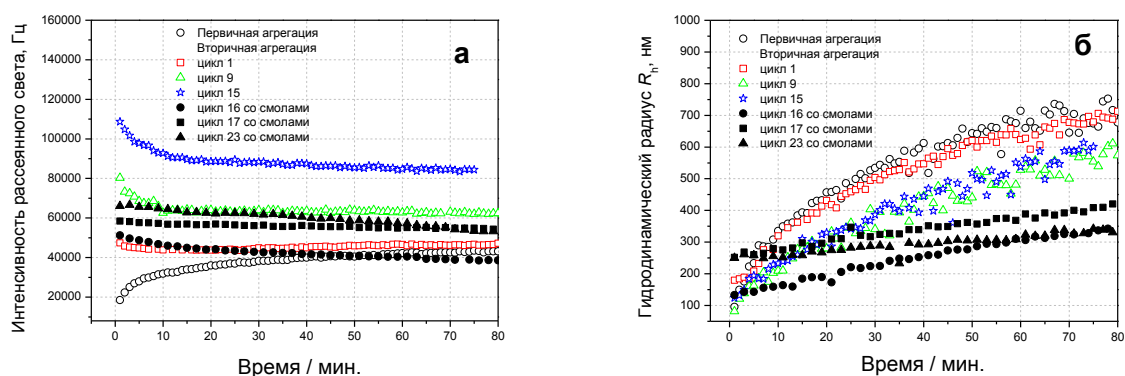


Рисунок 39а и 39б. Зависимость интенсивности рассеяния и среднего радиуса асфальтеновых агрегатов от времени при вторичной агрегации с добавлением смол для образца 0,1 г/л асфальтены (девон) в толуоле с добавлением 65% (вес.) гептана. Смолы добавлены после пятнадцатого цикла вторичной агрегации.

3.6 Исследование стабильности природных нефтей методом ДРС

В данной части диссертационной работы представлены результаты исследования устойчивости к выпадению тяжелых фракций природных нефтей Урус-Тамакского месторождения республики Татарстан (РТ). Методом динамического рассеяния света исследована устойчивость к выпадению асфальто-смолистых соединений в образцах нефтей из разных горизонтов [142].

Экспериментальное оборудование и приготовление образцов

Объектами исследования являются нефти Урус-Тамакского месторождения РТ добытые с разных горизонтов. Всего десять образцов. Для их исследования использовалась специальная юстировка прибора ДРС для

непрозрачных образцов «*Back Scattering*». Основное отличие этой юстировки от стандартной заключается в измерение рассеянного света не из центра кюветы, а из пристеночной области кюветы с непрозрачным образцом, где лазерный луч успевает пройти путь в исследуемом образце в несколько миллиметров, прежде чем полностью поглотиться образцом. Угол рассеяния в такой юстировке прибора 152 градуса.

Образцы нефтей были предоставлены для исследований с.н.с., д.х.н. Петровой Любовью Михайловной (лаборатория переработки нефти и природных битумов) Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН). Для данных образцов нефтей в ИОФХ КазНЦ РАН были определены физико-химические свойства и компонентный состав (Таблицы 5 и 6).

Таблица 5. Физико-химические свойства и компонентный состав нефтей Урус-Тамакского месторождения (УВ- углеводороды, Сб- смолы бензольные, Ссп-б- смолы спирто-бензольные, А- асфальтены)

Номер скважины	Возраст	Плотность, г/см ³	Вязкость, сСт	Содержание, % мас.			
				УВ	Сб	Ссп-б	А
227	C ₁ ^{bb}	0,8795	24,4	72,4	18,0	6,2	3,4
458	C ₁ ^{bb}	0,8761	26,9	72,2	18,2	6,2	3,4
422	C ₁ ^{bb}	0,8862	27,3	70,8	19,6	5,1	4,4
412	C ₁ ^{bb}	0,8913	32,9	67,5	18,6	8,9	5,0
449	C ₁ ^{ks}	0,8717	18,3	74,8	14,8	7,1	3,3
469	C ₁ ^{ks}	0,8779	22,0	72,5	15,6	7,9	4,0
472	C ₁ ^{ks}	0,8726	20,1	74,7	16,0	5,2	4,1
474	C ₁ ^{ks}	0,8739	18,8	73,3	16,3	7,1	3,4
306	D ₁ ^{ph}	0,8613	20,3	75,4	16,6	5,4	2,6
301	D ₃ st	0,8361	9,2	83,5	10,4	4,7	1,4

Для всех образцов нефтей титрованием определялась минимальная концентрация гептана необходимая для появления частиц в образце

фиксируемых методом ДРС - пороговая концентрация. В Таблице 6 приведены полученные значения предельной концентрации гептана для каждой из десяти нефтей.

Таблица 6. Состав НДС по данным компонентного состава нефтей (ССЕ- сложная структурная единица, ДС- дисперсионная среда, С- смолы, А- асфальтены, Ссп-б- смолы спирто-бензольные)

Номер скважины	Пороговая концентрация гептана, % масс.	ССЕ/ДС	С/А	Ссп-б/А
227	50,4	0,38	7,1	1,82
458	47	0,39	7,2	1,82
422	47	0,41	5,6	1,16
412	56,9	0,48	5,5	1,78
449	38	0,34	6,6	2,22
469	36	0,38	5,9	1,98
472	31	0,34	5,2	1,27
474	30	0,36	6,9	2,09
306	41	0,39	8,5	2,08
301	16,3	0,20	10,8	3,36

Физико-химические свойства нефтей и устойчивость к выпадению тяжелых фракций при добавлении осадителя

Асфальтены определяют как фракцию нефти нерастворимую в н-алканах (пентан, гептан), но растворимую в толуоле. Добавление гептана, в нефть нарушает устойчивость асфальто-смолистых компонентов и приводит к их выпадению в виде твердой фазы. В данной работе определена устойчивость данных образцов нефтей по отношению к выпадению асфальто-смолистых компонент при добавлении осадителя (гептана). Сопоставление полученных экспериментальных данных по пороговой

концентрации гептана с физико-химическими свойствами исследованных образцов нефти позволило выявить существенную корреляцию этого параметра с такими свойствами нефтей, как их вязкость, характерный состав и некоторые другие свойства.

На рисунках 40-43 приведены экспериментально выявленные зависимости пороговой концентрации осадителя от некоторых физико-химических параметров нефтей. На этих графиках, наряду с результатами, полученными на образцах нефти республики Татарстан (круглые закрашенные точки), приведены, так же, результаты по исследованным ранее нефтям месторождений США (квадратные точки) [55]. Для наглядности результатов по оси абсцисс отложена пороговая концентрация осадителя, а по оси ординат - один из параметров нефти.

Относительная концентрация сложных структурных единиц – пороговая концентрация осадителя

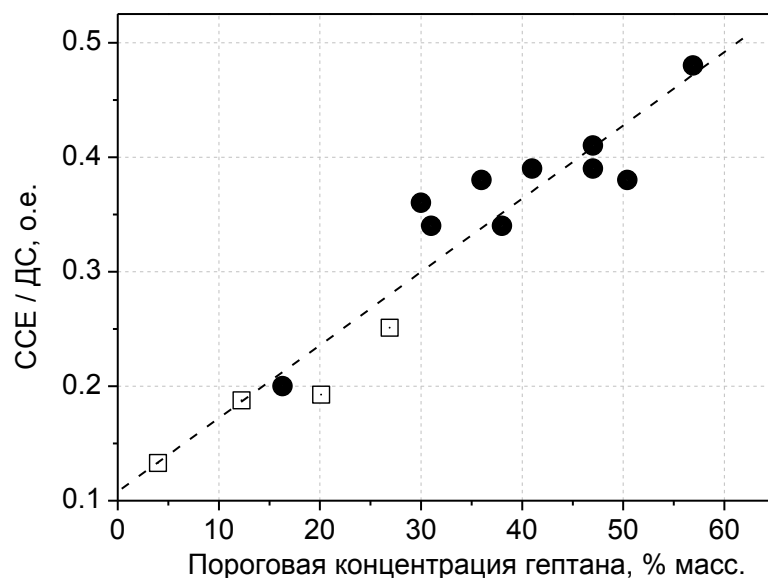


Рисунок 40. Корреляция отношения ССЕ/ДС с пороговой концентрацией осадителя. Круглые точки- образцы нефти Урус-Тамакского месторождения РТ, квадратные точки- образцы нефти месторождений США.

Из рисунка 40 видна корреляция такого параметра исследованного образца, как относительная концентрация сложных структурных единиц с пороговой концентрацией осадителя

Концентрация смол – пороговая концентрация осадителя

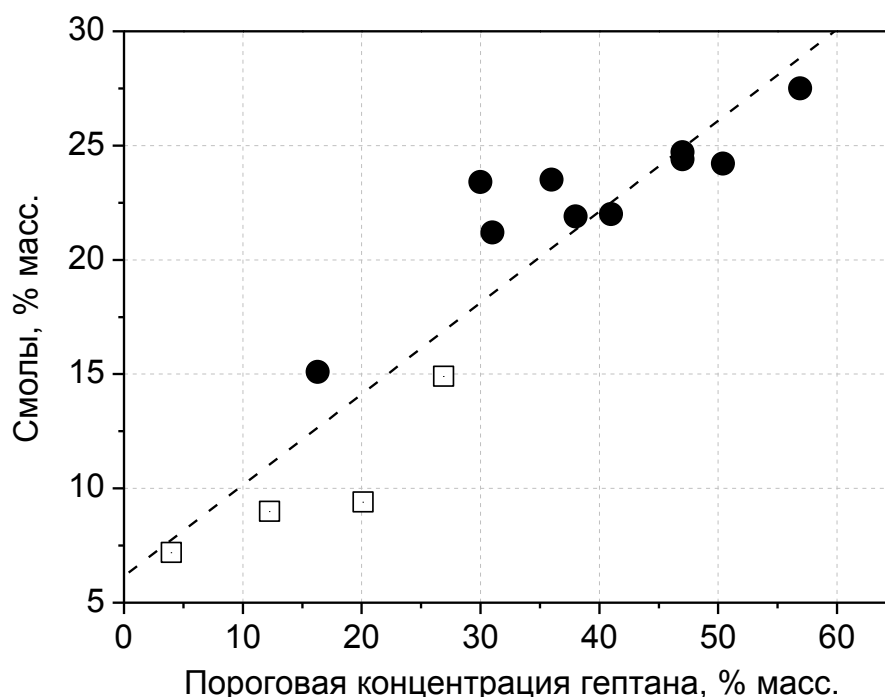


Рисунок 41. Корреляция количества смол в образце нефти с пороговой концентрацией осадителя. Круглые точки- образцы нефти Урус-Тамакского месторождения РТ, квадратные точки- образцы нефти месторождений США.

Известно, что смолы, являясь со-ПАВ, стабилизируют асфальтены и препятствуют их агрегации. Для нефтей месторождений республики Татарстан и США это подтверждено экспериментально на Рисунке 41.

Вязкость - пороговая концентрация осадителя

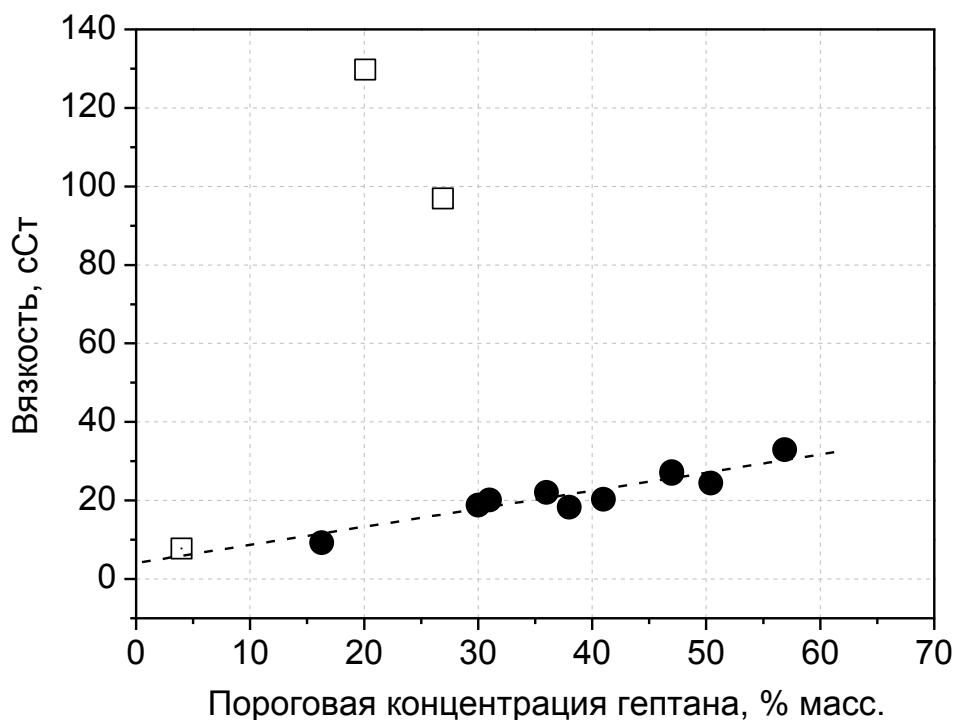


Рисунок 42. Корреляция вязкости нефтей с пороговой концентрацией осадителя. Круглые точки- образцы нефти Урус-Тамакского месторождения РТ, квадратные точки- образцы нефти месторождений США.

Для нефтей месторождений США, две точки с высокой вязкостью выпадают из этой линейной зависимости (см. Рисунок 42). Нефти, соответствующие этим двум точкам, отличаются от двух других нефтей месторождений США только отношением количества в них ароматических углеводородов к предельным, по содержанию смол и асфальтенов все четыре нефти США очень похожи между собой. Содержание ароматических и предельных углеводородов в этих нефтях было определено по SARA-анализу. К сожалению, для нефтей республики Татарстан SARA-анализ не проводился, и нет возможности подтвердить или опровергнуть предположение об отклонении от линейной зависимости двух нефтей

месторождений США по параметру отношения ароматических к предельным углеводородам.

Плотность - пороговая концентрация осадителя

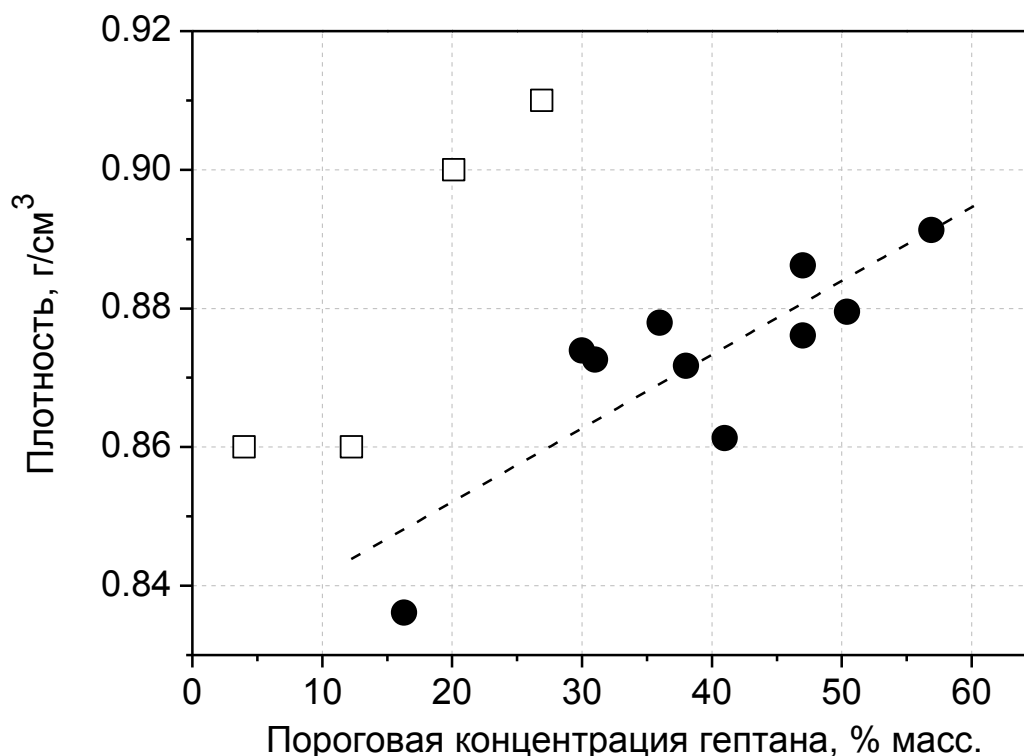


Рисунок 43. Корреляция пороговой концентрации осадителя с плотностью нефтей.

Хорошо известно, что легкие нефти являются менее устойчивыми по отношению к выпадению асфальто-смолистых компонент и вызывают множество проблем в процессе их добычи, хранения и транспортировки в отличие от более тяжелых нефтей. Проведенные нами исследования на десяти образцах нефти по устойчивости к выпадению АС компонент не противоречат этому факту. Однако, нефти республики Татарстан и нефти месторождений США не лежат на одной прямой (см. Рисунок 43).

На рисунках 44а и 44б представлены другие параметры, влияющие на устойчивость нефтей.

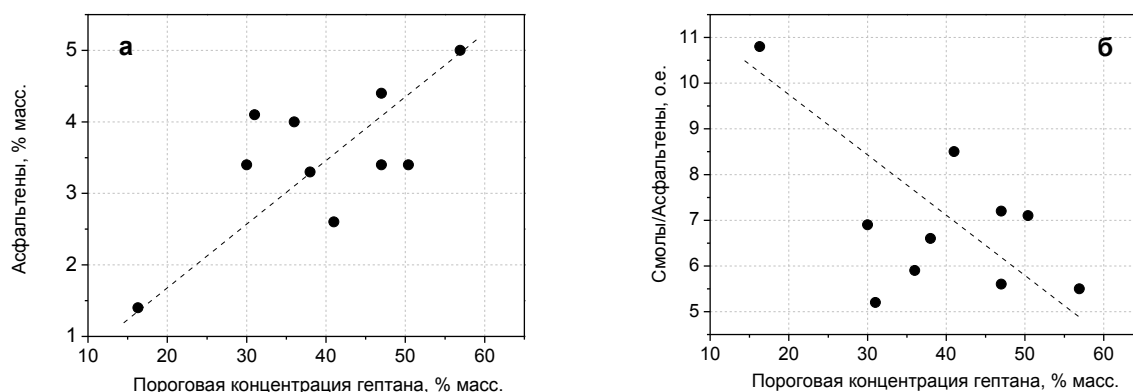


Рисунок 44а и 44б. Корреляции пороговой концентрации осадителя с содержанием асфальтенов и с соотношением смолы/асфальтены в нефтях.

Сравнивая графики на рисунке 41 и рисунке 44а видно, что более сильная корреляция устойчивости нефтей с содержанием смол, чем с содержанием асфальтенов. Однозначной зависимости устойчивости исследованных нефтей от отношения смол к асфальтенам не наблюдается (Рисунок 44б).

Заключение и выводы

Многокомпонентные углеводородные смеси

В данной работе было продемонстрировано, что подход на основе параметризации всех термодинамических величин в многокомпонентных смесях через два масштабных поля позволяет адекватно описать основные свойства смеси в широкой окрестности критической точки жидкость-пар. Рассеяние света является наиболее эффективным методом изучения аномального поведения термодинамических величин вблизи критических точек смесей.

Асфальтены

Методом динамического и статического рассеяния света проведены исследования коллоидной структуры нефтяных систем. Изучено влияние смол на процесс выпадения асфальтенов из раствора, а также возможность стабилизации раствора асфальтенов ультразвуком. Объектом исследования были модельные системы растворов асфальтенов и их фракций в толуоле.

Исследование агрегации асфальтенов в растворе 0,1 г/л в толуоле (с добавлением смол и без смол) методом динамического рассеяния света при добавлении гептана показали, что наблюдается агрегация ограниченная диффузией, так называемая диффузионно-лимитированная агрегация, т.е. средний размер агрегатов имеет степенную зависимость от времени $R(t) \propto t^\alpha$. Характерное время агрегации экспоненциально убывает при увеличении концентрации осадителя, но растет линейно при увеличении концентрации смол. Пороговая концентрация гептана возрастает при добавлении смол, но только для относительно небольшого содержания смол - при отношении масс смолы/асфальтены ниже 6. Предложена простая модель, основанная на

концепции избыточной поверхностной энергии асфальтовых кластеров, которая объясняет поведение характерного времени агрегации и величину показателя α . Это значение напрямую связано с фрактальной размерностью d_f асфальтовых агрегатов как $\alpha = 1/(1 + d_f)$.

Отметим, что наблюдаемый характер агрегации реальных асфальтовых в растворе толуол/гептан удивительно похож на характер агрегации *hexa-tert-butylhexa-perihexabenzocoronene* [74], что подтверждает возможность моделирования агрегации асфальтовых.

В работе показано, что смолы существенно замедляют скорость агрегации асфальтовых и повышают устойчивость системы к выпадению асфальтовых из раствора (повышают пороговую концентрацию гептана – *Onset point*).

На основе проведенных исследований по влиянию смол на кинетику агрегации асфальтовых предложен новый, высокочувствительный метод оценки эффективности ингибиторов выпадения асфальтовых из раствора. По сравнению с используемыми в настоящее время методами оценки эффективности ингибиторов выпадения асфальтовых данный метод позволяет определить эффективность ингибирования на нано- и субмикронном уровне и позволяет зафиксировать начало выпадения асфальтовых на самых ранних стадиях, когда количество выпавших асфальтовых мало и другие методы не могут зафиксировать момент нарушения устойчивости нефтяной системы.

Впервые показано, что после однократной обработки ультразвуком осадка, образовавшегося в результате добавления гептана и последующей агрегации асфальтовых, характер повторной агрегации этих диспергированных асфальтовых воспроизводит характер первичной агрегации, вызванной добавлением осадителя. Однако многократная обработка осадка ультразвуком может приводить к замедлению повторных агрегаций и к последующей стабилизации наноагрегатов асфальтовых на сравнительно небольших размерах порядка 200 нм. Наблюдаемый эффект

самоингибирования асфальтовых агрегатов является важным свойством асфальтенов, которое может быть использовано на всех стадиях добычи и переработке нефти для повышения эффективности процессов.

Работа выполнена в рамках следующих программ:

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ №09-08-00788-а «Исследование физических свойств многокомпонентных смесей методом рассеяния света в окрестности критической точки жидкость-пар. Эксперимент и теория»; РФФИ №10-08-01051-а «Устойчивость надмолекулярных структур и кинетика агрегации тяжелых фракций в природных углеводородных системах»; РФФИ №15-08-07727-а «Исследование кинетики агрегации асфальтенов и модельных полиароматических молекул в коллоидных углеводородных растворах методом динамического рассеяния света в инфракрасном и видимом диапазоне спектра»; Программы Президиума РАН «Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевых ресурсов, освоения новых источников природного и техногенного сырья» (Программа Президиума РАН №14) «Научное обоснование новых средств интегрированного воздействия на продуктивные пласты в процессе извлечения высоковязких нефтей и природных битумов».

Работа была поддержана грантом благотворительного Фонда содействия отечественной науке «Лучшие аспиранты РАН 2006, 2007»

Благодарности

Хочу поблагодарить моего научного руководителя в.н.с., к.т.н. Юдина Игоря Кронидовича за плодотворное руководство моей деятельностью в процессе проведения исследований, ценные советы и передачу опыта проведения экспериментальных работ методом динамического и

статического рассеяния света. Игорь Кронидович оказывал мне существенную поддержку на протяжении всего времени моей работы в лаборатории.

Хочу высказать огромную благодарность ушедшему от нас Евгению Ефимовичу Городецкому, заведующему лабораторией фазовых переходов и критических явлений. Евгений Ефимович сыграл определяющую роль в моей научной карьере, а возможно и жизни. Евгений Ефимович принял меня на работу в свою лабораторию после окончания мной Московского Университета в 2004 году, предложил интересную тему исследований, поддерживал в трудные моменты, помогал советом, наставлял. Он был и остаётся для меня недостижимым примером не только как первоклассный ученый, но и как удивительный, незаурядный, интеллигентный, добрый, умный и справедливый человек.

Хочу также поблагодарить д.ф.-м.н, профессора Мэрилендского Университета в Колледж-Парке (*University of Maryland, College Park*) Анисимова Михаила Алексеевича за мотивацию к защите диссертации, неоценимую помощь в систематизации результатов исследований и за участие в подготовке данной работы к защите в качестве научного консультанта.

Особенно хочу поблагодарить всех сотрудников лаборатории фазовых переходов и критических явлений им. Городецкого Е.Е. ИПНГ РАН, в которой я выполнял диссертационную работу, за оказанную поддержку в течение всего долгого времени моей работы над диссертацией.

Выражаю свою благодарность сотрудникам Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова заведующему лабораторией химии и геохимии нефти д.х.н., профессору, член.-корр. АН РТ Романову Геннадию Васильевичу и сотрудникам лаборатории за предоставленные образцы нефтей, асфальтенов и смол для моей диссертационной работы. Особенно хочется поблагодарить с.н.с., д.х.н. Ганееву Юлию Муратовну за предоставленные разнообразные образцы для исследований и обсуждение

результатов. Также, хочу поблагодарить заведующего лабораторией переработки нефти и природных битумов, к.х.н. Якубова Махмута Ренатовича и с.н.с., д.х.н. Петрову Любовь Михайловну (лаборатория переработки нефти и природных битумов) за предоставленные образцы природных нефтей, асфальтенов и смол для исследований.

И, в заключение, я благодарен своим родителям, вырастившим и воспитавшим меня, создавшим в свое время для меня возможность сделать выбор профессии.

Список литературы

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Том V Часть 1. Издание 4-е. М.: Наука, 1995.
2. Fisher M. E., in Critical Phenomena, edited by F. J. W. Nahne // Lecture Notes in Physics. 1982. Vol. 186. Berlin: Springer.
3. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов второе изд., перераб. М.: Наука, 1982.
4. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
5. Anisimov M. A. «50 years of breakthrough discoveries in fluid criticality» // Int. J. Thermophys. 2011. Vol. 32. Pp. 2001–2009.
6. Boussingault M. Memoire sur la composition des bitumens // Annals de Chimie Physyque II. 1837. Vol. 64. P. 141.
7. Sheu E.Y. and Storm D.A. Colloidal properties of asphaltenes in organic solvent. In: E.Y. Sheu and O.C. Mullins (eds.). Asphaltenes: Fundamentals and Applications. New York: Plenum, 1995.
8. Yen T.F. Asphaltenes: Types and sources. In: O.C. Mullins and E.Y. Sheu (eds.). Structure and Dynamic of Asphaltenes. New York: Plenum, 1998.
9. Long R.B. The concept of asphaltenes. In: J.W. Bunger and N.C. Li (eds.). Chemistry of Asphaltenes. Advances in Chemistry, Series 195. Washington DC: ACS, 1981.
10. Волков А.Н. Диссертация "Физическое моделирование состава и фазового поведения углеводородных систем глубокозалегающих нефтегазоконденсатных месторождений". М.: ВНИИГАЗ, 2003.
11. ООО «ГАЗПРОМГЕОФИЗИКА». Новости (17.08.2007). [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gazpromgeofizika.ru/ru/17.08.2007.html>
[Новости от 17.08.2007](#). (Дата обращения 24.08.2015)
12. Брусиловский А.И., Назаров А.В., Петров Г.В., Федотова В.А. Свойства природных углеводородных систем в околокритическом

- состоянии. Обз.инф. сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. М.: ИРЦ Газпром, 1998. 56 с.
13. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: «Грааль», 2002.
 14. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы, М.: Химия, 1990.
 15. Mullins O.C., Marshall A. G., Jamaluddin A.K.M., et al. «Asphaltene-Problematic but Rich in Potential», Schlumberger Oilfield Review, Summer 2007.
 16. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. М.: Химия, 1998.
 17. Поконова Ю.В., Спейт Дж.Г. Использование нефтяных остатков. Санкт-Петербург: ИК Синтез, 1992
 18. Mullins O.C., et al. Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model // Energy Fuels. 2012. Vol. 26(7). Pp. 3986–4003.
 19. Groenzig H., Mullins O.C. Asphaltene Molecular Size and Weight by Time-Resolved Fluorescence Depolarisation. In Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics. Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A., Marshall A. G., Eds. Springer: New York, 2007; Chapter 2.
 20. Speigh J.G. Petroleum Asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. Vol. 59, No 5. 2004. Pp. 467-477
 21. Goual L., Firoozabadi A. Effect of Resins and DBSA on Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids // AIChE Journal. 2004. Vol. 50. Pp. 470-479.
 22. Speight J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 1999.
 23. Mullins O. C. The Modified Yen Model // Energy Fuels. 2010. 24(4). pp. 2179–2207.

24. Sedghi M., Goual L., Welch W., Kubelka J. Effect of Asphaltene Structure on Association and Aggregation Using Molecular Dynamics // J. Phys. Chem. B. 2013. 117(18). Pp. 5765–5776.
25. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. // Нефтяное хозяйство. 2008 (8).
26. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy I and II // J. Pet. Sci. Eng. 2003. Vol. 37.
27. Andreatta G., Goncalves C.C., Buffin G. et.al. // Energy Fuels. 2005. Vol. 19. P. 1282.
28. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. // Промышленная безопасность и экология. 2009, 10(2).
29. Wang S., Liu J., Zhang L., Xu Z., Masliyah J. Colloidal Interactions between Asphaltene Surfaces in Toluene // Energy Fuels 2009. Vol. 23. Pp. 862–869.
30. Wang S., Liu J., Zhang L., Xu Z., Masliyah // J. Interaction Forces between Asphaltene Surfaces in Organic Solvents. 2010. Vol. 26. Pp. 183–190.
31. Tavakkoli M., Grimes R. M., Liu X., Garcia K. C., Correa C. S., Cox J. Q. and Vargas M. F. Indirect Method: A Novel Technique for Experimental Determination of Asphaltene Precipitation // Energy Fuels. 2015. Vol. 29 (5). Pp. 2890–2900.
32. Hashmi S.M., Firoozabadi A. Self-assembly of Resins and Asphaltenes Facilitates Asphaltene Dissolution by an Organic Acid // J. of Colloid and Interface Science. 2013. Vol. 394. Pp. 115–123.
33. Merino-Garcia D., Andersen S. I. Thermodynamic Characterization of Asphaltene-Resin Interaction by Microcalorimetry // ACS: Langmuir. 2004. Vol. 20. Pp. 4559–4565.
34. Sedghi M., Goual L., Role of Resins on Asphaltene Stability // Energy Fuels. 2010. Vol. 24. Pp. 2275–2280.
35. Giittinger H., Cannell D. S. Correlation range and Rayleigh linewidth of xenon near the critical point // Phys.Rev. A. 1980. Vol. 22. P.285.

36. Kagoshima S., Ohbayashi K., Ikushima A. Critical light scattering in ^4He near the gas-liquid critical point // *Journal of Low Temperature Physics*. 1973. Vol. 11(5). Pp. 765-774.
37. Kostko A. F., Anisimov M. A., and Sengers J. V. Criticality in aqueous solutions of 3-methylpyridine and sodium bromide // *Phys. Rev. E*. 2004. Vol. 70(11). Pp. 02618.
38. Will S. and Leipertz A. // *Int. J. Thermophys.* 2001. Vol. 22. P. 317.
39. Froba A.P., Will S. and Leipertz A. // *Int. J. Thermophys.* 2001. Vol. 22. P. 1349.
40. Mountain R.D. and Deutch J.M. // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 50. P. 1103.
41. Ландау Л.Д., Плачек Г. Структура несмещенной линии рассеяния // *Phys. Zs. Sowjet.* 1934. Vol. 5. P. 172.
42. Robertson A. E., Phan D. H., Macaluso J. E., Kuryakov V. N., Jouravleva E. V., Bertran C. E., Yudin I. K., Anisimov M. A. Mesoscale solubilization and critical phenomena in binary and quasi-binary solutions of hydrotropes // *Fluid Phase Equilibria*. 2016. Vol. 407(15). Pp. 243–254.
43. Voronov V.P., Kuryakov V.N., Muratov A.R. Phase behavior of DODAB aqueous solutions // *ЖЭТФ*. Том 142(6). 1258 с.
44. Haji-Akbari N., Teeraphakul P., Fogler H.S. Effect of Asphaltene Concentration on the Aggregation and Precipitation Tendency of Asphaltenes // *Energy Fuels*. 2014. Vol. 28. Pp. 909-919.
45. Maqbool T., Raha S., Hoepfner M.P., Fogler, H.S. Modeling the Aggregation of Asphaltene Nanoaggregates in Crude Oil-Precipitant Systems // *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25. Pp. 1585–1596.
46. Hoepfner M.P., Limsakoune V., Chuenmeechao V., Maqbool T., Fogler H.S. A Fundamental Study of Asphaltene Deposition // *Energy Fuels*. 2013. Vol. 27. Pp. 725-735.
47. Seifried C.M., Crawshaw J., Boek E.S. Kinetics of Asphaltene Aggregation in Crude Oil Studied by Confocal Laser-Scanning Microscopy // *Energy Fuels*. 2013. Vol. 27. Pp. 1865-1872.

48. Anisimov M.A., Yudin I.K., Nikitin V., Nikolaenko G., Chernoutsan A., Toulhoat H., Frot D., Briolant Y. Asphaltene Aggregation in Hydrocarbon Solutions Studied by Photon Correlation Spectroscopy // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. Pp. 9576-9580.
49. Evdokimov I.N., Eliseev N.Y., Akhmetov B.R. Asphaltene dispersions in dilute oil solutions // Fuel. 2006. Vol. 85. Pp. 1465-1472.
50. Rajagopal K., Silva S.M.C. An Experimental Study of Asphaltene Particle Sizes in n-Heptane-Toluene Mixtures by Light Scattering // Brazilian J. Chem. Eng. 2004, Vol. 21. Pp. 601 – 609.
51. Eyssautier J., Frot D., Barre L. Structure and Dynamic Properties of Colloidal Asphaltene Aggregates // ACS: Langmuir. 2012, Vol. 28 (33), Pp. 11997-12004.
52. Mansur C.R.E., de Melo A.R., Lucas E.F. Determination of Asphaltene Particle Size: Influence of Flocculant, Additive, and Temperature // Energy Fuels. 2012. Vol. 26. Pp. 4988-4994.
53. Khoshandam A., Alamdari A. Kinetics of Asphaltene Precipitation in a Heptane-Toluene Mixture // Energy Fuels. 2010. Vol. 24 (3). Pp. 1917–1924.
54. Burya Y.G., Yudin I.K., Dechabo V.A., Kosov V.I., Anisimov M.A. Light-scattering study of petroleum asphaltene aggregation // Appl Opt. 2011. Vol. 40(24).
55. Yudin I.K., Anisimov M.A. In Asphaltene, Heavy Oils and Petroleomics. (Eds. Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshal A.G.). New York: Springer, 2007. P. 439.
56. Espinat D., Fenistein D., Barre L., Frot D., Briolant Y. Effects of Temperature and Pressure on Asphaltenes Agglomeration in Toluene. A Light, X-ray, and Neutron Scattering Investigation // Energy Fuels. 2004. Vol. 18. Pp. 1243-1249.

57. Hoepfner M.P., Fogler H.S. Multiscale Scattering Investigations of Asphaltene Cluster Breakup, Nanoaggregate Dissociation, and Molecular Ordering // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. Pp. 15423-15432.
58. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии*. 2011. Том 80, вып. 10.
59. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965.
60. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. Под редакцией Г. Камминса и Э. Пайка. М: Издательство Мир. 1978.
61. Pike R., Abbiss J.B., *Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy*. Netherlands: Springer, 1997.
62. Анисимов М.А., Дмитриева И.Д., Юдин И.К., Измерение размеров субмикронных частиц в малопрозрачных сильнопоглощающих средах методом фотонной корреляционной спектроскопии // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1988. Том 49, 144-146 с.
63. Haji-Akbari N., Masirisuk P., Hoepfner M.P., Fogler H.S. A Unified Model for Aggregation of Asphaltenes // *Energy Fuels*. 2013. Vol. 27.
64. Wang S., Liu J., Zhang L., Xu Z., Masliyah J. Interaction Forces between Asphaltene Surfaces in Organic Solvents // *Langmuir*. 2010. Vol. 26(1). Pp. 183–190.
65. Mousavi-Dehghani S.A., Riazi M.R., Vafaie-Sefti M., Mansoori G.A. An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2004. Vol. 42. Pp. 145–156.
66. Maqbool T., Raha S., Hoepfner M.P., Fogler H.S. Modeling the Aggregation of Asphaltene Nanoaggregates in Crude Oil-Precipitant Systems // *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25. Pp. 1585–1596.
67. Almusallam A.S., Shaaban M., Nettem K., Fahim M.A. Delayed Aggregation of Asphaltenes in the Presence of Alcohols by Dynamic Light Scattering // *J. Dispersion Science and Technology*. 2013. Vol. 34. Pp. 809–817.

68. Mullins O.C., Seifert D.J., Zuo J.Y., Zeybek M. Clusters of Asphaltene Nanoaggregates Observed in Oilfield Reservoirs // *Energy Fuels*. 2013. Vol. 27. Pp. 1752-1761.
69. Yarranton H.W., Ortiz D.P., Barrera D.M., Baydak E.N., Barre D.M., Frot L. D., Eyssautier J., Zeng H., Xu Z., Dechaine G., Becerra M., Shaw J.M., McKenna A.M., Mapolelo M.M., Bohne C., Yang Z., Oake J. On the Size Distribution of Self-Associated Asphaltenes // *Energy Fuels*. 2013. Vol. 27. Pp. 5083-5106.
70. Adams J.J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review // *Energy Fuels*. 2014. Vol. 28(5). Pp. 2831-2856.
71. Maqbool T., Balgoa A.T., Fogler H.S. Revisiting Asphaltene Precipitation from Crude Oils: A Case of Neglected Kinetic Effects // *Energy Fuels*. 2009. Vol. 23 (7). Pp. 3681–3686.
72. Rahmanian N.H.G., Dabrosb T., Masliyah J.H. Fractal structure of asphaltene aggregates // *J. Coll. Interface Science*. 2005. Vol. 285. Pp. 599–608.
73. Gmachowski L., Paczuski M. Fractal dimension of asphaltene aggregates determined by turbidity // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. Vol. 384. Pp. 461–465.
74. Breure B., Subramanian D., Leys J., Peters C.J., Anisimov M.A. Modeling Asphaltene Aggregation with a Single Compound // *Energy Fuels*. 2013. Vol. 27. Pp. 172–176.
75. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Физическая кинетика. Том X. М.: Физматлит, 2002.
76. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2004.
77. Yudin I. K., Nikolaenko G. L., Kosov V. I., Agayan V. A., Anisimov M. A. and Sengers J. V. A Compact Photon-Correlation Spectrometer for Research and Education // *Int. J. Therm.* 1997. Vol. 18 (5). Pp. 1237-1248.
78. Хирд Г. Измерение лазерных параметров. М.: Мир, 1970.

79. Перцов А. И., Писаревский А. М. Одноэлектронные характеристики ФЭУ и их применение. М.: Атомиздат, 1971.
80. ООО «Фотокор». Российская компания разработчик и производитель приборов динамического рассеяния света. Сайт компании URL: <http://www.photocor.ru/> (Дата обращения 24.08.2015).
81. SoftScientific (division of Alango Ltd) .Сайт URL:<http://www.softscientific.com/> (Дата обращения 24.08.2015).
82. Frisken B. J. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data // Applied Optics. 2001. Vol. 40(24). Pp. 4087-4091.
83. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. Том VIII 2-е изд., испр. М.: Наука, 1982.
84. Anisimov M. A., Gorodetskii E. E., Kulikov V. D., and Sengers J. V. Crossover between vapor-liquid and consolute critical phenomena // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 51. P. 1199.
85. Wang J, Cerdeiriña C.A., Anisimov M.A., Sengers J.V., Principle of isomorphism and complete scaling for binary-fluid criticality. Phys. Rev. E. 2008. Vol. 77. P. 031127.
86. Widom B., Theory of Phase Equilibrium // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. Pp. 13190-13199.
87. Sengers J. V. and Levelt Sengers J. M. H. Thermodynamic behavior of fluids near the critical point // Annu. Rev. Phys. Chem. 1986. Vol. 37. P. 189.
88. Liu A. J. and Fisher M. E. The three-dimensional Ising model revisited numerically. Physica A. 1989. Vol. 156. Pp. 35-76.
89. Guida R. and Zinn-Justin J. Critical exponents of the N-vector model // J. Phys. A. 1998. Vol. 31. P. 8103.
90. Campostrini M., Pelissetto A., Rossi P., and Vicari E. Improved high-temperature expansion and critical equation of state of three-dimensional Ising-like systems // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 60. P. 3526; 2002. Vol. 65. P. 066127.

91. Pelissetto A. and Vicari E. Critical phenomena and renormalization-group theory // Phys. Rep. 2002. Vol. 368. P. 549.
92. Greer S. C. and Moldover M. R. Thermodynamic anomalies at critical points of fluids // Ann. Rev. Phys. Chem. 1981. Vol. 32. P. 233-265.
93. Haupt A. and Straub J. Evaluation of the isochoric heat capacity measurements at the critical isochore of SF₆ performed during the German Spacelab Mission D-2 // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 59. P. 1795.
94. Fisher M.E., Zinn S.-Y., Upton P.J. Trigonometric models for scaling behavior near criticality // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 14533.
95. Sengers J.V., Shanks J.G. Experimental critical-exponent values for fluids // J. Stat. Phys. 2009. Vol. 137. Pp. 857-877.
96. Fisher M. E. and Zinn S.-Y. The shape of the van der Waals loop and universal critical amplitude ratios // J. Phys. A. 1998. Vol. 31(L629).
97. Schofield P., Litster J.D., Ho J.F. Correlation Between Critical Coefficients and Critical Exponents // Phys. Rev. Lett. 1969. Vol. 23. P. 1098.
98. Pokrovskii V.L. Feasibility of Experimental Verification of the Conformal Invariance Hypothesis // JETP Letters. 1973. Vol. 17. Pp. 219-221.
99. Saam W.F. Thermodynamics of Binary Systems near the Liquid-Gas Critical Point // Phys. Rev. A. 1970. Vol. 2. P. 1461.
100. Belyakov M.Yu., Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D. Phase behavior and anomalies of thermodynamic properties in a multi-component near-critical fluid mixture // Chemical Physics. 2009. Vol. 362. Pp. 85-90.
101. Yudin I.K., Anisimov M.A., Agayan V.A., Kosov V.I., Nikolaenko G.L., Sengers J.V. Simple photon-correlation spectrometer for research and education // Int. J. Thermophys. 1997. Vol. 18. P. 1237.
102. Berne B. J., Pecora R. Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics. New York: Wiley, 1976.
103. Богомолов А.И., Темялко М.Б., Хотынцева Л.И. Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра, 1984.

104. Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene Nanoaggregates: Structure, Phase Transformations, Effect on the Properties of Petroleum Systems // Russ. Chem. Rev. 2011. Vol. 80. Pp. 1034–1050.
105. Чадовой Е. А. Точность и достоверность измерений размеров наночастиц методом корреляционной спектроскопии рассеянного света. Дипломная работа студентки 6 курса МГУ им. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики, науч.рук. к.ф.-м.н. Баранов А.Н. 2013.
106. Linegar K. L., Adeniran A. E., Kostko A. F., and Anisimov M. A. Hydrodynamic radius of polyethylene glycol in solution obtained by dynamic light scattering // Colloid Journal. 2010. Vol. 72. Pp. 279-281.
107. Chu B. Laser Light Scattering. New York: Academic Press, 1974.
108. Chu B., Lin F.L. Laser Light Scattering Study of a Ternary Liquid Mixture: Ethanol-Water-Chloroform // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. P. 5132.
109. Fisher M.E. Renormalization of Critical Exponents by Hidden Variables // Phys. Rev. 1968. Vol. 176. (1968). P. 257.
110. Muller O., Winkelmann J. Comparison of critical properties in binary and ternary liquid mixtures using light scattering techniques // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 59. P. 2026.
111. Bardow A. On the interpretation of ternary diffusion measurements in low-molecular weight fluids by dynamic light scattering // Fluid Phase Equilib. 2007. Vol. 251. P. 121.
112. Morkved T.L., Stepanek P., Krishnan K., et al. Static and dynamic scattering from ternary polymer blends: Bicontinuous microemulsions, Lifshitz lines, and amphiphilicity // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. P. 7247.

113. Rouch J., Safouane A., Tartaglia P., Chen S.H. Static and dynamic light-scattering study of a critical ternary mixture: Renormalization of the critical exponents // *Phys. Rev. A*. 1988. Vol. 37. P. 4995.
114. Froba A.P., Will S., Leipertz A. Thermophysical Properties of Binary and Ternary Fluid Mixtures from Dynamic Light Scattering // *Int. J. Thermophys.* 2000. Vol. 21. P. 603.
115. Froba A.P., Botero C., Kremer H., Leipertz A. Thermophysical properties of a quaternary refrigerant mixture: Comparison of dynamic light scattering measurements with a simple prediction method // *Int. J. Thermophys.* 2007. Vol. 28. P. 743.
116. Belyakov M.Yu., Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D. Thermodynamic properties of multicomponent mixtures near the liquid-vapor critical point // *JETP Lett.* 2008. Vol. 88. P. 302.
117. Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Kuryakov V.N., Yudin I.K. Light-scattering anomaly in the vicinity of liquid-vapor critical point of multicomponent mixtures // *Chemical Physics* 2011. Vol. 379. Pp. 123-127.
118. Belyakov M. Yu., Voronov V. P., Gorodetskii E. E., Grigor'ev B. A., Deshabo V. A., Kosov V. I., Kulikov V. D., Kur'yakov V. N., Yudin I. K. and Yudin D. I. Thermodynamics of multicomponent mixtures near the liquid-vapor critical point // *High Temperature*. 2012. Vol. 50. Pp. 479-487.
119. Schofield P., Litster J.D., Ho J.F. Correlation Between Critical Coefficients and Critical Exponents // *Phys. Rev. Lett.* 1969. Vol. 23. P. 1098.
120. Wegner F.J. Corrections to Scaling Laws // *Phys. Rev. B*. 1972. Vol. 5. Pp. 4529.
121. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., Ball R.C., Klein R., Meakin P. Universality in colloid aggregation // *Nature*. 1989. Vol. 339. Pp. 360-362.

122. Anisimov M. A., Ganeeva Yu. M., Gorodetskii E. E., Deshabo V. A., Kosov V. I., Kuryakov V. N, Yudin D. I., and Yudin I. K. Effects of Resins on Aggregation and Stability of Asphaltenes // *Energy Fuels*. 2014. Vol. 28(10). Pp. 6200–6209.
123. Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A., Marshall A. G. *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. Springer, New York, 2007.
124. Hoepfner M.P., Favero C.V.B., Haji-Akbari N., Fogler H.S. The Fractal Aggregation of Asphaltenes // *Langmuir*. 2013. 29. Pp. 8799–8808.
125. Rahmania N.H.G., Dabrosb T., Masliyah J.H. Fractal structure of asphaltene aggregates // *J. Coll. Interface Science*. 2005. 285. Pp. 599–608.
126. Gmachowski L., Paczuski M. Fractal dimension of asphaltene aggregates determined by turbidity // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. 384. Pp. 461– 465.
127. Weitz D.A., Huang J.S., Lin M.Y., Sung J. Dynamics of Diffusion-Limited Kinetic Aggregation // *Phys. Rev. Lett*. 1984. 53(17). Pp. 1657-1660.
128. Weitz D.A., Huang J.S., Lin M.Y., Sung J. Limits of the Fractal Dimension for Irreversible Kinetic Aggregation of Gold Colloids // *Phys. Rev. Lett*. 1985, 54(13). Pp. 1416-1141.
129. Grillo I., Kats E.I., Muratov A.R. Formation and growth of anionic vesicles followed by small-angle neutron scattering // *Langmuir*. 2003. 19(11). Pp. 4573–4581.
130. Almusallam A.S., Shaaban M., Nettem K., Fahim M.A. Delayed Aggregation of Asphaltenes in the Presence of Alcohols by Dynamic Light Scattering // *J. Dispersion Science and Technology*. 2013. 34. Pp. 809–817.
131. Fred van der Bas et al. Near Wellbore Stimulation by Acoustic Waves. Abu Dhabi International Conference and Exhibition. 2004.
132. Brian Champion et al. The Application of High-Power Sound Waves for Wellbore Cleaning // *SPE Production & Facilities*. 2004. Vol. 19(03).

133. Najafi I., Amani M. Asphaltene Flocculation Inhibition with Ultrasonic Wave Radiation: A Detailed Experimental Study of the Governing Mechanisms // *Advances in Petroleum Exploration and Development*. 2011. Vol. 2(2). Pp. 32-36.
134. Simkin E.M. A possible mechanism of vibroseismic action on an oil-bearing bed // *J. of Eng. Phys. and Thermophysics*. 1993. Vol. 64(4).
135. Mousavi S. M. R. et al. Comparison of ultrasonic wave radiation effects on asphaltene aggregation in toluene-pentane mixture between heavy and extra heavy crude oils // *J. of Energy Resources Technology*. 2012. Vol. 134(2).
136. Yudong S. et al. Effects of Ultrasonic Treatment on Residue Properties // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. 2013. Vol. 15(4). Pp. 14-19.
137. Kang N. et al. Impacts of Sonochemical Process Variables on Number Average Molecular Weight Reduction of Asphaltene // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. Pp. 5239-5245.
138. Najafi I. et al. Quantifying the Role of Ultrasonic Wave Radiation on Kinetics of Asphaltene Aggregation in a Toluene–Pentane Mixture // *Petroleum Science and Technology*. 2011. Vol. 29(9). Pp. 966-974.
139. Kaushik P. et al. Ultrasound cavitation technique for up-gradation of vacuum residue // *Fuel Processing Technology*. 2012. Vol. 93. Pp. 73–77.
140. Курьяков В.Н. Исследование воздействия ультразвукового диспергирования на кинетику агрегации асфальтенов в модельных системах // «Георесурсы, геоэнергетика, геополитика» электронный научный журнал ИПНГ РАН, 2013, 2(8). Режим доступа: http://oilgasjournal.ru/vol_8/kuryakov.html (дата обращения 09.09.2015).
141. Dickie, J. P., Yen, T. F. Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods // *Anal. Chem.* 1967. Vol. 39. Pp. 1847–1852.
142. Городецкий Е.Е., Дешабо В.А., Косов В.И., Курьяков В.Н., Юдин И.К., Юдин Д.И., Григорьев Б.А., Петрова Л.М. Исследование

устойчивости и кинетики агрегации тяжелых фракций в нефтях Урус-
Тамакского месторождения // «ВЕСТИ газовой науки» сб. науч.
статей ВНИИГАЗ. 2010. №1(4). 240-252 с.