ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина

Кафедра физики

Комплект учебных пособий
по программе магистерской подготовки
«НЕФТЕГАЗОВЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ
РАЗРАБОТКИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ»
Часть 5.

И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев

ПРИРОДНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ В НЕФТЕГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Москва · 2008

УДК 622.276
Е15

Евдокимов И.Н., Лосев А.П.

Е 15 Комплект учебных пособий по программе магистерской подготовки «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений». Часть 5. ПРИРОДНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ В НЕФТЕГАЗОВЫХ СРЕДАХ: Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. – 104 с.

Комплект учебных пособий предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся по направлению 553600 «Нефтегазовое дело» и по программе «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений», а также для слушателей Учебно-исследовательского центра повышения квалификации.

В Часть 5 включено описание основных типов наноколлоидов, являющихся естественными компонентами природных нефтей.

УДК 622.276

© Евдокимов И.Н., Лосев А.П. 2008

Оглавление

Глава 1. НАНОУГЛЕРОД 4
1.1. Фуллерены 4
1.2. Нанотрубки 9
1.3. Графены 12
1.4. Диамондоиды 14
1.5. Наноалмазы 18

Глава 2. АССОЦИАТИВНЫЕ НАНОКОЛЛОИДЫ 19
2.1 Самоассоциация фуллеренов, нанотрубок, графенов 19
2.2 Нафтеновые кислоты и нафтенаты 22
2.3 Асфальтены и смолы 31
2.4 Гуминовые вещества 39

Глава 3. КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЕСЯ НАНОКОЛЛОИДЫ 45
3.1. Парафины 48
3.2. Гидраты 53
3.3. Неорганические вещества 61

Глава 4. НАНОКОЛЛОИДЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ 66

Глава 5. ПРИРОДНАЯ НАНОДИСПЕРСНОСТЬ ЖИДКИХ СРЕД 77

ПЕРЕЧЕНЬ ЛИТЕРАТУРЫ 81

ГЛАВА 1. НАНОУГЛЕРОД

В последние годы в мировой научной литературе новый термин «наноуглерод» (nanocarbon) был введен для обозначения семейства нанообъектов, состоящего из различных типов фуллеренов (fullerenes), углеродных нанотрубок (carbon nanotubes), нанографита (nanographite) наноалмазов (nanodiamonds), углеродных «луковиц» (nano-onions) и «стручков» (nano-beans). По существу, открылся целый мир новых углеродных наноматериалов, которые интересны как «кирпичи» для современных нанотехнологий. Большинство разнообразных видов наноуглерода получают (теперь уже и в промышленных масштабах) как методами лабораторного синтеза, так и путем выделения их из природных сред.

1.1 Фуллерены

Такая форма природного наноуглерода как фуллерен C_{60} была впервые обнаружена осенью 1985 г. (Kroto et al., 1985). За открытие фуллерена в 1996 г. были награждены Нобелевской премии по химии Роберт Кёрл (Robert F. Curl) и Ричард Смолли (Richard E. Smalley) из Университета Райс в Хьюстоне, США, а также Гарольд Крото (Harold W. Kroto) из Университета Сассекса в Брайтоне, Великобритания.

История как бы «случайного» обнаружения фуллеренов является классическим примером важности и необходимости осуществления фундаментальных исследований «из чистого интереса» при проведении любых прикладных работ, даже ориентированных на немедленное промышленное внедрение.

Никто из исследователей не планировал и не ожидал «открыть» фуллерен. Проводимые эксперименты рассматривались как часть «рутинной» многолетней программы по изучению разнообразных кластеров атомов различных элементов (Smalley, 1997; Curl, 1997; Керл и Смолли, 1991). В частности, интерес к кластерам атомов углерода был стимулирован некоторыми результатами более ранней работы по механизмам образования кокса на установках каталитического риформин-

га (Rohlfing et al., 1984). В этой публикации был приведен масс-спектр кластеров углерода, показанный на рисунке 1.1.

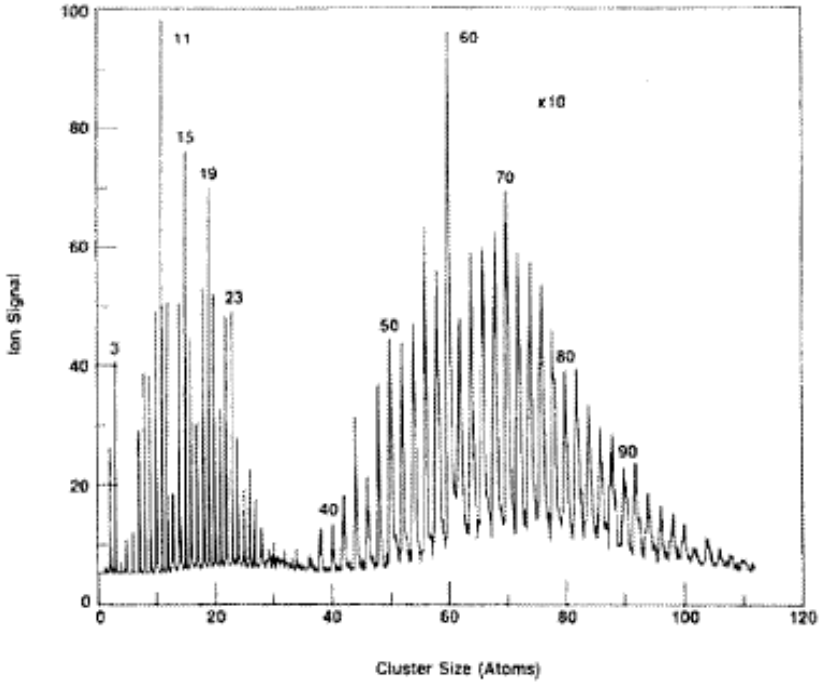

Рисунок 1.1 Распределение по размерам атомных кластеров углерода (Rohlfing et al., 1984).

В этих результатах будущих Нобелевских лауреатов заинтересовали два обстоятельства, явно не имевших существенного значения для прикладных задач риформинга. Во-первых, крупные кластеры очевидно содержали лишь четное число атомов. Во-вторых, относительное число кластеров C_{60} примерно на 20% «выбивалось» над общим фоном распределения по размерам. «Из чистого интереса» исследователи провели собственные эксперименты, подтвердившие указанные особенности углеродных кластеров. Проанализировав возможные объяснения, они пришли к выводу, что наиболее стабильный кластер C_{60} имеет неожиданную для углерода пространственную структуру, показанную на рисунке 1.2.

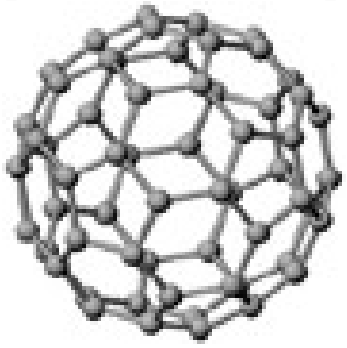

Рисунок 1.2 Пространственная структура бакминстерфуллерена C_{60}.

По своей структуре молекула C_{60} - усеченный икосаэдр. Атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников, 12 правильных пятиугольников. Каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и пятью пятиугольниками, а пятиугольник граничит только с шестиугольником. Каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника, и принципиально не отличим от других атомов углерода. По данным рентгеноструктурного анализа радиус молекулы C_{60} составляет 0,357 нм. (Елецкий и Смирнов, 1991; 1993).

Молекулу C_{60} ее открыватели назвали «бакминстерфуллерен», так как по структуре она удивительно напоминала конструкцию всемирно известного "геодезического купола" (рисунок 1.3) – главного сооружения всемирной выставки ЭКСПО-67 в Монреале, автором которого был архитектор Бакминстер Фуллер (Buckminster Fuller).

Рисунок 1.3 «Геодезический купол» архитектора Бакминстера Фуллера на всемирной выставке ЭКСПО-67.

Сокращенный термин «фуллерен» в настоящее время употребляют для описания и других представителей молекул класса молекул углерода, имеющих замкнутую сферическую или сфероидальную конфигурацию. Так, следующий за C_{60} по стабильности, сфероидальный фуллерен C_{70} имеет структуру, в которой содержится 30 шестиугольников (рисунок 1.4). Высота молекулы C_{70} (расстояние между пятиугольными гранями, расположенными в двух взаимно противоположных по-

лярных областях) составляет 0,78 ± 0,001 нм. Диаметр экваториальной окружности, проходящей через центры атомов углерода (перетяжка) равен 0,694 ± 0,005 нм (Елецкий и Смирнов, 1991; 1993; 1995).

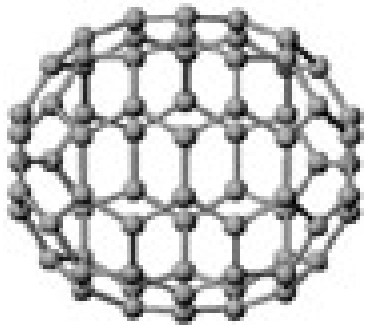

Рисунок 1.4 Пространственная структура фуллерена C_{70}.

Сравнительно недавно, в 2000 году, была получена и исследована молекула C_{20} – фуллерена с наименьшим возможным числом атомов углерода и образованного исключительно пятиугольниками (рисунок 1.5). Молекула очень нестабильна и обладает высокой реакционной способностью, однако ее «мимолетное» существование удалось зафиксировать методами спектрометрии (Prinzbach et al., 2000).

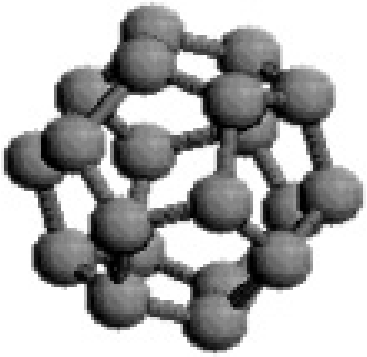

Рисунок 1.5 Структура наименьшей из молекул фуллеренов - C_{20}.

Уже через несколько лет после проведения первых фундаментальных исследований, фуллерены (прежде всего C_{60} и C_{70}) научились синтезировать и выделять из природных сред в промышленных количествах. Наиболее эффективный способ синтеза основан на термическом испарении графита (Елецкий и Смирнов, 1991; 1993; 1995), например, под действием лазерного облучения (US Patent № 5300203, 1994). Эффективным сырьем для получения фуллеренов является сажа, образующаяся при сгорании тяжелых углеводородов и остат-

ков нефтепереработки (Елецкий и Смирнов, 1993; Мекалова и Кузеев, 1998).

В настоящее время синтез фуллеренов превратился в одну из весьма прибыльных отраслей промышленности. Так, в Японии с мая 2003 г. функционирует крупное предприятие, производящее в год 40 тонн фуллеренов (Colvin, 2003).

Наличие фуллеренов в природных нефтях было выявлено группой ученых США и Мексики (Camacho-Bragado et al., 2002). Установлено, что фуллерены сконцентрированы преимущественно во фракции асфальтенов, осаждаемой из нефти пентаном или гептаном. В этой многокомпонентной фракции молекулы фуллеренов образуют соединения с гетероатомами S, V и Si. Внедрение гетероатомов нарушает идеальность структуры, в связи с чем молекулы соединений являются метастабильными образованиями. В составе асфальтенов обнаружены также многослойные фуллереноподобные «луковицы» (onions) – структуры из нескольких углеродных сфер, вложенных друг в друга. Подобные структуры (рисунок 1.6) наблюдали ранее лишь в продуктах химического синтеза (Banhart et al., 1997; Cabioch et al., 2002). Характерно, что расстояние между углеродными слоями «луковицы» (0,22 – 0,29 нм) гораздо меньше, чем расстояние между атомными плоскостями в кристаллическом графите (0,335 нм).

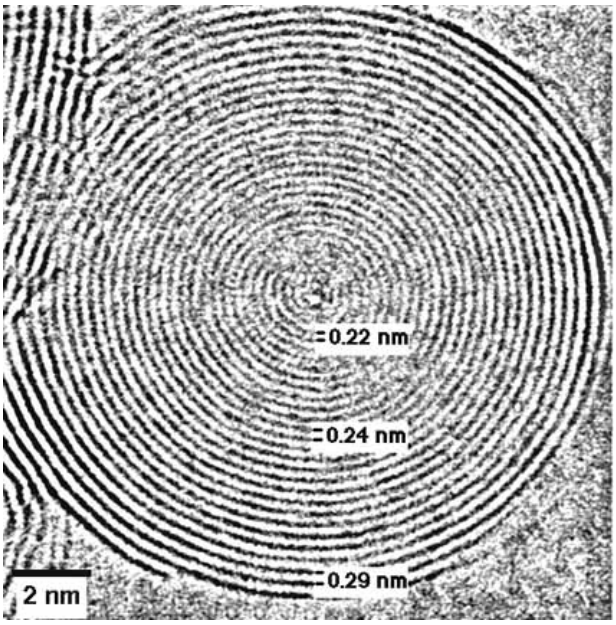

Рисунок 1.6 Изображение в электронном микроскопе среза наноуглеродной «луковицы» (Banhart et al., 1997; Cabioch et al., 2002).

Авторы обсуждавшейся выше работы делают вывод, что нефтяные асфальтены (при условии их хорошего отделения от фракции смол) могут стать экономически привлекательным сырьем для получения больших количеств природных фуллеренов. При этом, однако, они не приводят никаких оценок исходной концентрации фуллеренов в природных нефтях. По сведениям других исследователей (Jehlička and Frank, 2006) в природных твердых битумах концентрация фуллеренов C_{60} составляет 0,2-0,3 ppm, остальные фуллерены практически отсутствуют.

По отношению к вопросам «нефтегазовых нанотехнологий», обсуждаемых в данной книге, особый интерес представляет способность фуллеренов образовывать разнообразные молекулярные агрегаты (наноколлоиды) во многих органических растворителях, включая, вероятно, и природные нефти (см. следующую часть Комплекта учебных пособий).

1.2 Нанотрубки

В 1991 году японский ученый Сумио Ииджима (Sumio Iijima) обнаружил цилиндрическую структурную форму наноуглерода (Iijima, 1991), получившую впоследствии наименование «нанотрубка». В отличие от фуллеренов, поверхность нанотрубок образуют лишь правильные шестиугольники (Елецкий и Смирнов, 1995). Нанотрубки длиной до нескольких микрометров и диаметром в несколько нанометров могут состоять из одного или нескольких слоев, иметь открытые или закрытые концы (рисунок 1.7).

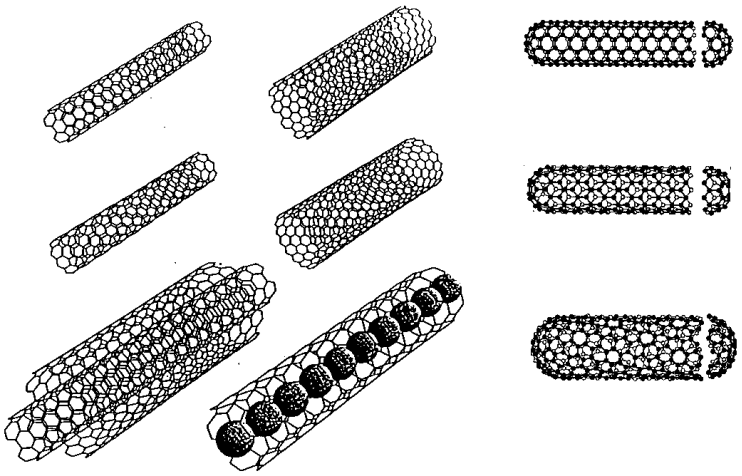

Рисунок 1.7 Разнообразные структуры углеродных нанотрубок.

Исследования и производство нанотрубок характеризуются экспоненциальным ростом, так как эти объекты являются наиболее многообещающими «кирпичиками» большинства современных наноматериалов (Золотухин, 1999). Технологии синтеза нанотрубок во многом совпадают с технологиями синтеза фуллеренов. Используют как продукты термической деструкции графита, так и сажу после сжигания тяжелых углеводородов. На сегодняшний день, промышленное производство нанотрубок в мире уже достигло объема нескольких сотен тонн в год, и это количество будет быстро возрастать со временем (Корецкая С. 2004; Evans, 2007).

На основе «простых» нанотрубок в последние годы научились получать и гораздо более сложные молекулярные конструкции. Так, японские ученые изготовили наноуглеродный «стручок» - нанотрубку, внутри которой находится цепочка фуллеренов (Bandow et al., 2001). Области промышленного или планируемого применения нанотрубок в производстве материалов настолько разнообразны, что их простое перечисление заняло бы несколько десятков страниц. Упомянем лишь, что несколько лет назад космическое агентство США *NASA* реанимировало свой амбициозный проект создания «космического лифта» (Space Elevator) для доставки пассажиров и грузов на космические станции (Pearson, 1975). Поводом для этого послужили успехи в технологии изготовления прочных канатов из углеродных нанотрубных композитов (Yu et al., 2000). Композиты на основе нанотрубок в 2 раза легче алюминия, в 100 раз прочнее стали. Для постройки космического лифта (рисунок 1.8) необходим скрученный из углеродных нанотрубок канат длиной 100 тыс. км. Ширина каната около 1м при толщине в бумажный лист. Лифт физически связан с поверхностью Земли (на морской платформе в районе экватора) и космической станцией на геостационарной орбите или другим космическим объектом (например, Луной). Он может использоваться для доставки на космическую станцию космонавтов и различных грузов. По оценкам, транспортировка грузов в Космос с использованием элеватора не будет превышать 100 долл. за кг (на Шаттле – от 10 тыс. до 40 тыс.

долл. за кг). На первом этапе проекта, в 2002 г. *NASA* выделило 500 тыс. долл. компании HighLift Systems, Inc. для разработки концепции элеватора. На создание действующего «космческого лифта» потребуется не менее 10 млрд. долл. Дополнительная финансовая поддержка проекта может придти, например, от компаний, заинтересованных в развитии космического туризма.

Рисунок 1.8 Принцип действия «космического лифта» на основе каната из нанотрубок.

Недавние исследования показали, что нанотрубки, как и фуллерены, входят в состав природных нефтей и битумов (Velasco-Santos et al., 2003). Были изучены образцы угольно-нефтяной смеси, отобранной с глубины 5600 м из скважины «P1», эксплуатируемой нефтяной компанией PEMEX на юго-восточном побережье Мексики. Плотность нефти составляла 32 градуса API (865,4 кг/м^3), содержание асфальтенов – 2%, содержание нерастворимых осадков – 3%. Осадки были отделены путем центрифугирования и присутствие в их составе нанотрубок было выявлено методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектроскопии рамановского рассеяния.

На рисунке 1.9 приведено одно из ПЭМ-изображений, на котором хорошо виден пучок нанотрубок с внешними диаметрами от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров. Длина некоторых трубок достигает 2 микрон. В отличие от продуктов синтеза, на поверхностях природных нанотрубок практически не присутствуют другие наноуглеродные частицы. В то же время характерная «полосатая» структура природных нанотрубок свидетельствует о возможном захвате подобных частиц во внутренних полостях нанотрубок. Элементный анализ показал, что стенки нанотрубок состоят практически из чистого углерода, в то время как захваченные частицы содержат заметные количества гетероатомов – Fe, S, Al, O, Cu, Si.

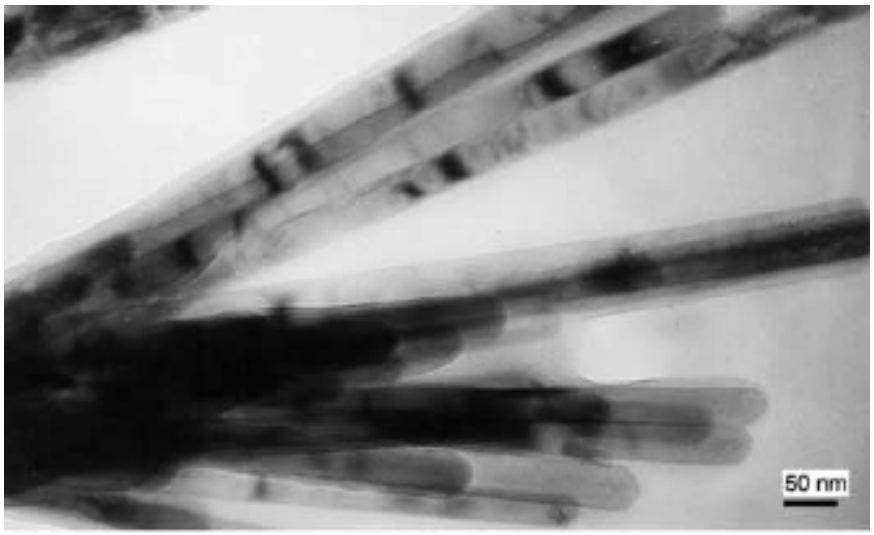

Рисунок 1.9 Углеродные нанотрубки в природной мексиканской нефти.

1.3 Графены

Обсуждаемые в данном разделе нанообъекты можно было бы назвать «молекулами графита» так как основу всех разнообразных представителей графенов составляют «куски» единичных атомных плоскостей кристаллического графита. В связи с относительно слабыми межплоскостными связями в графите, уже давно не подвергалась сомнению принципиальная возможность «отщепления» отдельных углеродных плоскостей и их самостоятельного существования (например, в растворах). Однако вскоре была выявлена существенная не-

стабильность подобных представителей наноуглерода в свободном состоянии (рисунок 1.10). Бездефектные графены имеют тенденцию собираться в «пачки», образуя нанокристалы графита. Наличие структурных дефектов на краях углеродных плоскостей способствует их сворачиванию в нанотрубки, развитые дефекты строения самих плоскостей способствуют образованию фуллереноподобных объектов. Проведенные исследования показали, что одним из способов нейтрализации дестабилизирующего действия краевых дефектов структуры может быть присоединение атомов водорода (Зиатдинов, 2004; 2006; Макарова, 2004).

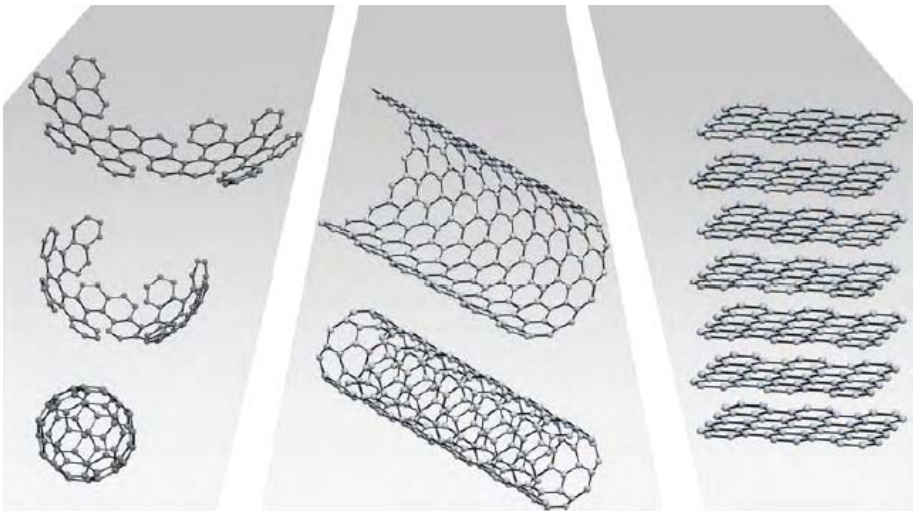

Рисунок 1.10 Графены – предшественники других форм наноуглерода – фуллеренов (слева), нанотрубок (посередине) и нанографита (справа).

Впервые, индивидуальные свободные молекулы графенов получили в 2004 году Андре Гейм (Andre Geim) и российский ученый Константин Новоселов в результате исследований, проведенных ими в Манчестерском Университете (Novoselov et. al., 2004; Geim and Novoselov, 2007). Одним из использованных методов было микромеханическое «отшелушивание» углеродных плоскостей от кристалла графита (см. рисунок 1.11).

Как отмечено выше, свойства графенов обычно изучают, стабилизируя ненасыщенных связи краевых атомов углерода путем присоединения атомов водорода. Наиболее исследо-

ванным нанообъектом подобного типа является молекула $C_{62}H_{20}$ (рисунок 1.12).

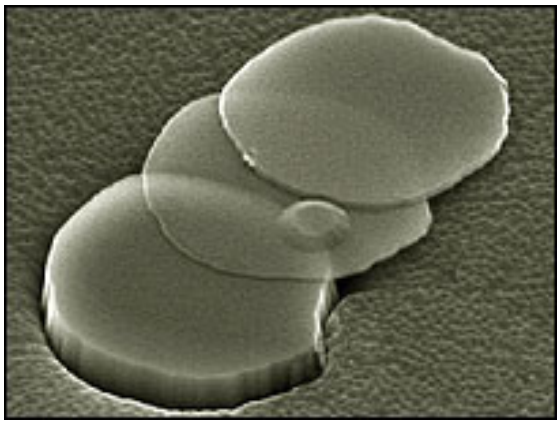

Рисунок 1.11 Атомные монослои углерода, «отшелушенные» от кристалла графита

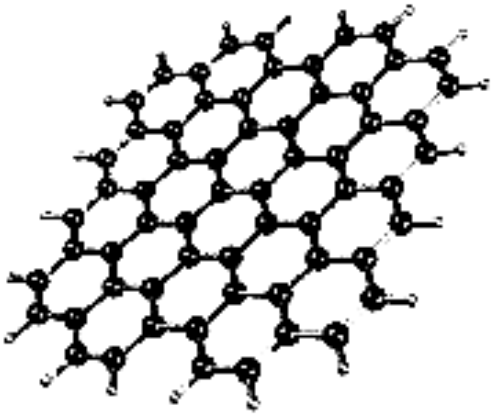

Рисунок 1.12 Плоский «лист» графена, стабилизированный водородом ($C_{62}H_{20}$).

Уже на протяжении многих лет высказывались предположения о присутствии графенов и графеноподобных объектов в природных нефтях и битумах. Прямое наблюдение структур, похожих на графены, описано в публикации, посвященной исследованию фуллеренов среди асфальтенов нефти (Camacho-Bragado et al., 2002). На изображениях, полученных в просвечивающем электронном микроскопе, присутствовали искривленные «листки», отделившиеся от разрушенных многослойных «луковиц» фуллеренов. В другом исследовании нефтяных асфальтенов приведены изображения графеноподобных «листков» входящих в молекулярные агрегаты диаметром, примерно, 50 нм (Perez-Hernandez et al., 2003). Косвенные подтверждения наличия графеновых «пачек» в 3-5 нм агрегатах асфальтенов были получены методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и синхротронного излучения (Chianelli et al., 2007).

1.4 Диамондоиды

Несмотря на присутствие водородных атомов, диамондоиды (diamondoids) также часто рассматривают как один из типов «природного наноуглерода» (Mansoori et al., 2007). Простейшие диамондоиды были впервые обнаружены в нефтях Чехословакии в 1933 г. Выделенное соединение ($C_{10}H_{16}$) на-

звали адамантан – от древнегреческого наименования алмаза – αδαμας. Этот термин был выбран в связи с наличием у молекул адамантана (как и у молекул других диамондоидов) алмазоподобной пространственной структуры (каркаса). Чтобы подчеркнуть тип молекулярного строения, диамондоиды называют также каркасными углеводородами. По более широкой классификации, диамондоиды являются насыщенными полициклическими углеводородами. Уникальной особенностью каркаса диамондоидов является присутствие наноразмерных полостей («клеток», «ловушек») внутри которых могут захватываться и удерживаться другие молекулы. К настоящему времени известно свыше 20 000 молекулярных структур, относящихся к алмазоподобному типу, характерному для диамондоидов – производные адамантана ($C_{10}H_{16}$), диамантана ($C_{14}H_{20}$), триамантана ($C_{18}H_{24}$) и пр. (Константинова и др., 2005). Как природные органических наноструктуры, особую популярность диамондоиды приобретают в связи с развитием нанотехнологий. Список их применения весьма широк – от антивирусных лекарственных препаратов, ракетных топлив, эффективных взрывчатых веществ до создания нанороботов и молекулярных машин (Mansoori et al., 2007).

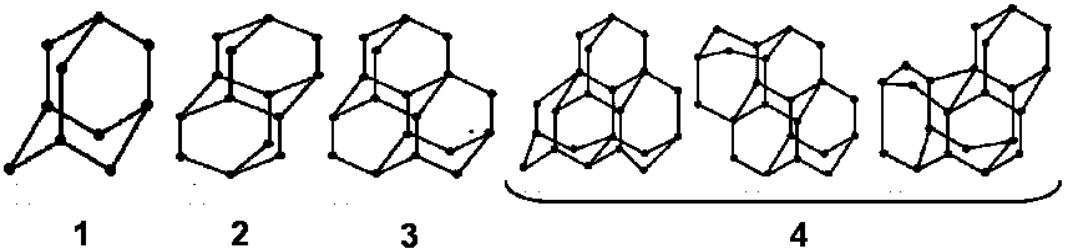

Рисунок 1.13 Структура полого молекулярного «каркаса» простейших диамондоидов: 1 – адамантан, 2 – диамантан, 3 – триамантан, 4 – тетрамантаны.

Пространственная структура простейших молекул диамондоидов представлена на рисунке 1.13. Гомологический ряд основных диамондоидов описывается молекулярной формулой $C_{4n+6}H_{4n+12}$, где n=1, 2, 3, 4... (n=1 для адамантана). Как показано на рисунке 3.13, у низших представителей этого ряда (n=1,2 и 3) имеется лишь по одному изомеру. У высших

диамондоидов количество изомеров быстро растет с увеличением n. Так, тетрамантан (n=4) представлен тремя изомерами, у пентамантана (n=5) имеется семь изомеров, количество возможных структур у гексамантана (n=6) возрастает до двадцати четырех.

Биохимические эксперименты обнаружили, что некоторые производные диамондоидов обладают значительной антивирусной активностью. Более того, одна из производных адамантана – аминоадамантан (aminoadamantane) оказалась ценным лекарственным средством для лечения болезни Паркинсона (Rawls, 2002). В связи с все возрастающим коммерческим спросом, были предприняты исследования возможности получения больших количеств диамондоидов путем химического синтеза. В 1950-х годах удалось синтезировать простейшие диамондоиды (адамантан и диамантан), однако попытки синтеза более высоких представителей гомологического ряда (с потенциально более ценными потребительскими свойствами) до сих пор не увенчались успехом.

В конце 2002 года было доказано (исследования фирмы ChevronTexaco, США), что коммерчески значимые количества природных диамондоидов могут быть получены из нефтегазового сырья или из некоторых продуктов нефтепереработки (Dahl et al., 2003). Соответствующие технологии, защищенные несколькими патентами США (US Patent № 7173160б 2007;. US Patent № 6844477, 2005; и др.) уже позволяют производить адамантаны и диамантаны в килограммовых объемах при сравнительно небольших затратах. Так, стоимость химического синтеза этих простейших диамондоидов составляет от десятков до сотен долларов на грамм, в то время полные как затраты на выделение их из природных нефтей могут быть уменьшены по крайней мере в десять раз. Высшие диамондоиды (не поддающиеся химическому синтезу) уже научились выделять из природных нефтей в количествах, исчисляемых десятками граммов. Выделены и кристаллизованы разнообразные сложные молекулы (C_{22} и выше) с многочисленными (4-11) алмазоподобными полостями углеродного каркаса.

Первичной стадией выделения диамондоидов часто являются известные методы SARA-анализа природных нефтей – разделения фракций насыщенных (Saturated), ароматических (Aromatic) углеводородов, смол (Resins) и асфальтенов (Asphaltenes) (Fan and Buckley, 2002). При этом диамондоиды концентрируются в S-фракции (Vasquez and Mansoori, 2000). В работе (Yang et al., 2006) был проведен количественный анализ содержания наиболее распространенных диамондоидов в образцах 14 природных нефтей и 22 нефтепродуктов различного происхождения. Сообщается, что полное содержание адамантана и его 16 алкилированных гомологов обычно составляет 40-500 микрограмм на грамм нефти и 0,6-1300 микрограмм на грамм нефтепродукта, однако в одной из природных нефтей США оно достигает 2000 микрограмм на грамм нефти. Полная концентрация диамантанов в исследованных образцах составляла 5-200 микрограмм на грамм нефти/нефтепродукта, максимальные значения около 600 микрограмм на грамм были характерны для состаренных дизельных топлив. Для содержаний же высших диамондоидов в нефтях характерны гораздо более низкие значения. Некоторые исследователи отмечают, что диамондоиды формируются из углеводородных сред на больших глубинах, в условиях экстремальных температур и давлений, поэтому одним из наиболее перспективных источников диамондоидов могут быть газоконденсаты (Dahl et al., 2003).

Влияние диамондоидов на процессы добычи нефтегазового сырья ранее считали несущественным, в связи с их малыми концентрациями. В последние годы установлено, однако, что на многих месторождениях диамондоиды способны образовывать взвешенные коллоиды и твердые органические осадки как самостоятельно, так и во взаимодействии с парафинами, смолами и асфальтенами. Твердая фаза диамондоидов может выделяться из нефтегазовых флюидов при резком снижении пластовых давлений или температур. Образование зародышей этой фазы может инициировать лавинное осаждение высокомолекулярных компонент нефти на подобных зародышах (Mansoori et al., 2007).

1.5 Наноалмазы

В 1980-е гг. в нашей стране было обнаружено, что при динамическом нагружении углеродсодержащих материалов могут образовываться алмазоподобные структуры, получившие название ультрадисперсных алмазов (Даниленко, 2004; 2005). В настоящее время всё чаще применяется термин «наноалмазы».

Условия образования наноалмазов могут быть реализованы при детонации взрывчатых веществ с значительным отрицательным кислородным балансом, например смесей тротила с гексогеном. Наноалмазы, получаемые методом детонации из углерода взрывчатых веществ (рисунок 1.14), отличаются чрезвычайно узким распределением частиц по размерам. Основная масса частиц имеет размер около 4 нанометров. В одной такой частице около 10 тысяч атомов углерода. Таким образом, наноалмазы являются наиболее крупными представителями наноуглерода. Напомним, что в молекулах их близких родственников, диамондоидов, количество атомов углерода не превышает нескольких десятков.

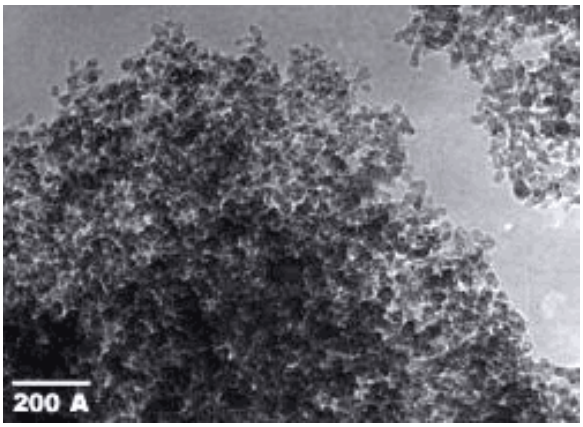

Рисунок 1.14 Микрофотография детонационных наноалмазов.

В природных средах наноалмазы, как правило, не присутствуют. Иногда их находят в метеоритах. Однако высокие температуры и давления, необходимые для образования наноалмалов, могут быть реализованы при ударах небесных тел о поверхность Земли в присутствии углеродсодержащих материалов (органика, торф, уголь и пр.). Так, наноалмазы были обнаружены в лесной подстилке в зоне падения Тунгусского метеорита.

Глава 2. АССОЦИАТИВНЫЕ НАНОКОЛЛОИДЫ

Устаревшие или равнозначные наименования ассоциативных коллоидов – «мицеллярные коллоиды», «лиофильные коллоиды», «полуколлоиды», «семиколлоиды». Термин «ассоциативные коллоиды» используют для описания веществ, способных образовывать термодинамически равновесные ультрамикрогетерогенные (наноразмерные) дисперсные системы. Наночастицы подобных коллоидов образуются путем самоассоциации молекул из макроскопических фаз, и термодинамически устойчивы как относительно укрупнения, так и относительно обратного дробления до молекулярных размеров. Для таких наноколлоидов характерно равновесное (не изменяющееся во времени) распределение частиц по размерам. Самопроизвольное образование ассоциативных коллоидных систем обусловлено тем, что прирост свободной поверхностной энергии при диспергировании макрофазы компенсируется выигрышем свободной энергии вследствие повышения энтропии за счет включения обособившихся частиц в броуновское движение (Фролов, 1988; Щукин и др., 1992). Как отмечалось в предыдущем разделе, ассоциативные наноколлоиды являются одним из объектов супрамолекулярной (надмолекулярной) химии (Лен, 1998; Солдатов и Терехова, 2005). Для ассоциативных (нано)коллоидов обычно характерно многообразие возможных структурных состояний (фаз), причем структурные фазовые превращения происходят при вполне определенных «критических» значениях параметров системы (концентрации, температуры, давления).

2.1 Самоассоциация фуллеренов, нанотрубок, графенов

Уже в первых экспериментах по исследованию поведения фуллеренов в растворах была обнаружена их тенденция к самоассоциации с образованием наноколлоидных агрегатов при определенных «критических» концентрациях. Так, в работе (Blau et al., 1991) изучали нелинейные оптические свойства раствора C_{60} в бензоле. На рисунке 2.1 показана зависимость нелинейной оптической восприимчивости раствора от

концентрации фуллеренов. Резкое изменение характера этой зависимости при концентрациях ~0,15 г/см^3 свидетельствует об осуществлении в системе структурного перехода от молекулярного раствора C_{60} к раствору надмолекулярных агрегатов. О формировании димеров молекул C_{60} в хлорбензоле при концентрации примерно 1 г/кг сообщается в публикации (Honeychuck et al., 1993).

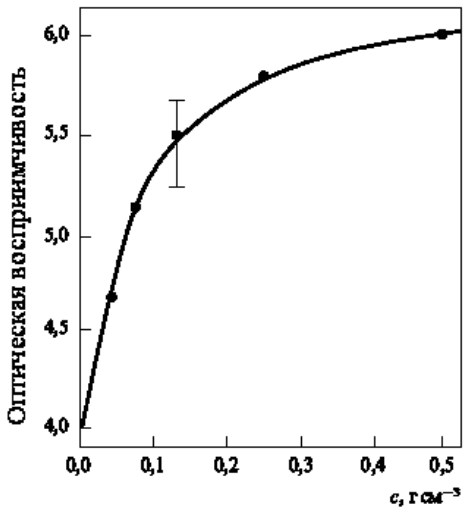

Рисунок 2.1 Зависимость нелинейной оптической восприимчивости раствора в бензоле от концентрации фуллеренов C_{60} (Blau et al., 1991).

Критические концентрации агрегирования молекул C_{60} существенно зависят от типа растворителя, как показано на рисунке 2.2 (Мекалова, 1998). Резкие отклонения оптической плотности от линейного закона Бугера для CCl_4 показывают, что в этом растворителе образование надмолекулярных агрегатов фуллеренов происходит уже при концентрациях ~0,4 г/л. Для растворов же в толуоле образования агрегатов не наблюдалось вплоть до концентраций 2,5-3 г/л.

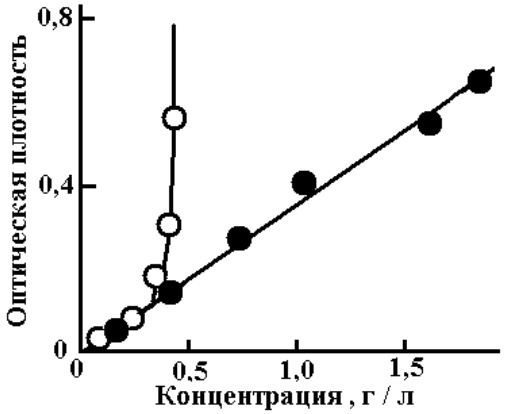

Рисунок 2.2 Зависимости величины оптической плотности от концентрации растворов фуллерена C_{60} в CCl_4 (светлые кружки) и толуоле (темные кружки) при длине волны 670 нм. (Мекалова, 1998).

Наиболее очевидные свидетельства структурных превращений, обусловленных самоассоциацией молекул C_{60}, были получены при исследованиях температурной зависимости растворимости в различных органических растворителях и CS_2 (Ruoff et al., 1993). Как показано на рисунке 2.3, эта зависимость является резко немонотонной, с острым максимумом при температуре около 280 К. Теоретическое объяснение наблюдаемых явлений было предложено группой российских ученых (Безмельницын и др., 1995; Елецкий и Смирнов, 1995). Они предположили, что фуллерены в растворах образуют кластеры, распадающиеся при некоторой характерной «критической» температуре, сравнительно малая величина которой свидетельствует о наличии слабых нековалентных взаимодействий между молекулами C_{60}. В более поздних исследованиях (Baibarac, et al., 2005) было выявлено, что помимо самоассоциации с участием слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, фуллерены могут образовывать и более прочные агрегаты путем переноса заряда.

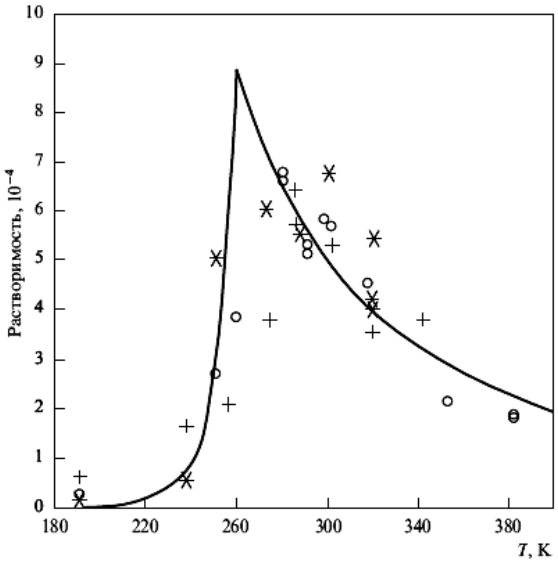

Рисунок 2.3 Экспериментальные точки - температурная зависимость растворимости С-60 в гексане, толуоле, CS_2, CCl_4 . Сплошная линия – теоретический расчет с учетом агрегации фуллеренов в растворе (Безмельницын и др., 1995; Елецкий и Смирнов, 1995).

В последние годы установлена также тенденция к самоассоциации графенов (Zhu et al., 2004) и углеродных нанотрубок (Duggal et al., 2006; Buehler, 2006). В частности, обнаружено, что нанотрубки образуют молекулярные агрегаты с характерной структурой типа «связок» (рисунок 2.4), объединяясь между собой за счёт ван-дер-ваальсовых или ковалентных

связей. Расстояние между стенками соседних нанотрубок в связке около 0,34 нм при ван-дер-ваальсовой связи и 0,16 нм при ковалентной.

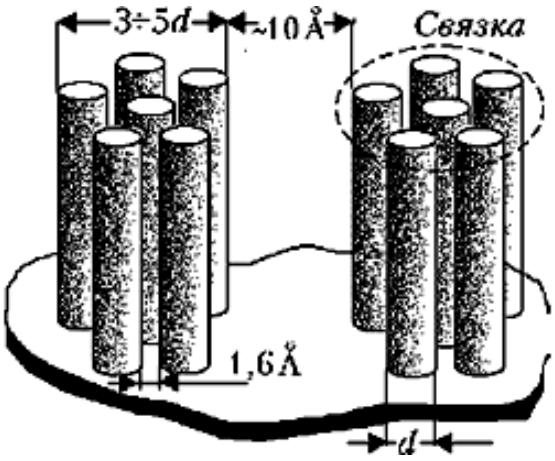

Рисунок 2.4 Молекулярные агрегаты, образующиеся при самоассоциации углеродных нанотрубок.

2.2 Нафтеновые кислоты и нафтенаты

Единый термин «нафтеновые кислоты» обычно используют для наименования всех карбоновых кислот, входящих в состав гетероатомных компонентов природной нефти (Наметкин и др., 1982) (рисунок 2.5).

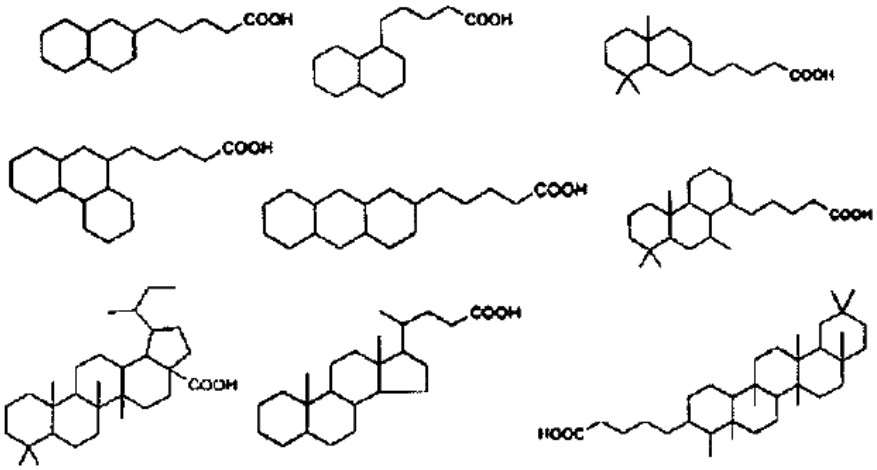

Рисунок 2.5 Структура молекул некоторых нафтеновых кислот, содержащихся в природных нефтях (Havre, 2002).

Содержание нафтеновых кислот в природных нефтях, как правило, невелико (от 0,01 до 2-3% по массе). В низкокипящих фракциях нефти они практически отсутствуют – основная часть нафтеновых кислот (до 80%) содержится в га-

зойлевых фракциях нефтей и в мазутах. Физико-химические свойства нафтеновых кислот из нефтей различных месторождений могут значительно отличаться (Камьянов, 1983).

Закономерности самоассоциации и формирования молекулярных наноагрегатов нафтеновых кислот в природных нефтях все еще недостаточно изучены. Наибольшее количество работ посвящено исследованию условий димеризации карбоновых и других простейших нафтеновых кислот в нефти путем формирования водородных связей (рисунок 2.6).

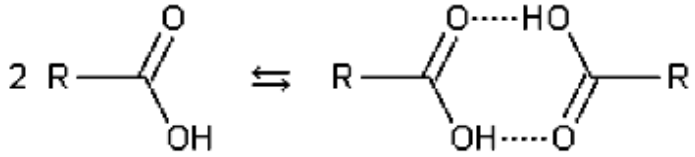

Рисунок 2.6 Димеризация карбоновых кислот.

Так, при образовании менее полярных димеров карбоновых кислот, наблюдалось заметное снижение диэлектрической проницаемости растворов (Pohl et al., 1941). В н-гексане уже при концентрациях 0,015 М присутствовали лишь димеры, а не мономеры бензойной кислоты (Takeda et al., 1987). В дизельных топливах критическая концентрация начала образования мультимеров (димеров, тримеров и т.д.) полярных нафтеновых кислот очевидно не превышает 100 мг/л (~ 10^{-6}М) (Hughey et al., 2001). Полная димеризация различных карбоновых кислот в циклогексане наблюдалась при концентрациях 0,1 М, при более высоких концентрациях зафиксировано образование крупных молекулярных агрегатов по механизму полимеризации (Kimtys and Balevicius, 1979). Наблюдались также структурные фазовые переходы с формированием крупных молекулярных агрегатов типа «мицелл» (Horváth-Szabó et al., 2001). Наличие именно водородных связей в агрегатах молекул нафтеновых кислот было подтверждено методами ИК-спектроскопии (Brandal, 2005).

В работах (Smith et al., 2007; Smith, 2007) с помощью различных методов масс-спектрометрии установлен ступенчатый характер агрегирования молекул нафтеновых кислот и определены соответствующие критические концентрации аг-

регирования. Исследовали образцы природных нефтей США (месторождение Sugar Land в Texace), природных битумов канадской провинции Атабаска (Athabasca) и дистилляционных фракций этих битумов (375-400°С, 450-475°С, 500-525°С). Обнаружено, что нафтеновые кислоты из всех образцов путем нековалентных взаимодействий образуют молекулярные агрегаты даже в очень разбавленных растворах. Как интересный факт, авторы отмечают самую высокую тенденцию к самоассоциации нафтеновых кислот из низкокипящей фракции 375-400°С, где димеры начинали формироваться уже при концентрациях 50 мг/л, что сравнимо с критическими концентрациями агрегирования асфальтенов (см. раздел 2.3). При критической концентрации 1000 мг/л наблюдалось начало формирования тримеров. У высококипящих фракций, критические концентрации димеризации нафтеновых кислот возрастают до 100 мг/л. Известно, что с повышением температуры кипения возрастают ароматичность и углеродное число молекул фракции. Поэтому, на основе своих результатов, авторы исследования делают выводы, достаточно неожиданные с точки зрения некоторых стереотипных представлений о самоассоциации молекул в нефтяных средах. А именно утверждается, что при малых концентрациях тенденция к ассоциации крупных ароматических молекул (в результате π-π взаимодействий) всегда ниже, чем тенденция к ассоциации молекул, даже не обладающих ароматичностью, но содержащих полярные группы (диполь-дипольные взаимодействия).

Помимо тенденции к формированию наноколлоидов путем самоассоциации, необходимо отметить высокую активность нафтеновых кислот в процессах образования молекулярных агрегатов и коллоидных частиц совместно с другими компонентами природных нефтей.

Так, в результате дипольных взаимодействий с полярными молекулами нафтеновых кислот, может происходить снижение размеров (распад) молекулярных агрегатов асфальтенов. Применение методов ЯМР- и ИК-спектроскопии исследования взаимодействий нафтеновых кислот с асфальтенами нефтей Северного моря описано в работе (Östlund,

2003; Östlund et al., 2003). Установлено, что нафтеновые кислоты обладают избирательной активностью, предотвращая рост агрегатов наиболее крупных молекул асфальтенов с большим числом ароматических колец.

В публикациях (Auflem, 2002; Auflem et al, 2002; Havre, 2002) приведены сведения о дезинтеграции агрегатов молекул асфальтенов при взаимодействии с различными синтетическими и природными нафтеновыми кислотами (см. рисунок 2.7).

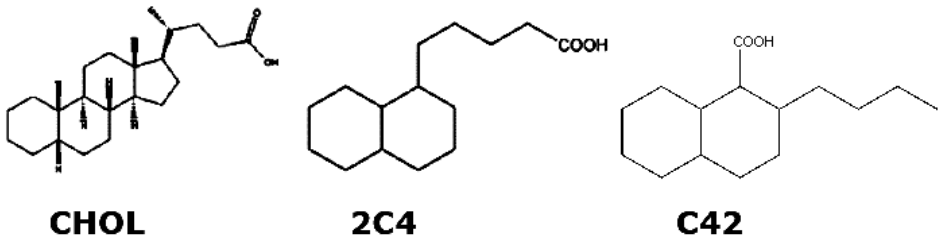

Рисунок 2.7 Нафтеновые кислоты, взаимодействие которых с асфальтенами изучали в работах (Auflem et al, 2002; Havre, 2002).

Авторы этих публикаций исследовали крупные молекулярные агрегаты в 0,125 масс.% растворе асфальтенов в смеси гептана с толуолом (70% / 30% по объему). Уменьшение размеров агрегатов после добавления 1,25 масс. % нафтеновой кислоты контролировали, измеряя оптическую плотность растворов на длине волны 1600 нм. Как показано на рисунке 2.8, после добавления всех нафтеновых кислот размеры агрегатов асфальтенов быстро убывали с течением времени.

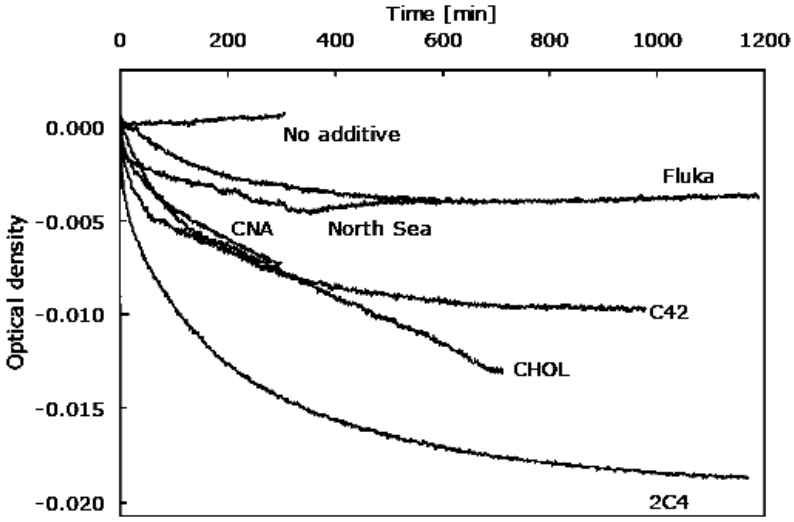

Рисунок 2.8 Дезинтеграция наноколлоидов асфальтенов в результате взаимодействия с нафтеновыми кислотами (Auflem et al, 2002; Havre, 2002).

В работе (Varadaraj and Brons, 2007) установлено, что азотосодержащие асфальтены и нафтеновые кислоты могут образовывать молекулярные комплексы типа кислота-основание. В свою очередь, эти комплексы имеют высокую тенденцию к формированию наноколлоидов и более крупных агрегатов, особенно вблизи межфазной границы нефть-вода.

Наконец, в ряде исследований была продемонстрирована возможность взаимодействия нафтеновых кислот с наноколлоидами и коллоидами механических примесей нефти по механизмам ионной связи, взаимодействий кислота основание и полярных взаимодействий (Buckley and Liu, 1998). При этом возможна гидрофобизация коллоидных частиц, приводящая к их преимущественному накоплению в нефтяной фазе подземных флюидов (Lowe et al, 1973; Thomas et al, 1993; Spildo et al, 2000).

Помимо самих нафтеновых кислот, природные нефти содержат большое количество их нефтерастворимых производных – солей и эфиров, называемых нафтенатами. Нафтенаты щелочных и щелочноземельных металлов – полутвердые вязкие вещества, хорошо растворимые в воде и этаноле. Нафтенаты тяжелых металлов и алюминия – порошкообразные или смолистые вещества, некоторые ярко окрашены (например, нафтенаты Ni, Cu и других металлов), не растворимые в воде, хорошо растворимые в углеводородах.

Наличие нафтенатов в нефтях, прежде всего, связывают с избыточным количеством металлов. В скважинной продукции многих месторождений в избытке содержатся металлы, такие как кальций, натрий и калий – в форме хлористых солей. Однако если нефть обладает высокими значениями кислотного числа (содержит избыток нафтеновых кислот), то в результате взаимодействия кислот с минеральными солями образуются нафтенаты. Чаще всего формирование нафтенатов в нефтях связывают с процессами заводнения и добычи сильно обводненной продукции, когда нефтяная фаза контактирует с высокоминерализованными пластовыми водами. Исследования показали большое разнообразие нафтенатов в

природных нефтях, однако также было показано, что в ионообменные реакции чаще всего вступают нафтеновые кислоты, имеющие молекулярный вес от 300 до 400. Кислоты с большим молекулярным весом образуют соли только при повышенных значениях pH контактирующей с нефтью воды. Минимальным значением pH для формирования нефтенатов является 5,9 (Sarac, 2007). Формируясь на границе водонефтяного контакта, нафтенаты переходят в нефтяную фазу (Weers and Bieber, 2005). Как показано в работе (Vindstad et al., 2003), при разгазировании скважинной продукции в лифтовом подъемнике, выделении углекислого газа и связанного с этим снижением pH контактирующей с нефтью воды, на границе водонефтяного контакта формируются нафтеновые «мыла» – флокуллировавшие агрегаты нафтенатов кальция и натрия.

В работе (Sarac, 2007) показано, что нафтенаты являются ассоциативными (нано) коллоидами, агрегирующими по механизму, ограниченному диффузией. Автором работы была показана корреляция характерного времени диффузии нафтенатов и начального радиуса частиц со значениями pH и температуры. Исследования, проведенные с помощью электронной микроскопии, показали кинетику роста вновь образованных наночастиц нафтенатов со временем. На рисунке 2.9 приведена зависимость среднего радиуса агрегатов нафтенатов от времени (при поддержании температуры 23°C и pH=9,0). На основании кинетики роста агрегатов, авторы сделали вывод о преимущественном механизме дифузионно-ограниченной агрегации.

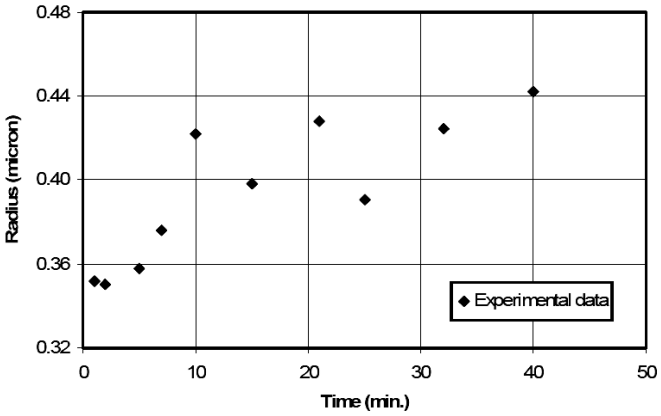

Рисунок 2.9 Рост агрегатов нафтенатов со временем.

Для доказательства склонности нафтенатов к самоассоциации, автор (Havre, 2002) проводил исследования растворов натриевых нафтенатов алифатического строения. Концентрационные зависимости различных свойств растворов позволили зафиксировать ККМ нафтенатов (рисунок 2.10). На рисунке представлена зависимость ККМ натриевых нафтенатов от молекулярного веса соответствующих им нафтеновых кислот. На графике видно практически полное совпадение ККМ нефтенатов (квадраты) и ККМ соответствующих им нафтеновых кислот (кружки).

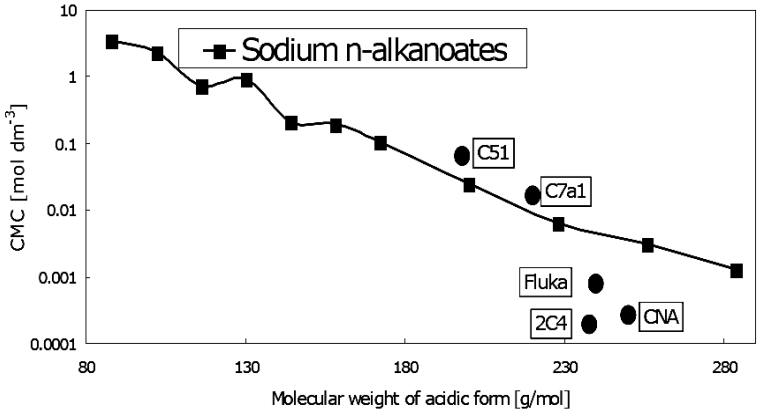

Рисунок 2.10 Зависимость ККМ различных нафтенатов натрия от молекулярного веса соответствующих нафтеновых кислот.

На сегодняшний день подробные данные о фазовых диаграммах чистых индивидуальных нафтенатов, присутствующих в нефти, практически отсутствуют. Однако некоторые авторы приводят фазовые диаграммы нафтенатов смешанного строения и тройных систем с нафтенатами.

В работах (Horváth-Szabó et al., 2001a; Havre, 2002) рассмотрены различные нанофазовые состояния системы «нафтенаты натрия / толуол / вода». Показано, что уже при температуре 25°С в системе могут формироваться следующие фазы наноколлоидов: прямой мицеллярный раствор, обратный (инверсный) мицеллярный раствор, ламеллярные жидкие кристаллы нафтенатов, микроэмульсия и биконтинуальная гелевая фаза. Гелевая фаза образуется вследствие некоторого упорядочения структуры ламеллярной фазы жидких кристаллов нафтенатов. Авторы не обнаружили критических концентрационных границ для нафтенатов натрия в толуоле

(«неограниченная» растворимость). Отсутствие предельных концентраций в органическом растворителе авторы объяснили большим структурно-групповым разнообразием молекул нафтенатов в растворе.

В работах (Horváth-Szabó et al., 2001a, 2001b) опубликованы качественные фазовые диаграммы нафтенатов натрия в водном растворе и системы «нафтенаты натрия / толуол / вода». Один из наиболее важных результатов этих работ заключается в том, что авторы зафиксировали наличие жидкокристаллической фазы нафтенатов в большом диапазоне концентраций тройной системы «нафтенаты натрия / толуол / вода». Поведение жидкокристаллической фазы нафтенатов в таких системах также описано в работах, посвященных стабильности водонефтяных эмульсий (Horváth-Szabó et al., 2002) и влиянию добавок предельных углеводородов (Horváth-Szabó et al., 2003).

Формирование сложных фазовых диаграмм наноколлоидами нафтенатов натрия показано на примере системы «вода / гексадеканафтеновая кислота / гексадеканафтенат натрия» (Havre, 2002). Полученная богатая фазовая диаграмма системы представлена на рисунке 2.11.

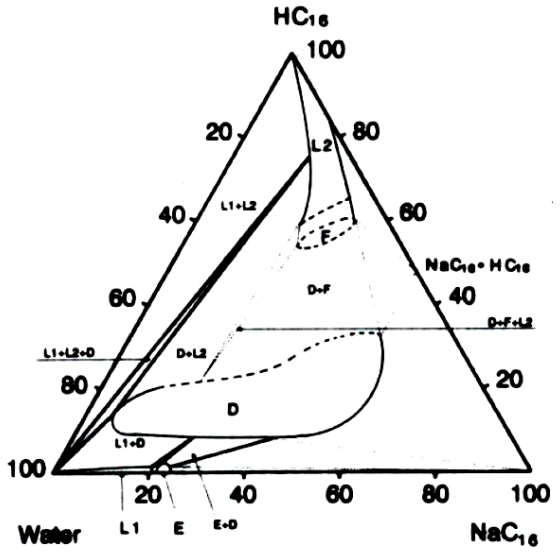

Рисунок 2.11 Фазовая диаграмма системы «вода / гексадеканафтеновая кислота / гексадеканафтенат кальция».

Интересные данные получены о стабильности эмульсий в присутствии наноколлоидных агрегатов нафтенатов натрия. Авторами показано значительное увеличение стабильности

эмульсии при переходе нафтенатов в фазу жидких кристаллов. Зафиксированное повышение стабильности эмульсий авторы объясняют формированием жидкокристаллического слоя наноколлоидных нафтенатов на поверхности раздела водной и толуольной фаз (Havre, 2002; Rousseau et al., 2001).

Авторами работы (Havre et al., 2003) было показано существенное снижение межфазного натяжения на контакте нефти и воды при формировании нафтенатов, а также обсуждался механизм стабилизации водонефтяных эмульсий за счет сил электростатического отталкивания, возникающих между покрытыми адсорбированными нафтенатами каплями.

Склонные к самоассоциации нафтенаты создают серьезные проблемы в добыче и транспорте нефтей. Флоккулировавшие агрегаты нафтенатов формируют пластичную «мыльную» массу («soaps» – в англоязычной терминологии), перекрывающую сечение трубопроводов наземной системы обвязки скважин и транспортных магистралей (Mapolelo et al., 2007) – см. рисунок 2.12.

Рисунок 2.12 Отложения нафтенатов в системе промыслового сбора и подготовки нефти.

Возможности формирования и выпадения нафтенатов непосредственно в продуктивном пласте также посвящено несколько работ (Goldszal et al., 2002; Dyer et al., 2003; Shepherd et al., 2005).

2.3 Асфальтены и смолы

Более полное описание свойств асфальтенов, смол и образуемых ими наноколлоидов будет приведено в специальных главах. Ниже мы ограничимся лишь отдельными вопросами классификации и рассмотрим некоторые распространенные стереотипы, ошибочный характер которых был выявлен в последние годы.

В органической химии (в том числе и в химии нефти) привычным приемом является подразделение многообразия химических соединений (веществ) на отдельные группы (типы, классы, ряды) и подгруппы в соответствии с общностью: а) характера связей между углеродными атомами, б) строения углеродного скелета молекул; в) сходных функциональных групп (Каррер, 1962; Физер и Физер, 1970; Поконова и др., 1984). Обычно различают «гомологические ряды» - группы родственных органических соединений, обладающих общими свойствами (химическими реакциями) и отличающиеся друг от друга на одну или несколько групп $-CH_2-$ в молекуле. Физико-химические свойства веществ гомологического ряда закономерно изменяются с увеличением молекулярной массы. Так, обсуждаемые в следующей главе парафины относятся к гомологическому ряду предельных углеводородов (алканов) и имеют общую формулу C_nH_{2n+2}.

Не только многие нефтяники-практики, но, очевидно, и некоторые специалисты-химики считают, что подобные принципы химической классификации относятся и к таким фракциям природных нефтей как «смолы» и «асфальтены». Так, в недавно защищенной диссертации на соискание ученой степени по одной из проблем химии нефтяных загрязнений (Saravanabhavan, 2007) приведено следующее утверждение. «Смолы и асфальтены, как и другие классы компонент природной нефти, содержат целый ряд отдельных соединений *с аналогичной химической структурой*». При этом «аналогичность химической структуры» проиллюстрирована конкретными схемами молекулярного строения.

С внутренними убеждениями о возможности вполне определенной химической классификации были связаны, веро-

ятно, многочисленные попытки конструирования единой модели «молекулы асфальтенов», описывающей все особенности структуры и функциональных свойств молекул этой фракции. Несмотря на огромный объем проведенных теоретических исследований, общепринятой модели подобной «молекулы» до сих пор не существует. Более того, достаточно крупные группы известных ученых на протяжении многих лет пропагандируют диаметрально противоположные концепции. Так, профессор О. Мюллинс (O.C. Mullins), его сотрудники и последователи в своих публикациях утверждают, что именно им удалось «разрешить противоречия и заблуждения, существовавшие десятилетиями» (Groenzin and Mullins, 2000; Zhao et al., 2001; Bergmann et al., 2003; Mullins et al., 2007a, 2007b). Эти авторы придерживаются так называемой «континентальной» модели молекулы асфальтенов (рисунок 2.13). Помимо небольшой молекулярной массы (всего несколько сотен а.е.м), отличительным признаком «молекулы – континента» является одна мощная периконденсированная система, включающая до 10 и более ароматических колец.

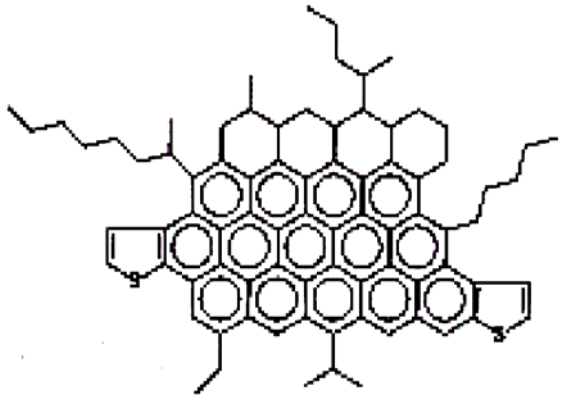

Рисунок 2.13 «Молекула-континент» асфальтенов (Zhao et al., 2001).

С другой стороны, профессор О. Страус (O.P. Strausz) и его последователи защищают альтернативную концепцию «молекулы – архипелага» (Strausz et al., 1999, 2008; Murgich et al., 1999; Sheremata et al., 2004). Как показано на рисунке 2.14, в подобной молекуле асфальтенов имеется множество небольших «островков», в каждом из которых количество ароматических колец не превышает трех – четырех.

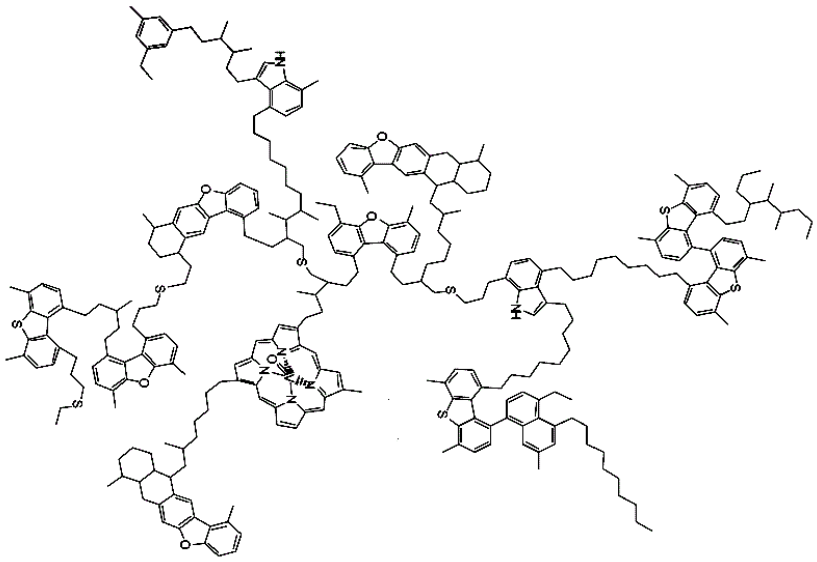

Рисунок 2.14 «Молекула – архипелаг» асфальтенов (Sheremata et al., 2004)

В действительности, попытки однозначной классификации асфальтенов и смол, как некоторых «химических веществ» оказываются несостоятельными уже в связи с исторически сложившимися определениями этих компонент как продуктов обработки природной нефти различными растворителями. Эти определения ставят смолы и асфальтены в один ряд с разнообразными продуктами термической обработки нефти, например, с остаточными топливами (мазутами). Вопрос о том, что мазуты являются «химическими субстанциями» никогда не стоял, так как хорошо известно (Школьников, 1978), что они представляют собой многокомпонентные смеси, в которые, помимо асфальтенов и смол, входят парафиновые, нафтеновые, ароматические углеводороды и другие химические вещества.

За последние годы многочисленные специалисты указывали на то, что исторические определения смол и асфальтенов являются «химически неоднозначными (двусмысленными) определениями» (chemically ambiguous definitions) (Correra and Merino-Garcia, 2007; Guerra et al., 2007). Впервые, как утверждается в обзоре (Krishnan and Rajagopal, 2003), четкие операционные определения «смол» и «асфальтенов» как продуктов обработки нефти растворителями, были сформулированы в 1945 году Маркуссоном (Marcusson). В настоя-

щее время «асфальтенами» чаще всего называют все компоненты нефти, нерастворимые в *н*-алканах (чаще всего, в *н*-пентане, и *н*-гептане), но растворимые в «хороших» растворителях, таких как толуол, бензол, CCl_4 (Биккулов и др., 1997; Проскуряков и Драбкина, 1981; Поконова и др., 1984). Растворимые в н-алканах компоненты называют мальтенами и уже из них выделяют «смолы» - например, методами адсорбционной хроматографии на силикагеле. В современных пособиях по химии нефти теперь принято специально подчеркивать, что получаемые таким образом «*смолисто-асфальтеновые вещества не относятся к определенным классам органических соединений – они представляют собой сложные смеси высокомолекулярных соединений гибридной структуры*» (Проскуряков и Драбкина, 1981). Так, в составе асфальтенов может присутствовать заметное количество высокомолекулярных парафинов и нафтеновых кислот (Thanh et al., 1999). Молекулы (мономеры) таких химических веществ как порфирины, содержатся как в смолах, так и в асфальтенах, причем различная растворимость их в *н*-алканах связана лишь с не принципиальными тонкими особенностями молекулярного строения (Камьянов и др., 1983).

В связи с химической неопределенностью операционных определений смол и асфальтенов, неизбежно возникают значительные затруднения при интерпретации результатов исследований свойств природных нефтей и их фракций. Как недостаток, автор монографии (Сергиенко, 1964) отмечает то обстоятельство, что «*отдельные исследователи, встретившись с большими трудностями при попытках выяснения химической природы нефтяных смол и асфальтенов, практически отказались от решения этой задачи, обратив все внимание на изучение их физических, физико-химических и, особенно, коллоидных свойств, знание которых необходимо для решения технологических задач в производстве*». Однако, при современной неопределенности сведений о детальной «химической природе», изучение смол и асфальтенов «как они есть» представляется наиболее плодотворным. При этом сопоставление результатов различных исследований возможно,

естественно, лишь при строгом использовании одних и тех же операционных определений. Тем не менее, некоторые исследователи зачастую нарушают единые «правила игры». Так, авторы работы (Thanh et al., 1999) считают «инородными загрязнениями» высокомолекулярные (ВМ) парафины, в соответствии с операционным определением, входящие в состав асфальтенов. Эти исследователи утверждают, что присутствие ВМ парафинов во фракции асфальтенов может привести к ошибкам при интерпретации результатов измерений и построении теоретических моделей. Поэтому они предлагают новый метод получения фракции асфальтенов, очищенной от парафинов, не растворимых в пентане. При этом они забывают, что «очищенная» молекулярная смесь, строго говоря, уже не является «асфальтенами» и в пластовых флюидах закономерности фазовых преобразований «чистых асфальтенов» могут существенно отличаться от закономерностей поведения асфальтенов, получаемых в соответствии с общепринятым операционным определением.

Одним из гипотетических способов разрешения затруднений и противоречий классификации мог бы стать радикальный отказ от рассмотрения «смол» и «асфальтенов» по отдельности и объединение их в одну фракцию. Новый термин «смолоасфальтены» уже используют в отдельных отечественных учебных курсах по химии нефти (Программа, 2007) и в учебных пособиях (Ягафарова, 2001). По мнению некоторых исследователей, «сквозное» проникновение гомологических рядов некоторых углеводородов и гетероатомных соединений в «смолы» и «асфальтены» позволяет считать «смолоасфальтены» единым континуумом (Zaki et al., 2002; Gonzalez et al., 2006; Yarranton et al., 2007a, 2007b). Среди главных аргументов подобного вывода – сходство ИК-спектров смол и асфальтенов (Gonzalez et al., 2006) и результаты теоретического моделирования особенностей молекулярной ассоциации (Yarranton et al., 2007a, 2007b). Авторы же публикации (Zhao et al., 2007) категорически отрицают наличие континуума «смолоасфальтенов». Свои выводы они основывают на результатах прямых экспериментальных исследований формирова-

ния наноколлоидов в нефтяных системах. Эти исследователи утверждают, что их эксперименты продемонстрировали четкое отличие «смол» от «асфальтенов» по их способности к самоассоциации – молекулярные агрегаты образуют лишь молекулы асфальтенов.

До сих пор окончательно не выяснено, какие именно молекулярные компоненты «смол» и «асфальтенов» более всего склонны к самоассоциации и к формированию наноколлоидов и более крупных коллоидных частиц в природных нефтях.

В последние годы в некоторых публикациях приводились утверждения о способности нефтяных смол самостоятельно ассоциировать в растворах, образуя устойчивые молекулярные агрегаты (Papirer et al., 1982; Zaki et al., 2002; Pereira et al., 2007). С другой стороны, как упомянуто выше, более современные тщательные исследования не выявили никаких свидетельств самоассоциации смол в нефтяных системах (Zhao et al., 2007; Mullins et al., 2007b).

Некоторые из молекулярных компонентов асфальтенов, обладающих наиболее ярко выраженной способностью к самоассоциации, фракцию «A1» (Evdokimov, 2005), удалось отделить путем формирования их комплексов с нитрофенолом (Gutierrez et al., 2001). Молекулы типа A1 практически нерастворимы даже в «хороших» растворителях – в толуоле они осаждаются уже при концентрациях, не превышающих 93 мг/л (Gutierrez et al., 2001), а молекулярные агрегаты и наноколлоиды они начинают образовывать уже при концентрациях не выше 5-6 мг/л (Zhang et al., 2003), вероятно, даже и при 1-2 мг/л (Evdokimov et al., 2003a, 2003b, 2003c). Растворимость остальных молекул асфальтенов почти в тысячу раз выше – в толуоле они начинают осаждаться лишь при концентрациях 59 г/л (Gutierrez et al., 2001). В отличие от распространенных убеждений об участии всех молекул асфальтенов в образовании нано- и макро-коллоидов, хорошо ассоциирующиеся молекулы A1 не являются преобладающими в составе асфальтенов. Так, данные работы (Strausz et al., 2002) по-видимому, свидетельствуют, что их содержание может быть не выше 20%.

По другим данным (Gutierrez et al., 2001), содержание молекул типа A1 в асфальтенах нефтей различного происхождения может варьироваться от 48% до 70% (Evdokimov, 2005). Хорошо ассоциирующиеся молекулы A1 по-видимому отличаются от других молекул асфальтенов более высокой полярностью, малой величиной отношения H/C (0.90) и повышенным содержанием таких гетероатомов, как N, V, Ni и Fe (Nalwaya et al., 1999; Gawrys et al., 2002, 2003).

Ранее, процессы агрегирования асфальтенов ошибочно отождествляли с классическими процессами мицеллообразования в водных растворах простых поверхностно-активных веществ (Волков, 2001; Щукин и др., 1992). Как проиллюстрировано на рисунке 2.15, в этих простейших системах молекулы ПАВ существуют в виде мономеров лишь при концентрациях, не превышающих некоторого критического значения, а при более высоких концентрациях в растворе доминируют молекулярные агрегаты, «мицеллы».

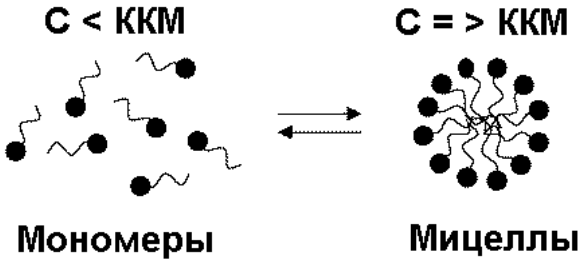

Рисунок 2.15 Схема классического процесса мицеллообразования с единственной критической концентрацией молекулярного агрегирования «ККМ».

Уникальную «критическую концентрацию мицеллообразования» («ККМ») асфальтенов определяли многие исследователи с помощью разнообразных экспериментальных методов (Andersen and Speight, 1994; Sheu, 1996; Mullins et al., 1998). По сведениям этих авторов, «ККМ» асфальтенов составляют от 1,5-2,0 г/л (Castillo et. al., 1998) до 3-5 г/л (Andersen and Christensen, 2000) в толуоле и возрастают до 5-18 г/л в CCl_4 (Leon et. al., 2000). На протяжении многих лет приверженцы модели «ККМ» старались не обращать внима-

ния на появляющиеся публикации с прямыми экспериментальными доказательствами того, что асфальтены образуют молекулярные агрегаты при концентрациях, в тысячи раз меньших, чем «ККМ» и что процесс агрегирования является ступенчатым – имеется не одна, а несколько критических концентраций агрегирования (Казакова и Корецкий, 1970; Yokota et al., 1986; Acevedo et al., 1999; Ахметов и др., 2002; Evdokimov et al., 2003a, 2003b, 2003c; Zhang et al., 2003; Juyal et al., 2005).

В настоящее время ошибочность концепции «классической мицеллизации» асфальтенов при единственной «ККМ», стала, наконец, общепризнанной (Merino-Garcia and Andersen, 2005, 2007; Buckley, 2006; Buckley et al., 2007; Friberg, 2007; Mullins et al., 2007b).

Еще одним распространенным стереотипом (Биккулов и др., 1997; Priyanto et al., 2001; Pereira et al., 2007) было представление о том, что в природных нефтях молекулярные агрегаты фракции асфальтенов стабилизируются благодаря защитным оболочкам, создаваемым на их поверхности адсорбированными молекулами фракции смол (рисунок 2.16).

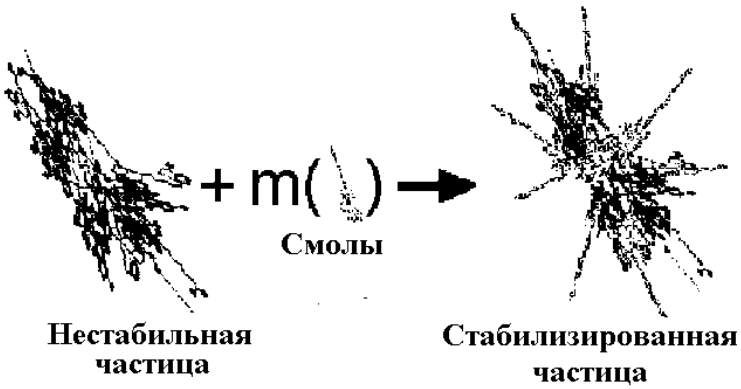

Рисунок 2.16 Гипотетический механизм стерической стабилизации частиц наноколлоидов асфальтенов в результате образования «защитных оболочек» адсорбируемыми молекулами смол (Priyanto et al., 2001).

До сих пор некоторые авторы продолжают выдвигать модели формирования наноколлоидов нефти путем совместного агрегирования молекул смол и асфальтенов (Yarranton et al.,

2007a, 2007b). Однако еще несколько лет назад нашей исследовательской группой были опубликованы экспериментальные результаты (Ахметов и др., 2002; Evdokimov et al., 2003a, 2003b), свидетельствующие об отсутствии сколь-нибудь заметного влияния смол и легких углеводородных компонентов нефти на закономерности ступенчатого агрегирования асфальтенов. Постепенно, и другие исследователи, не только в научных статьях и монографиях, но и в учебных пособиях (Buckley, 2006) стали подчеркивать, что модель «стабилизации смолами» не была основана на каких-либо прямых экспериментальных свидетельствах, а, в основном, базировалась лишь на умозрительных заключениях. Вновь полученные экспериментальные данные подтверждают отсутствие совместного агрегирования асфальтенов в нефтях со смолами и с углеводородами (Zhao et al., 2007; Mullins et al., 2007b). Некоторые авторы считают необходимым специально подчеркнуть, что «*существовавшая 70 лет модель стабилизации асфальтенов смолами является ошибочной; не имея практически никаких реальных подтверждений, эта модель лишь вводит в заблуждение при выяснении коллоидной структуры асфальтенов в нефти*» (Mullins et al., 2007b).

2.4 Гуминовые вещества

Гуминовые вещества (гумус) составляют 85-93% общего количества органических веществ почвы и представляют собой гетерогенные и полидисперсные коллоидные комплексы (Воробьев, 1985). Дополнительный интерес к исследованию гуминовых веществ в последнее время связан с проблемами производства биотоплив (Аблаев и др., 2006; Арутюнов, 2007; Kyritsis, 2001).

Наибольшая склонность к самоассоциации и формированию наноколлоидов характерна для таких компонентов гумуса как гумусовые кислоты, среди которых, различают, прежде всего, гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК) (Орлов, 1990; Peña-Méndez et al., 2005). Большинство гумусовых кислот растворяются в воде и водных растворах щелочей. Опре-

деленная способность растворяться (и образовывать молекулярные агрегаты) непосредственно в некоторых компонентах нефтей характерна лишь для такой фракции гумуса, как ульминовые кислоты (Stevenson, 1994). Молекулы остальных гумусовых кислот агрегируют в водной среде, образуя частицы наноколлоидов, которые адсорбируются на поверхности минералов продуктивного пласта и в «готовом виде» заносятся в природные нефти (Mercier et al., 2008) вместе с ультрадисперсными частицами механических примесей, обладающими свойством двойной смачиваемости (см. главу 4).

Примечательно, что с точки зрения особенностей молекулярного строения и способности к самоассоциации, сопряженные фракции гумуса «ФК» + «ГК» качественно схожи с такими сопряженными фракциями природных нефтей, как «смолы» + «асфальтены». Прежде всего, «ФК» и «ГК» фракции различают по принципу осаждения в различных растворителях. Кроме того, все гумусовые кислоты также являются гетероатомными веществами. В состав ГК входит (по массе) 3-6% N, 32-38 % O, в состав ФК - 3-4,5% N, 45-50 % O; в обоих фракциях присутствуют также сера (от 0,1 до 1,2 %), фосфор (сотые и десятые доли %) (Орлов, 1990). Для ГК характерна меньшая растворимость и более высокая склонность к образованию наноколлоидов, поэтому измеряемые «молекулярные массы» могут составлять до 650 000 Да, в то время как для ФК характерны гораздо меньшие значения - 4-10 кДа. Как и в асфальтенах, в молекулах ГК предполагают наличие ядер, состоящих из сопряженных ароматических колец и азотсодержащих гетероциклов. Ядра окружены периферическими алифатическими цепями, в том числе углеводородного типа. Противоречивые модели «молекул» гумусовых кислот также включают варианты «молекулы-континента» (Кононова, 1963; Peña-Méndez et al., 2005; Leenheer, 2007) и «молекулы-архипелага» (Александрова, 1980; Stevenson, 1982; Stenson et al., 2002) – см. рисунки 2.17 и 2.18. Характерно, что многие исследования молекулярной структуры как гумусовых веществ, так и нефтяных смол и асфальтенов проводили одни и

те же группы ученых (Stenson et al., 2002; Smith, 2007; Mullins et al., 2007a).

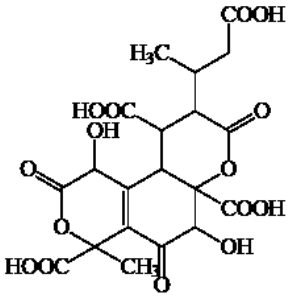

Рисунок 2.17 «Молекула-континент» гумусовых кислот (Leenheer, 2007).

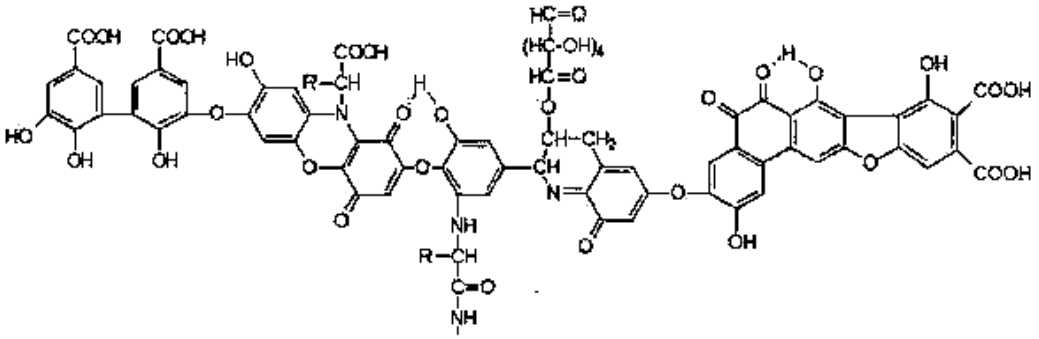

Рисунок 2.18 «Молекула-архипелаг» гумусовых кислот (Stevenson, 1982).

Закономерности молекулярного агрегирования гуминовых кислот в растворах также схожи с закономерностями образования наноколлоидов асфальтенов. Значения критических концентраций агрегирования определяют, чаще всего, методами оптических исследований. Так, на рисунке 2.19А приведены спектры флюоресценции (длина волны возбуждения – 468нм) для разбавленных растворов с концентрациями гуминовой кислоты от 1 до 100 мг/л (Fasurová et al., 2006). При самых малых концентрациях, на монотонном «фоне» спектров отчетливо виден изолированный пик. Как показано на рисунке 2.19В, с ростом концентрации интенсивность «фона» начинает быстро расти (кривая 1), а высота пика – быстро убывать (кривая 2). Из рисунка видно, что изменения, связанные с самоассоциацией молекул, заметны уже при столь малых концентрациях как 1 мг/л, а завершение данной стадии агрегирования происходит при концентрациях, не пре-

вышающих 15-20 мг/л. Агрегирование в растворах гуминовых кислот при концентрациях 10-30 мг/л наблюдали и другие исследователи (Reid et al., 1991; Palmer and von Wandruszka, 2001).

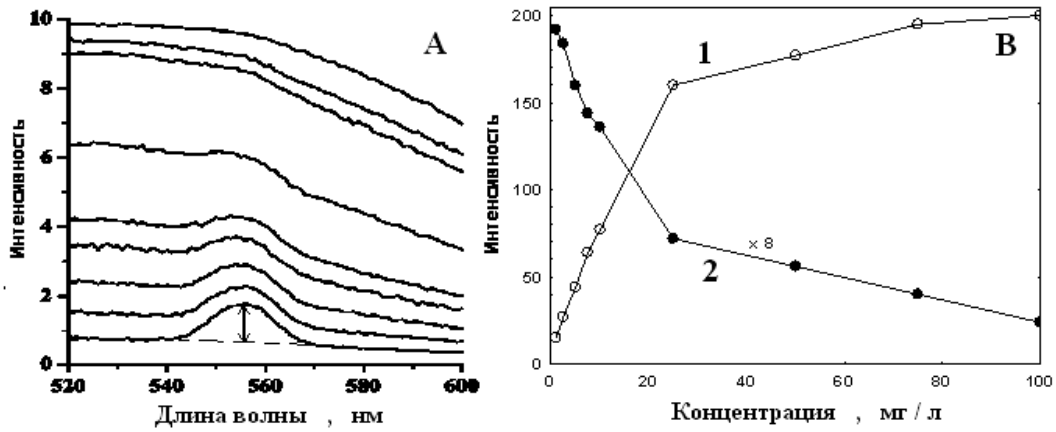

Рисунок 2.19 Оптические свидетельства агрегирования гуминовых кислот при малых концентрациях, сравнимых с критическими концентрациями начала агрегирования асфальтенов. **A** - Спектры флюоресценции растворов с различными концентрациями гуминовых кислот (Fasurová et al., 2006). **B** – Резкие изменения характерных интенсивностей спектров (при 547 нм) вблизи критической концентрации образования молекулярных агрегатов.

Как и в исследованиях асфальтенов, при изучении гуминовых кислот первоначально предполагали наличие лишь единственной стадии молекулярного агрегирования (с образованием макромолекул-полимеров) (Swift, 1999). Позднее было достоверно установлено, что для гуминовых кислот также характерны явления самоорганизации с образованием разнообразных супрамолекулярных частиц ассоциативных наноколлоидов (Piccolo, 2001; Kerner et al., 2003; Baigorri et al., 2007). Критическим параметром, определяющим закономерности агрегирования, является концентрация молекул гуминовых кислот в жидкой среде (Alvarez-Puebla et al., 2006). Процессы агрегирования начинаются со стадий формирования устойчивых олигомеров – димеров и тримеров и т.д. (Hosse and Wilkinson, 2001) и при более высоких концентрациях агрегирование олигомеров является многостадийным, с несколькими «критическими» концентрациями агрегирова-

ния (Peña-Méndez et al., 2005). Формирование наноколлоидов гуминовых кислот происходит посредством нековалентных взаимодействий (Sutton and Sposito, 2005; Langford and Melton, 2005). Ранние исследования с помощью методов рассеяния лазерного излучения обнаружили существование молекулярных агрегатов из, примерно, 20 мономеров (Reid et al., 1991). Использование малоуглового рассеяния нейтронов показало, что первичные частицы наноколлоидов, с радиусом 2,5 нм, формируют фрактальные кластеры со средними радиусами 30-50 нм и с фрактальной размерностью $D = 2{,}3 \pm 0{,}1$ (Österberg and Mortensen, 1992). В других экспериментах было отмечено, что частицы диаметром около 20 нм могут формировать протяженные нитевидные структуры, однако в растворе присутствуют и компактные образования диаметром 30-200 нм (Baalousha et al., 2005). Еще более крупные кластеры со средним диаметром 436±36 нм наблюдали, используя рассеяние лазерного излучения, в растворе гуминовых кислот при 25°C (Manning et al., 2000).

Продолжая сравнение с высокомолекулярными компонентами нефти, необходимо отметить одну из особенностей структурных преобразований наноколлоидов гуминовых кислот, до сих пор практически не обсуждавшуюся по отношению к асфальтенам. А именно, исследования гуминовых кислот показали, что изменение размеров первичных наночастиц (особенно на стадии формирования олигомеров) может происходить не только путем возрастания за счет агрегирования с дополнительными молекулами из раствора. Возможно также как возрастание, так и уменьшение размеров за счет внутренних конформационных изменений молекулярного строения наночастиц (Swift, 1989; Senesi, 1999; Palmer and von Wandruszka, 2001; Alvarez-Puebla et al., 2006). На рисунках 2.20 и 2.21 проиллюстрированы оба типа структурных преобразований наноколлоидов гуминовых кислот по результатам компьютерного молекулярного моделирования (Alvarez-Puebla et al., 2006).

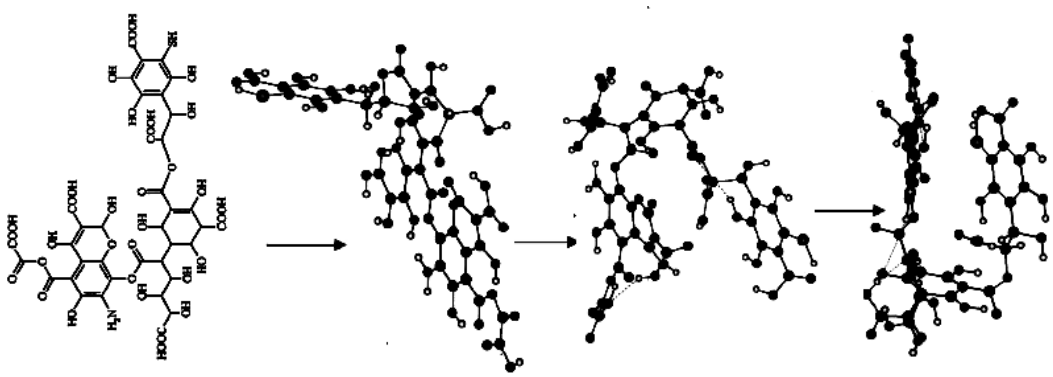

Рисунок 2.20 Структурные превращения олигомера гумусовой кислоты за счет конформационных преобразований (Alvarez-Puebla et al., 2006).

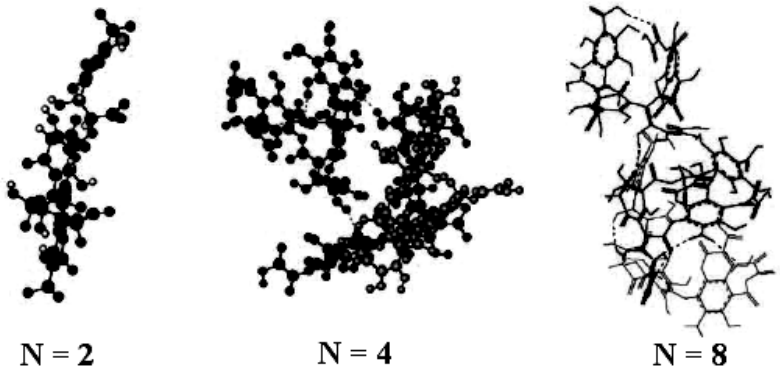

Рисунок 2.21 Структурные превращения наноколлоидов гумусовой кислоты за счет агрегирования различного числа N молекул (Alvarez-Puebla et al., 2006).

В заключение данного раздела отметим, что, несмотря на различия в типе смачивания, наноколлоиды асфальтенов и гуминовых веществ могут, по-видимому, взаимодействовать вблизи поверхностей раздела фаз. Так, на ультрадисперсных частицах минеральных примесей нефти обнаружены прочные слоистые органические покрытия, в которых внутренний слой обогащен наночастицами гуминовых кислот, а внешний – наночастицами асфальтенов (Mercier et al., 2008).

ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЕСЯ НАНОКОЛЛОИДЫ

Процесс кристаллизации разнообразных веществ из растворов всегда включает две стадии: образование кристаллических зародышей нанометровых размеров и их дальнейший рост до видимых размеров. Достаточно стабильные наноколлоиды зародышей могут, таким образом, рассматриваться как вполне определенные структурные состояния дисперсных фаз. Впервые на наличие двух стадий кристаллизации обратил внимание основоположник научного металловедения Д.К. Чернов, широко использовавший аналогию между кристаллизацией водных растворов и сталей (Матусевич, 1968). Впоследствии, эту модель фазовых превращений использовали Г. Тамман и другие исследователями (Тамман Г. 1935). Двухстадийная модель служит основой и более современных теории кристаллизации (Кузнецов, 1953; Хамский, 1967; Скрипов и Коверда, 1984).

Одним из условий, необходимых для выделения кристаллов из раствора, расплава или пара, является наличие пересыщения или переохлаждения (Матусевич, 1968). Применительно к растворам под пересыщением понимается избыточная (сверх его растворимости) концентрация содержащегося в растворе вещества. Переохлаждение представляет собой разность между температурой насыщения раствора и действительной температурой при данном пересыщении. Для солей с обратной растворимостью правомочным становится термин перегрев раствора.

Пересыщенные растворы в течение некоторого времени могут сохраняться без образования видимых кристаллов (но содержать наноколлоиды зародышей). Продолжительность такого «скрытого» периода кристаллизации, называемого также индукционным и латентным, может колебаться от десятых долей секунды до нескольких часов, суток и даже месяцев или лет. Она зависит от ряда факторов – природы растворенного вещества и растворителя, величины пересыщения, наличия в растворе растворимых и нерастворимых примесей, механических воздействий и других.

Уже в ранних теоретических работах было высказано утверждение (Гапон, 1929), что во время индукционного периода происходит лишь увеличение числа зародышей (нанокристаллов), а их размер остается постоянным. По предположению В. Г. Хлопина (Хлопин, 1957), наноразмерные зародыши до наступления видимой кристаллизации находятся в кинетическом равновесии с пересыщенным раствором. Несколько поздней эту же мысль высказал Я. И. Френкель, разработавший теорию гетерофазных флуктуации и предпереходных состояний (Френкель, 1945). В частности, он пришел к выводу о наличии нанозародышей не только в пересыщенных, но и в насыщенных растворах. Количественные оценки образования кристаллических зародышей были впервые приведены в теории М. Фольмера, развитой им в ряде работ и обобщенной впоследствии в монографии (Фольмер, 1986). Следует отметить, однако, что представления о нанозародыше, как о частице, находящейся в равновесии с раствором, некоторыми авторами все еще рассматриваются как имеющие ограниченную применимость (Хамский, 1969).

Гипотеза Хлопина и Френкеля о существовании нанозародышей вскоре была подтверждена и экспериментально (Познер, 1939). Более позднее исследователи (Товбин и Краснова, 1951; 1955) на основании экспериментальных работ также пришли к выводу о том, что пересыщенные растворы в латентном состоянии представляют *ультрамикрогетерогенные* (по современной терминологии – наноколлоидные) системы, в которых состояние вещества является промежуточным между его состоянием в истинных растворах и в макроскопических коллоидах.

По отношению к обсуждаемым в данном разделе вопросам, важное значение имеют получившие широкое признание представления многих исследователей о молекулярных процессах формирования нанокристаллических зародышей (Странский и Каишев, 1939; Хамский, 1967; Матусевич, 1968). По этим представлениям, подобные процессы осуществляются путем ступенчатого агрегирования, через последовательные этапы формирования все более крупных молекулярных ассо-

циатов (олигомеров) – димеров, тримеров и т.д., вплоть до образования нанозародыша стабильного размера. В работе (Мирзоев и Шелепин, 2002) предложена аналитическая модель ступенчатого формирования зародышей кристаллов путем последовательного присоединения первичных нанокластеров. Авторы отмечают, что моделирование процессов кристаллизации обычно проводится в приближении мономерного роста зародышей (Любов, 1975). При этом не учитывается нанодисперсная структура исходной метастабильной фазы – в пересыщенных системах перед появлением устойчиво растущих кристаллов могут происходить интенсивная генерация и накопление нанокластеров кристаллизующегося вещества (Регель и др., 1974). На наличие нанокластеров молекул растворенного вещества непосредственно перед процессом объемной кристаллизации указывают многочисленные данные электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Типичные размеры нанокластеров составляют 2–8 нм. Формирование устойчивых нанокластеров происходит в результате бимолекулярных реакций между мономерами молекул растворенного вещества. Нанокластеры достаточно подвижны, могут диффундировать в матрице, объединяться друг с другом и с мономерами, образуя зародыши кристаллов (Петров, 1986). Однако в системах с большой протяженностью латентного периода, элементарным актом ступенчатого изменения размеров зародыша является исключительно присоединение отдельного нанокластера (Мирзоев и Шелепин, 2002).

Таким образом, ступенчатый характер структурных превращений кристаллизующихся наноколлоидов оказывается качественно подобным ступенчатым процессам формирования ассоциативных наноколлоидов, обсуждавшихся в предыдущей главе.

В природных нефтегазовых средах кристаллизующиеся наноколлоиды могут формировать парафины, некоторые неорганические вещества и (в присутствии воды) гидраты.

3.1 Парафины

В органической химии парафинами называются предельные углеводороды алканового (алифатического, или жирного) ряда, имеющие формулу C_nH_{2n+2}, вне зависимости от их места, занимаемого в этом ряду, а также от физических свойств и химической структуры. Так к парафинам относятся и газообразный метан CH_4, и твердый гептаконтан $C_{70}H_{142}$, плавящийся лишь при 105,2 °С (Каррер, 1962).

В технике понятие «парафины» (или «минеральные воски») часто применяют для наименования смесей предельных углеводородов преимущественно нормального строения, выделяемых из нефти (Переверзев и др., 1973). В нефтяных парафинах (восках) обычно содержится некоторое количество изопарафиновых углеводородов, а также углеводородов с ароматическим или нафтеновым ядром в молекуле. В англоязычной научно-технической литературе термины «парафины» (paraffins) и «воски» (waxes) обычно являются равнозначными (Becker, 1997).

При температурах, превышающих «точку начала кристаллизации» ТНК («точку помутнения» ТП) (Wax Appearance Temperature, WAT; Cloud Point, CP), парафины находятся в нефти в растворенном состоянии. Например, для месторождений Татарии и Башкирии ТНК (ТП) парафинов находятся в пределах 15-35°С. В пластовых условиях (температура выше ТНК) парафины полностью растворены в нефти, и при снижении температуры нефтяного потока протекает классический фазовый переход парафинов из жидкого состояния в твердое с образованием кристаллических коллоидов. Для осуществления кристаллизации помимо снижения температуры необходима свободная поверхность, на которой будет происходить зарождение и рост кристаллов парафина – такой поверхностью могут служить механические примеси и сравнительно крупные частицы асфальтенов (Тронов, 1970; Оськин, 1967). Появление кристаллов может быть также следствием снижения пластового давления при разработке месторождений (Coutinho and Daridon, 2005).

Две стадии процесса кристаллизации парафинов – стадию образования зародышевых кристаллов и стадию роста кристаллов часто рассматривают как четко различимые структурные состояния наноколлоидов (Hammami and Raines, 1999; Hammami et al., 2003). При постепенном охлаждении нефти до ТНК снижается энергия теплового движения, беспорядочно двигавшиеся молекулы парафинов начинают проводить больше времени вблизи друг друга и образовывать кластеры с параллельно расположенными молекулярными цепочками. Другие молекулы парафинов продолжают присоединяться к этим центрам упорядочения и отсоединяться от них до тех пор, пока кластеры не достигают критических (нанометровых) размеров и не становятся относительно стабильными (Фатыхов и Багаутдинов, 2007; Hammami and Raines, 1999). Подобный процесс называют зародышеобразованием, а стабильные нанокластеры – зародышевыми кристаллами (зародышами). Как показано на рисунке 3.1, для возникающих кристаллов парафинов характерно пластинчатое строение (Reynhardt and Riederer, 1994), кристаллы обычно имеют удлиненную форму с соотношением осей ~15-20 (Coutinho and Daridon, 2005). В модельных растворах парафинов, после завершения стадии зародышеобразования (при температурах ниже ТНК) начинается постепенное и постоянное присоединение все новых молекул к зародышам, и кристаллы непрерывно увеличиваются вплоть до размеров, видимых невооруженным глазом. Эту стадию кристаллообразования называют стадией роста.

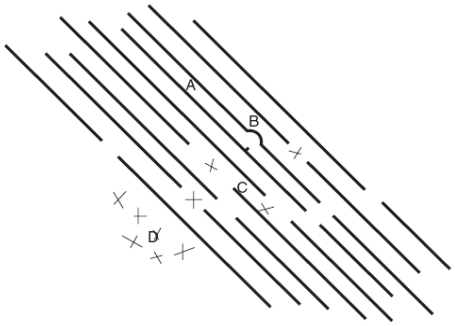

Рисунок 3.1 Пластинчатое строение зародышей кристаллов парафинов (Reynhardt and Riederer, 1994).

На рисунке 3.2 приведена идеализированная схема процесса кристаллизации (Hammami et al., 2003) для случаев ко-

гда в состав нефтяных парафинов входят: (a) только цепочечные нормальные *н*-парафины, (b) *н*-парафины + разветвленные *изо*-парафины и (c) *н*-парафины + *изо*-парафины + *цикло*-парафины (циклоалканы, нафтены). Как показано на рисунке 3.2(a), *н*-парафины состоят из гибких молекул и при охлаждении имеют тенденцию располагаться параллельно друг другу, формируя наиболее стабильные нанокристаллы зародышей. Молекулы *изо*-парафинов также достаточно гибки, но наличие боковых цепочек приводит к возникновению дефектов кристаллической структуры и к образованию менее стабильных зародышей, как показано на рисунке 3.2(b). Молекулы *цикло*-парафинов (нафтенов), имеют большие размеры являются практически жесткими, нарушая процесс кристаллизации; поэтому нанокристаллы, формируемые с участием *цикло*-парафинов являются наименее стабильными (рисунок 3.2(c)).

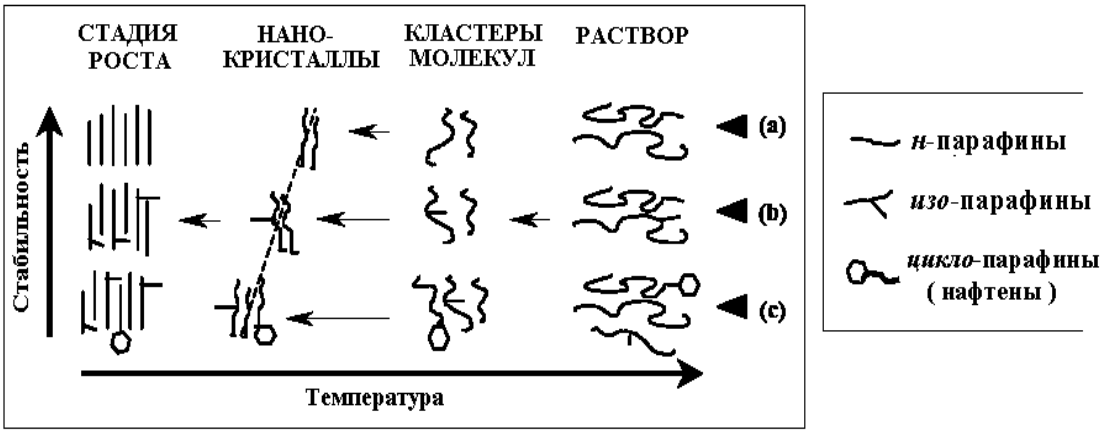

Рисунок 3.2 Идеализированная схема процессов кристаллизации для нефтяных парафинов различного состава (Hammami et al., 2003).

У растворов парафинов в сложных системах, таких как многокомпонентные нефти, стадия роста может быть подавлена из-за присутствия природных ингибиторов кристаллизации – веществ, замедляющие или предотвращающих увеличение размеров зародышей. Поэтому при охлаждении ниже ТНК основным процессом может являться не рост размеров зародышевых кристаллов, а увеличение их количества до тех пор, когда свободное перемещение (диффузия) становится более невозможным. Благодаря возникающим многочислен-

ным контактам, кристаллы парафинов (путем нековалентных взаимодействий) формируют трехмерную пространственную структуру (гель) (Visintin et al., 2005), что приводит к потере текучести (застыванию) нефти при некоторой «температуре застывания» $T_З$ (Тронов, 1970). Таким образом, значения ТНК и $T_З$ являются параметрами, характеризующими вполне определенные структурные преобразования наноколлоидов нефтяных парафинов.

В недавней публикации (Kané et al., 2003) приведены результаты исследования кристаллов парафинов природных нефтей методами просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что кристаллы, образующиеся в условиях покоя, имеют длину всего 50 нанометров при толщине 2-3 нм и образуют (при посредстве слабых нековалентных взаимодействий) частицы наноколлоидов размером ~ 150 нм. В текущей нефти длина индивидуальных кристаллов составляет 20–30 нм, а размер частиц наноколлоидных агрегатов не превышает 100 нм. Авторы особенно подчеркивают, что отдельные кристаллы и образуемые ими нанокластеры в природных нефтях имеют размеры, гораздо меньшие, чем в «модельных» (синтетических) нефтях и в нефтепродуктах (таких как дизельные топлива). Одно из объяснений этих явных различий состояло в том, что размер зарождающихся кристаллов должен убывать с усложнением состава кристаллизующихся парафинов (Anderson et al., 2001), однако внимательный анализ данных показал, что одного этого объяснения недостаточно (Coutinho and Daridon, 2005). Стабилизация кристаллов (и частиц наноколлоидов) нефтяных парафинов на уровне малых размеров является подтверждением наличия в нефтях некоторых природных ингибиторов кристаллизации, эффективно адсорбирующихся на поверхности нанокристаллов (наноагрегатов) и препятствующих их дальнейшему росту.

Несмотря на то, что взаимодействие парафинов с другими компонентами природных нефтей (прежде всего, с асфальтенами и смолами) изучают уже на протяжении многих лет, многие из получаемых результатов все еще являются противоречивыми. Так в книге (Черножуков и др., 1959) от-

мечается, что часто высказывающиеся предположения о том, что смолы адсорбируются поверхностью кристаллов парафинов, в результате чего происходит стабилизация дисперсной фазы адсорбционными слоями (Казакова, 1978), не могут считаться приемлемыми. В подтверждение данного вывода, описаны результаты опытов по кристаллизации парафинов из раствора масла в пропане в присутствии смол, которые при охлаждении раствора не препятствовали росту кристаллов и собиранию их в друзы. Утверждение о пренебрежимой роли взаимодействий парафины-смолы приведено и в работе (Hammami and Raines, 1999). Однако, в более поздней публикации (Zaki et al., 2000), на основе измерений вязкости и температуры застывания вновь сделан вывод о наличии заметных взаимодействий кристаллических парафинов со смолами.

Не менее противоречивы сведения о взаимодействии парафинов с асфальтенами. Так, авторы работы (Garcia and Carbognani, 2001) приводят данные о формировании молекулярных комплексов асфальтен-парафин. О наличии специфических взаимодействий между этими молекулами сообщается в публикациях (Vasquez and Mansoori, 2000; Kriz and Andersen, 2005). Уже «стереотипным» стало утверждение о том, что молекулы и молекулярные агрегаты асфальтенов являются эффективными центрами кристаллизации парафинов (Оськин, 1967; Тронов, 1970; Тугунов, 1984; Биккулов и др., 1997; Hammami and Raines, 1999; Zaki et al., 2000; Vasquez and Mansoori, 2000; Garcia and Carbognani, 2001; Kriz and Andersen, 2005). Тем не менее, анализ имеющихся данных и новые тщательные эксперименты, проведенные опытными американскими исследователями (Yang and Kilpatrick, 2005), позволили им сделать вывод, что нет никаких надежных свидетельств о наличии межмолекулярных взаимодействий между парафинами и асфальтенами и о совместной кристаллизации этих компонент нефти. На самом деле, совместное присутствие парафинов и асфальтенов в органических осадках является, очевидно, лишь следствием простого меха-

нического захвата жидкой природной нефти в порах кристаллизующейся фазы.

3.2 Гидраты

Одни из перспективных видов углеводородного сырья являются газовые гидраты. Открытие природных газогидратов зарегистрировано в 1969 г. в Государственном реестре СССР под №75, с приоритетом от 25.06.61 (Васильев и др., 1969). Приоритетные отечественные исследования сыграли роль катализатора возникновения новой отрасли мировой промышленности (Макогон и др., 1971; Макогон, 1985; Истомин и Якушев, 1992; Кузнецов и др., 2003; Sloan, 1998; Makogon, 1997).

Газовые гидраты относятся к клатратным соединениям. Как надмолекулярные образования, эти соединения являются типичными объектами одного из направлений нанотехнологий – супрамолекулярной химии (Лен, 1998; Дядин, 1998). Газовые гидраты образуются посредством включения молекул газов в полости льдоподобных каркасов, построенных молекулами воды. Как показано на рисунке 3.3, молекулярные полости каркасов с поперечными размерами порядка 0,5 нм могут представлять собой 12-, 14-, 15-, 16-, и 20-гранники, где вершинами являются атомы кислорода, а ребра – водородные связи (Кузнецов и др., 2003). Таким образом, уже первичные «молекулы» гидратов представляют собой пространственные нанообъекты, качественно схожие с такими представителями наноуглерода как фуллерены или диамондоиды.

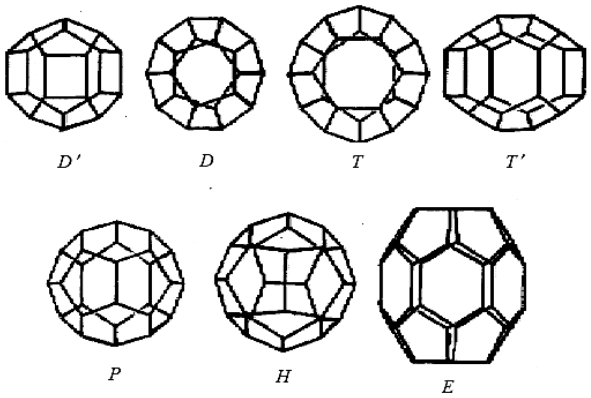

Рисунок 3.3 Полости в водных клатратных каркасах газовых гидратов.

Формирование нано- и макро-коллоидов углеводородных гидратов происходит путем образования из каркасных «молекул» кристаллических структур (КС) преимущественно двух кубических типов – КС-I и КС-II, изображенных на рисунке 3.4 (Персиянцев, 2000; Белослудов и др., 1991).

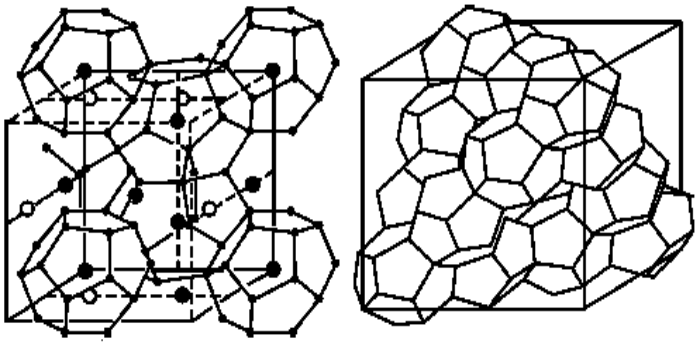

Рисунок 3.4 Основные кристаллические структуры газовых гидратов – КС-I (слева) и КС-II (справа).

Как правило, структуру КС-I образуют газы и пары, а структуру КС-II – жидкие углеводороды, причем исключение составляет пропан, пары которого образуют кристаллогидрат со структурой КС-II. В реальных условиях добычи, сбора и подготовки газа на промыслах кристаллогидраты образуют смеси различных углеводородных газов. Из входящих в состав нефтяных газов и нефтей компонентов гидраты образуют азот, сероводород, углекислый газ, метан, этан, водород, пропан и изобутан Наиболее распространенным типом смешанных кристаллогидратов являются гидраты структуры КС-I, большие полости элементарной ячейки которых заполняются большими молекулами газа-гидратообразователя, а малые – малыми молекулами стабилизирующего газа, повышающего устойчивость основного гидрата (Персиянцев, 2000).

Внешне, макроскопические скопления мелких кристаллов гидратов обычно напоминают рыхлый снег, но при отсутствии интенсивного перемешивания могут образовываться и большие правильные кристаллы трех типов: массивные, вискерные и гель-кристаллы (Makogon et al., 1999; Макогон, 2003; Макогон и Хольсти, 2003). Наиболее распространенные массивные кристаллы формируются путем последовательной сорбции молекул воды и газа на растущей поверхности кри-

сталла. Удлиненные (до нескольких сантиметров, при диаметре 10-100 микрон) иглообразные или веерные вискерные кристаллы формируются в условиях пор и щелей за счет избирательной сорбции газа и воды по капиллярному тоннелю к основанию растущего кристалла. Мелкие гель-кристаллы формируются в объеме воды из растворенного газа.

Образование гидратов в жидкой среде возможно лишь в некотором диапазоне давлений и температур. Как показано на рисунке 3.5 (Rojey et al., 1997), область существования гидратов определяется четкой границей на фазовой диаграмме давление – температура (P–T).

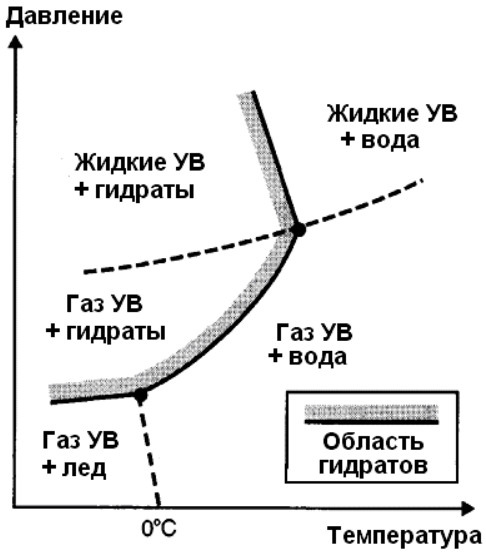

Рисунок 3.5 P-T фазовая диаграмма гидратов в смеси углеводородов (УВ) с водой (Rojey et al., 1997).

До сих пор отсутствует единое мнение о том, формируются ли гидраты исключительно на границах раздела фаз, или их зарождение возможно и в объеме жидкой фазы (Kvamme, 2002). Традиционно считалось, что для зарождения гидратов обязательно присутствие макроскопической фазы жидкой воды (Katz et al., 1959; Rojey et al., 1997). Однако в монографии (Sloan, 1998) было показано, что это условие не является строго необходимым. Зачастую достаточно наличия растворенной воды, особенно если в нефти уже имеются центры кристаллизации, такие как наноколлоиды механических примесей, асфальтенов или неоднородности температуры.

Переход кристаллов гидратов из водной фазы или с межфазных границ в объем нефти очевидно возможен также в результате (все еще плохо изученного) изменения характеристик их смачивания (Azad, 2006; Borgund, 2007). Вывод о том, что все гидраты должны быть гидрофильными (водосмачиваемыми) был основан не на результатах каких-либо измерений, а лишь на том факте, что молекулы воды доминируют в структуре клатратных каркасов (Hirata and Mori, 1993). Однако недавние прямые измерения контактных углов (Azad, 2006) показали, что некоторые природные нефти хорошо смачивают поверхность кристаллов модельных гидратов на основе тетрагидрофурана. Молекулярные механизмы изменения типа смачивания практически не исследованы (Fadnes, 1996; Høiland et al., 2005), лишь в последнее время опубликованы отдельные работы, показывающие преимущественную тенденцию к адсорбции на поверхности кристаллогидратов таких компонент нефти как нафтеновые кислоты (Borgund, 2007; Borgund et al., 2007).

В современных теориях формирование гидратов рассматривают как многостадийный процесс кристаллизации, включающей этапы формирования первичных и вторичных зародышей, рост кристаллов и образование их агломератов (Sloan, 1998; Herri et al., 1999; Lederhos et al., 1996). Продолжительность латентного периода существования наноколлоидных зародышей достаточно стабильного размера (рисунок 3.6) может быть значительной и даже оказаться сравнимой со временем осуществления некоторых производственных процессов (Parent and Bishnoi, 1996; Natarajan et al., 1994;. Christiansen and Sloan, 1994; Skovborg et al., 1993).

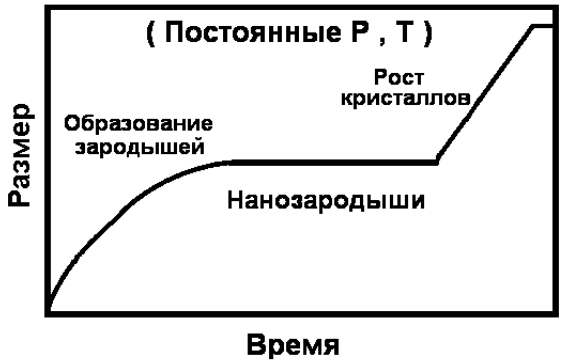

Рисунок 3.6 Многостадийный характер кристаллизации газовых гидратов (Englezos et al., 1987a).

До сих пор отсутствуют единые представления о молекулярных процессах, происходящих на различных стадиях кристаллизации гидратов. Так, в ранних публикациях (Christiansen and Sloan, 1994; Lederhos et al., 1996) была предложена многостадийная модель, предполагающая формирование «лабильных» структур в водной среде (рисунок 3.7). Если давления и температуры соответствуют условиям образования гидратов, но отсутствуют растворенные газы, молекулы воды могут временно формировать лишь двумерные (плоские) многогранные структуры (рисунок 3.7A). После растворения газа, его молекулы способствуют построению объемных клатратных каркасов (см. рисунок 3.3) из плоских многогранников. Эти изолированные, слабосвязанные, каркасы авторы назвали «лабильными» (непрочными, неустойчивыми). Размеры и форма «лабильных» каркасов определяются типом молекул газа (рисунок 3.7B). На латентной стадии образования наноколлоидов зародышей (рисунок 3.7C), путем объединения боковых граней «лабильные» каркасы формируют первичные нанокристаллы со структурами КС-I или КС-II (см. рисунок 3.4). Строго говоря, эти нанокристаллы являются метастабильными, но время их существования, как отмечено выше, может быть значительным. Данная стадия кристаллизации продолжается, пока все первичные нанокристаллы не достигнут некоторого стабильного (критического) размера. Лишь после завершения латентного периода наступает стадия роста кристаллов (рисунок 3.7D).

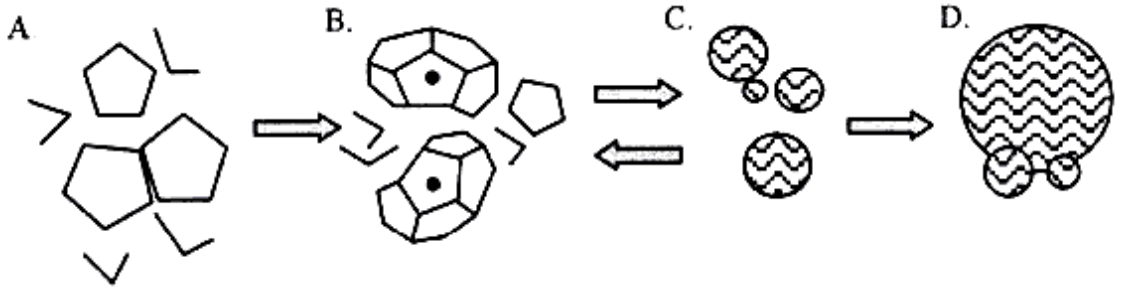

Рисунок 3.7 Модель многостадийной кристаллизации гидратов с участием «лабильных» структур (Lederhos et al., 1996).

В последние годы появились исследования, показывающие, что молекулы газов не обязательно являются единст-

венной «движущей силой» формирования «лабильных» клатратных каркасов. Так, в работе (Guo et al., 2004) с помощью методов молекулярной динамики установлено, что и в отсутствии растворенных газов клатратные кластеры являются долгоживущими естественными элементами «природной нанодисперсности», характерной для любых жидкостей (см. главу 5). Показано, что при температурах 230-250 К «пустые» клатратные каркасы воды имеют времена жизни, сравнимые с временами существования каркасов, стабилизированных захваченными молекулами газов. Авторы работы делают вывод, что полученные результаты должны стать основой пересмотра существующих моделей зародышеобразования при формировании гидратов.

Как утверждается в теоретической работе (Pomeransky et al., 2004), для клатратных гидратов может быть характерно формирование относительно стабильных нанокристаллических зародышей путем ступенчатого агрегирования, начиная с образования простейших молекулярных ассоциатов – димеров. На рисунке 3.8 показано, что димеры образуются из каркасных молекул гидратов с помощью водородных связей, прямых или через промежуточную молекулу воды.

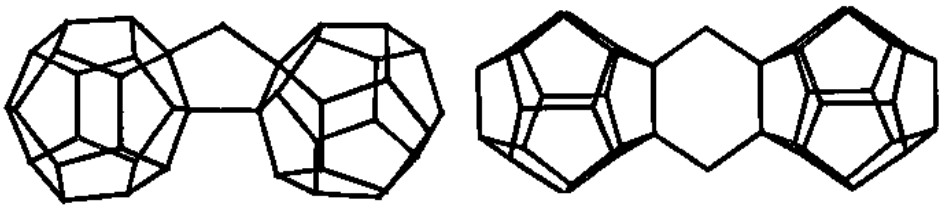

Рисунок 3.8 Два типа димеров, образующихся при формировании зародышей кристаллов гидрата КС- I (Pomeransky et al., 2004).

Экспериментальное изучение размеров и формы первичных нанокристаллов гидратов практически не проводилось, хотя подобные исследования крайне важны для уточнения теорий образования газогидратов в производственных условиях (Макогон, 1985; Sloan, 1998; Makogon, 1997). В одной из немногих публикаций (Nerheim et al., 1992) описаны результаты исследований с помощью методов рассеяния лазерного излучения. Авторы установили, что критические размеры нанокристаллов газогидратов лежат в пределах 5-30 нм, в хо-

рошем соответствии с более ранними теоретическими оценками (Englezos et al., 1987a; 1987b). Октаэдральный кристалл со структурой КС-II и размерами 30 нм содержит 3476 первичных каркасных ячеек (Smelik and King, 1997).

Косвенным свидетельством присутствия нанокристаллов газогидратов может являться долговременное сохранение аномальных характеристик (например, вязкости) жидкой среды после распада визуально наблюдаемых макроскопических кристаллов (Rojey et al., 1997). Так, по мнению авторов обзора (Кузнецов и др., 2003) о возможном существовании газогидратов в наноколлоидной форме могут свидетельствовать результаты исследований украинских ученых (Прохоров и др., 1998). По всей видимости, в условиях этих экспериментов помимо роста кристаллогидрата метана на поверхности раздела фаз газ-жидкость, параллельно реализовался и механизм роста гель-кристаллов гидрата из растворенного в жидкости газа. При этом на некоторой стадии последнего процесса происходит стабилизация количества и размеров ультрадисперсных (наноразмерных) кристаллов гидрата. О присутствии визуально не наблюдаемых коллоидных кристаллов свидетельствовало повышение вязкости жидкости.

Следует отметить, что нанокристаллы гидратов могут формироваться путем захвата в полости водных клатратных каркасов (рисунок 3.3) не только молекул газа, но и молекул некоторых растворенных солей. Так, в недавней работе (Zhao et al., 2007) с помощью сканирующей электронной микроскопии наблюдали стабильные нанокристаллы гидрата окиси железа размерами 50-120 нм.

Стабилизация размеров на некотором критическом уровне, по-видимому, характерна не только для первичных нанокристаллических зародышей, но и для более крупных кристаллов, формирующихся на стадии роста (рисунок 3.7). Эти «вторичные» кристаллы обычно имеют размеры не менее нескольких микрон (тысяч нанометров) поэтому, формально, не могут быть отнесены к наноколлоидам. Однако, эти ультрамикроскопические объекты могут взаимодействовать с «правильными» наночастицами различного происхождения, в ре-

зультате чего могут существенно изменяться как характеристики структурных превращений наноколлоидов, так и закономерности поведения дисперсий самих микронных кристаллов.

С помощью методов оптической микроскопии было установлено, что характерный размер микрокристаллов в гидратах метана, этана и природных газов составлял 7-12 микрон (Bylov, 1997). В работах (Herri et al., 1996a; 1996b; 1999) описан новый способ исследования газогидратов методами турбодиметрии и результаты использования этого способа для измерения размеров микрокристаллов гидрата метана. Средние диаметры наблюдавшихся кристаллов лежали в интервале 10-22 микрон. В работе (Sinquin et al., 2004) исследовали реологию суспензий гидратов в природных нефтях для условий реального трубопроводного транспорта. Сообщается, что базовые частицы гидратов имели размеры от 0,5 до 3 микрон. При подборе параметров компьютерной программы для моделирования трубопроводного транспорта нефтяных суспензий наногидратов (Turner et al., 2005) выяснено, что наилучшее совпадение с результатами производственных испытаний наблюдается, если принять размеры первичных кристаллов равными 10 микрон. В диссертационной работе (Mork, 2002), специально посвященной микроскопическому изучению гидратов природных газов, установлено, что крупные (визуально наблюдаемые) скопления гидратов были сформированы из базовых микрокристаллов диаметром 5 микрон и длиной 10 микрон. В свою очередь, эти микрокристаллы образовывали агломераты, имевшие вид полупрозрачных снежинок с размерами от десятков до сотен микрон.

Многие исследователи отмечают, что в нефтегазовых средах стабилизация размеров нанозародышей и микрокристаллов гидратов на определенных уровнях является результатом наличия в нефтях природных ингибиторов роста, эффективно адсорбирующихся на поверхности кристаллов (Borgund, 2007; Borgund et al., 2007; Azad, 2006; Høiland et al., 2005; Fadnes, 1996). Изучение химического состава подобных ингибиторов начали проводить лишь в последние годы, одна-

ко еще до появления каких-либо экспериментальных данных, во многих публикациях стали появляться ничем не подкрепленные утверждения, что адсорбирующимися ингибиторами гидратов являются все компоненты нефти, проявляющие тенденцию к образованию органических отложений. Так, в одной из монографий по технологиям добычи нефти (Персиянцев, 2000) сообщается, что «*гидраты обладают высокой сорбционной способностью и поэтому покрываются пленкой из жидких, а иногда и твердых углеводородов. К последним относятся смолы, асфальтены, парафины... Эти соединения значительно упрочняют гидраты, делают их более стойкими*». Недавние же измерения (Borgund, 2007; Borgund, et al., 2007) показали, что компонентами нефти, хорошо взаимодействующими с поверхностью гидратов, являются нафтеновые кислоты с малыми молекулярными массами. При этом в экстрактах адсорбирующегося материала не установлено заметного присутствия более крупных молекул смол и асфальтенов

3.3 Неорганические вещества

Кристаллизующиеся наноколлоиды в нефти образуют также неорганические соли и элементарные вещества. Среди солей, чаще всего в нефтях встречают сульфаты ($BaSO_4$, $CaSO_4$ и $SrSO_4$), карбонаты ($CaCO_3$, $MgCO_3$ и $FeCO_3$), силикаты и наиболее распространенные хлориды натрия, кальция и магния. Кроме того, в данную категорию часто относят и органические хлориды (имеющие в составе катиона атомы углерода). Из элементарных веществ в нефти встречается (нано)коллоидная кристаллическая сера.

В пластовых флюидах, претерпевающих изменения температуры и давления в процессе миграции, растворимость солей снижается с падением температуры и давления. Иными словами, в пределах одного пласта или одной залежи могут существовать зоны устойчивых и неустойчивых растворов солей (US Patent No. 615344, 2003).

Пластовые воды содержат значительное количество растворенных минеральных солей (Логинов, 1979), которые могут переходить в нефтяную фазу. Результаты многочислен-

ных исследований минерального состава пластовых вод показывают, что основную долю растворенных веществ оставляют хлориды натрия магния и кальция. Кроме них (в зависимости от месторождения) в нефти могут присутствовать йодистые и бромистые соли щелочных и щелочноземельных металлов, сульфиды натрия, железа, кальция, соли ванадия мышьяка, германия и других. Но в отличие от хлоридов, содержание которых исчисляется процентами и десятками процентов от общего количества растворенного вещества, содержание остальных солей исчисляется сотыми и тысячными.

Сама нефть, как правило, содержит немного солей (Логинов, 1979). Соли могут присутствовать в нефти как в виде кристаллов, так и в растворенном состоянии в составе эмульгированной воды. Количество кристаллических солей в нефти обычно незначительно и изменяется в пределах от нескольких миллиграмм до 10-15 мг/л. Попадание солей в нефть возможно в двух случаях: либо при добыче нефть проходит соляные отложения и кристаллы солей попадают в нее как механические примеси, либо первоначально в нефти содержится мало мелкодисперсной и сильно минерализованной пластовой воды, которая затем растворяется в нефти, а соли остаются в виде ультрадисперсных (наноразмерных) микрокристаллов. Размер частиц солей в последнем случае зависит от концентрации соли в диспергированной воде и условий, при которых происходило постепенное растворение воды в нефти (см. выше о двух стадиях кристаллообразования в водной среде).

Последние исследования показали, что наноколлоидные (ультрадисперсные) кристаллы солей могут формироваться и в весьма разбавленных водных растворах (Зубов и др., 2007). Методом спектроскопии мерцаний в шумах авторы исследовали процесс растворения поваренной соли в воде (3,5 масс.%) при 294 К на уровне формирования дальнего порядка в жидкости. Показано, что процесс растворения соли в воде является многоступенчатым и протекает через этапы: формирования неустойчивых коллоидных систем, метастабильных коллоидных кластеров ионных пар соли, образования неустойчивых

глобулярных полимерных структур в растворе, образования термодинамически устойчивых структур СКИП (сольватных кластеров ионных пар соли) и глобулярных полимеров на их основе, имеющих наноразмеры. Этот процесс, в основном, заканчивается через сотни часов (в процессе т.н. старения раствора). Таким образом, авторы пришли к выводу о том, что растворы солей не являются идеальными, как это считалось ранее. О наличии двух больших групп «субмикрочастиц» в растворах неорганических солей сообщалось также в работе (Georgalis et al., 2000). Тем самым, можно заключить, что при контакте нефти даже со слабоминерализованными водными растворами, в нефть переходят «субмикрочастицы» неорганический солей.

Наличие солей в нефти приводит к особенно тяжелым и разнообразным осложнениям при переработке. Содержание солей в нефти нередко достигает 2000-3000 мг/л и в отдельных случаях доходит до 0,4-0,3%. Нормальная переработка таких нефтей оказывается совершенно невозможной. Как и в случае с механическими примесями (см. главу 4), т.н. «сухие» наноколлоидные кристаллы солей остаются в нефти на протяжении всей технологической цепочки переработки нефти. При перегоне нефти соли концентрируются преимущественно в мазутах и гудронах. По имеющимся наблюдениям, в аппаратуре осаждается только 10-20% солей, содержащихся в исходном сырье (Левченко и др., 1985). Отлагаются соли, главным образом, в горячей аппаратуре. Часть выкристаллизовавшихся солей прилипает к горячим поверхностям оборудования, оседая на ней в виде прочной корки.

Важную роль играет химическая природа находящихся в нефти ультрадисперсных кристаллов солей. В частности, при наличии в нефти наноколлоидных частиц сульфида железа, с большой вероятностью будут формироваться устойчивые водонефтяные эмульсии (Warren, 1995). При попадании в нефть мельчайших частиц хлоридов кальция и натрия осуществляется реакция замещения с присутствующими в нефти нафтеновыми кислотами. В результате, образуются нафтенаты (соли нафтеновых кислот) и соляная кислота.

На поверхности кристаллов соли в нефтяной среде, как правило, формируется плотный адсорбционный слой органических молекул, которые препятствуют контакту соли с водой в процессе обессоливания (Warren and Armstrong, 2001). Поэтому наличие кристаллических солей в природной нефти многие эксперты рассматривают как индикатор последующих проблем антикоррозионной защиты нефтепромыслового и нефтеперерабатывающего оборудования (Warren, 1995). Кроме того, покрытые органическими компонентами соли могут служить центрами кристаллизации парафинов.

Во всех нефтях мира содержится сера в том или ином состоянии. Ее количество в нефти определяется конкретным месторождением и может изменяться в пределах от следов до 5-7%. Основная часть серы обычно связана с асфальтенами и смолами нефти. Кроме того, сера может находиться в нефти в виде ультрадисперсной (наноколлоидной) серы, сероводорода, меркаптанов, алифатических, нафтеновых и ароматических сульфидов (нефтерастворимых и нефтесмачиваемых солей) и т. д. В зависимости от технологии эксплуатации залежи, при изменении пластовых давлений и температуры может происходить новообразование элементарной серы в продуктивном пласте. Характер кристаллизации элементарной серы описывается по тем же закономерностям, что и для неорганических солей.

Помимо неорганических солей и серы, природные нефтяные среды могут в избытке содержать и другие неорганические примеси. Некоторые из них могут переходить из воды в нефть или образовывать с ней комплексные соединения. К ним относятся различные соединения ванадия, никеля, фосфора и др. Содержание никеля и ванадия может достигать соответственно 0,01 и 0,04% масс. Попадая в нефть в составе солей или оксидов, эти элементы обычно образуют комплексные наноразмерные соединения с порфиринами. Наибольшее содержание порфиринов и ванадия характерно для сернистых нефтей. Обогащенные тяжелыми металлами порфирины в нефти обычно связывают с фракцией асфальтенов.

Большее количество нефтей мира содержат органические хлориды – соли, у которых катион представляет собой комплекс или радикал, содержащий атомы углерода (концентрации достигают значений 0,2-2,0 ppm) (U.S. Patent № 6656366, 2003). В Америке на нефтеперерабатывающие заводы восточного побережья страны поступают нефти с содержанием органических хлоридов вплоть до 30-50 ppm. Максимальная концентрация органических хлоридов, зафиксированная в нефти, составляет более 2000 ppm. Такие высокие концентрации нефтерастворимых хлоридов не позволяют эффективно бороться с коррозией транспортного и нефтеперерабатывающего оборудования традиционными методами обессоливания нефтей. Удаление органофильных хлоридов из нефти до сих пор является неразрешимой проблемой.

Глава 4. НАНОКОЛЛОИДЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Скважинная продукция содержит различные по составу и размерам неорганические механические примеси – минералы горных пород. Наноразмерная фракция механических примесей природных нефтей зачастую остается недостаточно или вовсе не изученной, поскольку стандартные методики определения механических примесей позволяют выделить из суспензии частицы только больших размеров. Так, в соответствии с российскими стандартами (ГОСТ 10577-78; ГОСТ 6370-83), минимальный размер отделяемых по стандартной методике частиц составляет не менее 800-950 нм. Стандарт Института нефти Великобритании (IP 359/82, 1985) предусматривает разбавление и последующее центрифугирование нефтяной суспензии, что позволяет получить навеску нанодисперсных частиц в чистом виде. Говоря о не стандартизированных методах, следует обратить внимание работу авторов (Vasquez and Mansoori, 2000), показавших необходимость предварительных микроскопических исследований нефти на наличие нанодисперсных механических примесей для надежной интерпретации данных по изучению характера осаждения/флокуляции/отложения асфальтенов.

По упомянутым выше причинам, информация о наноразмерных механических примесях в природных нефтяных средах практически не встречается в отечественной технической и научной литературе. Наибольшее количество работ принадлежит североамериканским авторам, занимающимся проблемами добычи тяжелых нефтей и битумов.

В частности, эксперты из Совета по исследованиям провинции Саскачеван (Канада) на своем Интернет-сайте дают информацию о выносе ультрадисперсных механических примесей – илистых и глинистых частиц размером 1-100 нм – вместе с тяжелой нефтью при использовании технологии т.н. «холодной» эксплуатации залежи (Report, 1998).

В обширном экологическом отчете Канадской ассоциации производителей нефти (CAPP – Canadian Association of Petroleum Producers) приводятся данные по минералогиче-

скому составу содержащихся в нефти наноколлоидных механических частичек (Review, 2001). В зависимости от конкретного месторождения, нефти содержат наноразмерные частицы кварца, глин различной минералогии, илистые частицы.

Для обозначения наноколлоидных механический примесей нефтей и битумов размерами от 50 до 300 нм в зарубежной литературе использую несколько аббревиатур (Kotlyar et al., 1987, 1990a; Darcovich et al., 1989; Tu et al., 2005):

- ORS – organics rich solids – механические примеси, насыщенные органическими веществами;
- BS – bitumen associated solids – механические примеси, добываемые с битумом;
- BUS – biwetted ultrafine solids – ультрадисперсные механические примеси, обладающие двойной смачиваемостью.

Особого внимания заслуживает публикация авторов (Zai-Feng et al., 2004), давших подробное описание размеров, става и свойств наноразмерных механических примесей в битумах Атабаски. Добываемая скважинная продукция состояла из битума, песка, воды и глинистых частиц (Kotlyar et al., 1998). На наличие последних часто обращают внимание при добыче битумов, поскольку глинистые частички обладают двойной смачиваемостью и надежно адсорбируют своей поверхностью органические молекулы.

Наноколлоидные (или ультрадисперсные – “ultra fine”, <200 нм) неорганические примеси авторы выделяли из битума Атабаски (растворение в толуоле и центрифугирование при частоте вращения 2000 об/мин). Результат разделения показан на рисунке 4.1: смесь расслоилась на раствор битума в толуоле и воду. В промежуточном слое видна суспензия механических примесей. Указанный способ выделения ультрадисперсных механических примесей авторы выработали по результатам исследований последних двух десятилетий (Kotlyar et al., 1988a, 1990b).

Изучение состава и размеров полученных ультрадисперсных примесей авторы проводили с использованием фотоакустической спектроскопии в ближнем ИК-диапазоне (спектрометр Bruker IFS66, фотоакустическая ячейка MTEC 100),

а также по изображениям, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Philips CM20 200 кВт.

Рисунок 4.1 Процесс отделения механических примесей из битума.

На рисунке 4.2 показаны микрофотографии частиц механических примесей гексагональной формы. Кружком обведена группа плоских частичек размером около 200 нм, собранных в пачку. Фотография ПЭМ и картина дифракции рентгеновских лучей этих частиц (вставка на рисунке 4.2) показывают, что микроструктура пачки состоит из плоских глинистых частиц в кристаллическом состоянии. Структура частиц похожа на кристаллы каолинита (Li et al., 2003). Индивидуальная чешуйка каолинита представляет собой отдельный кристалл. Чешуйки собраны в пачки под действием сил электростатического притяжения и из-за наличия водородных связей между плоскими гранями.

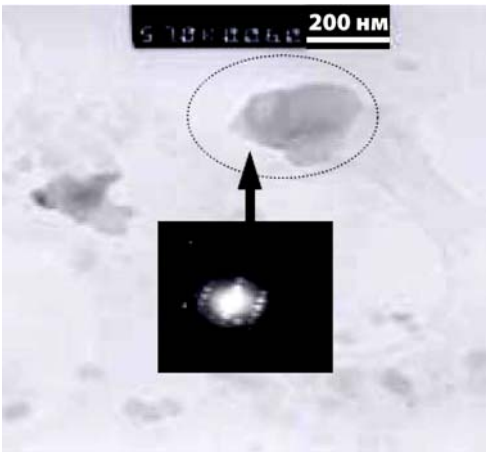

Рисунок 4.2 Фотография ПЭМ и картина дифракции электронов для наноколлоидных механических примесей битума Атабаски. Адаптировано из (Zai-Feng.et al., 2004).

Фотоакустические БИК-спектры частиц показали наличие алюминия и кремния, а также наличие ОН групп. Были

сделаны выводы о преобладании связей Al-OH и Si-O (Li et al., 2003; Bensebaa et al., 2000). Спектр образца оказался похожим на спектр каолинита. Отдельные полосы поглощения при волновых числах 3034 и 2925-2855 см$^{-1}$ авторы отнесли к органическим компонентам битума, адсорбированным на поверхности частиц каолинита (Kotlyar et al., 1990a).

В дополнительных исследованиях было показано, что глинистые частички покрыты молекулами, близкими по свойствам с гуминовыми кислотами и асфальтенами. В частности, были проведены эксперименты по термической обработке наноколлоидных механических примесей битума, показавшие, что при прокаливании большая часть органических компонентов удаляется с поверхности частиц в виде кокса (Sanaie et al., 2001; Rahmani et al., 2003; Rahimi et al., 1999). Расположенные на поверхности глинистых частичек группы OH остаются стабильными вплоть до 500°C (Kotlyar et al., 1999). Возможная структура поверхности таких частиц может быть проиллюстрирована с помощью схемы рисунка 4.3.

Рисунок 4.3 Модель поверхности наноразмерной частицы механических примесей.

На схеме серым цветом показаны глинистые чешуйки, темные многогранники – адсорбированные на поверхности чешуек органические компоненты битума. Органические компоненты неравномерно распределены по поверхности глинистой частицы. По предположению авторов, в качество адсорбированных органических компонентов здесь выступают гуминовые и нафтеновые кислоты, которые могут активно взаимодействовать с группами OH на поверхности глинистых частиц. Органические анионы могут связываться катионами

металлов из кристаллической решетки глинистых минералов, при этом могут осуществляться кулоновское и Ван-дер-Ваальсово взаимодействия (Kotlyar et al., 1990a, 1989; 1988b; Majid et al., 1993).

Таким образом, авторы пришли к выводу о том, что механические примеси битумов Атабаски представляют собой преимущественно ультрадисперсные (наноразмерные) алюмосиликаты, покрытые адсорбированными органическими веществами, не удаляемыми с поверхности частиц толуолом (т.н. IOM – intractable organic matter – «трудноопределимая» органика, или TIOM – toluene insoluble organic matter – нерастворимая в толуоле органика) (Bensebaa et al., 2000; Woods et al., 2008). Исследование «трудноопределимой органики» методами ЯМР-спектроскопии и другими методами химического анализа показало (Kotlyar et al., 1987, 1988a; 1989), что в ней содержатся, преимущественно, молекулярные агрегаты гуминовых веществ (см. раздел 2.4). Авторами было высказано предположение, что такие минерало-органические наночастицы, обладающие свойством двойной смачиваемости и стремящиеся скапливаться на границе воды и битума, являются ключевыми компонентами, отвечающими за наличие остаточной воды в битуме и за формирование устойчивых битумных «муссов» (Kotlyar et al., 1998).

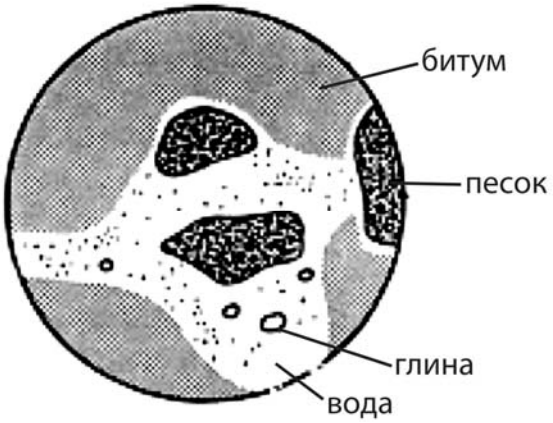

Рисунок 4.4 Модель устойчивой коллоидной системы в продуктивном пласте природных битумов Атабаски.

Ультрадисперсные наноразмерные частицы, вода, битум и другие компоненты продуктивного пласта формируют устойчивую коллоидную систему. Настолько устойчивую, что для отделения механических примесей оказывается недоста-

точно сильных воздействий, используемых процессах разделения с использованием горячей воды, пара и технологии барботажной флотации. Присутствие наноразмерных механических примесей в коллоидной системе природного битума иллюстрируется в схеме рисунка 4.4.

Еще одна обстоятельная работа (Schembre et al., 2006) посвящена механизмам попадания в нефть наноколлоидных частиц горных пород. Авторам удалось теоретически и экспериментально показать, что ультрадисперсные частицы отрываются от стенок пор продуктивного пласта при повышении температуры пласта в процессе термического заводнения. Объем выносимых частиц, как оказалось, связан с фазовыми проницаемостями нефти и воды, что авторы объяснили изменением характера смачиваемости стенок пор при отрыве с их поверхности наноколлоидных частиц. По результатам многократных измерений на натурных кернах диатомитов (трепелов) авторы показали увеличение коэффициента нефтеизвлечения при значительном выносе наноколлоидных частиц образца породы и росте гидрофильности стенок пор.

Рост коэффициента нефтеизвлечения и увеличение выноса наноколлоидных частиц породы были замечены при увеличении температуры образцов до некоторых критических значений (Schembre and Kovscek, 2006), при которых происходила резкая интенсификация процессов выноса частиц. Также была показана корреляция показателя смачиваемости породы по Амотту (Amott, 1959) с объемом выделившихся наноколлоидных частиц горной породы. Общий вывод, к которому пришли авторы, заключается в необходимости учета влияния ультрадисперсных компонентов продуктивного пласта на характер смачиваемости поровой поверхности.

Расположение глинистых частичек размером не более 50 нм на поверхности пор продуктивного пласта проиллюстрировано в работе (Lake, 1985). Глины могут встречаться в виде отдельных пластинок, которые произвольно располагаются в порах (рисунок 4.5, а), в виде внутреннего покрытия пор, которое обволакивает стенки поры тонкой пленкой (рисунок 4.5, б) и в виде мостиков, когда образуются нити, простирающиеся

через поры (рисунок 4.5, в). Во всех перечисленных случаях, при отрыве и увлечении глинистых частичек потоком углеводородов происходит изменение характера смачиваемости поровой поверхности на гидрофильный.

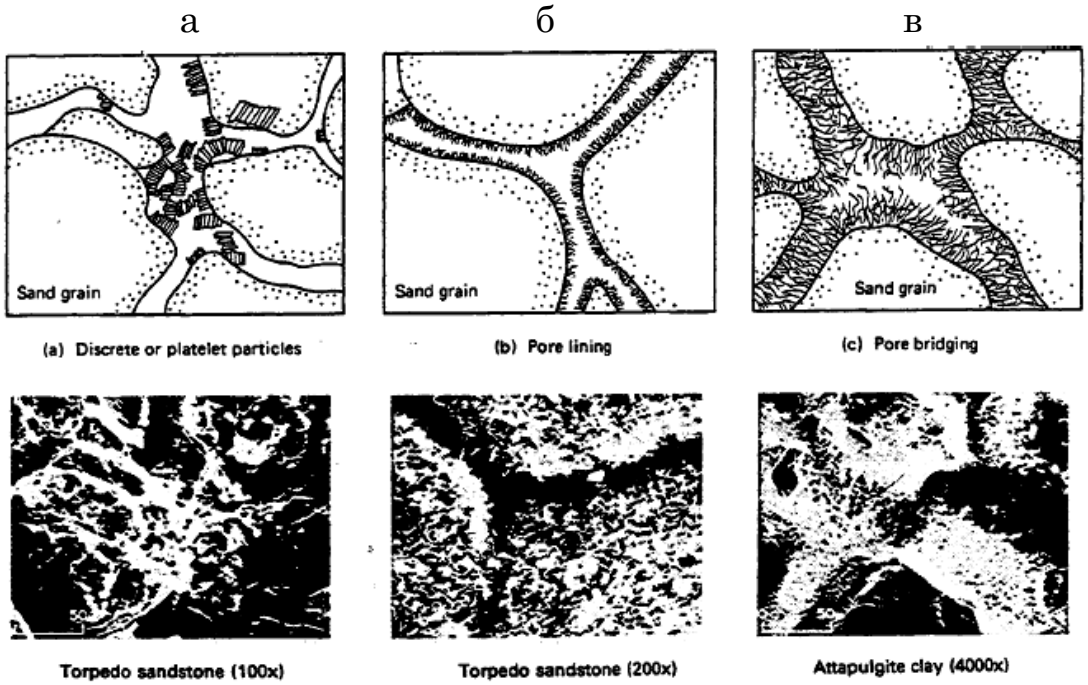

Рисунок 4.5 Микрофотографии и схематические изображения поровой поверхности песчаников и алевролита. Адаптировано из (Lake, 1985).

Попавшие в нефть нанодисперсные частицы горных пород обладают повышенной седиментационной устойчивостью и могут «пройти» с нефтью всю технологическую цепочку, в конечном итоге, оказавшись в нефтеперегонных остатках (Sparks et al., 2003). Это обстоятельство и высокая активность наноколлоидных частиц создают условия для осуществления взаимодействий различной природы (Kotlyar et al., 1994, 1995; Tu et al., 2005): образование устойчивых водонефтяных эмульсий, стабилизированных наноколлоидами; гелеобразование посредством взаимодействия органических оболочек наноколлоидных механических частиц; гетерогенная кристаллизация солей и парафинов; налипание парафинов, смол и асфальтенов на наноколлоидные механические примести с формированием крупных агломератов и макроскопических отложений.

В частности, как указывалось в предыдущих разделах, процесс кристаллизации состоит из стадий зародышеобразования и роста кристалллических зародышей. Скорость роста кристаллов, как правило, выше, чем скорость зародышеобразования. На инородных (гетерогенных) по отношению к кристаллизующемуся веществу поверхностях (наноколлоидные механические примеси) скорость зародышеобразования оказывается выше, чем в объеме, в 1000-10000 раз (Hudson and Sandejas, 1967; Royer, 1935). При гетерогенной нуклеации ионы (а в случае парафинов – молекулы) собираются вокруг посторонней твердой частицы – т.н. затравки; при этом ионы (или ионные пары) диффундируют к поверхности затравки и адсорбируются на ней (Золотов, 2002). Вследствие адсорбции, структура вновь образующегося кристалла может повторять форму поверхности наноколлоидной частички механических примесей.

Выступая «инициаторами» массовой кристаллизации парафинов из объема скважинной продукции, наноколлоидные механические примеси являются важным индикатором осложнений, связанных с формированием отложений асфальтенов, смол и парафинов в скважинах и системах наземной обвязки. Так, в диссертационной работе (Турукалов, 2007) приведены данные о наличии до 5% ультрадисперсных механических примесей в составе внутрискважинных отложений асфальтенов, смол и парафинов.

Большое число работ посвящено явлениям стабилизации водонефтяных эмульсий присутствующими в скважинной продукции частицами наноколлоидных механических примесей. О стабилизирующих свойствах таких частиц говорил еще П.А. Ребиндер, когда предложил классификацию стабилизаторов эмульсий (Волков, 2001). К стабилизаторам первого рода он отнес поверхностно-активные вещества и высокомолекулярные соединения, адсорбирующиеся на поверхности раздела фаз. Стабилизаторы второго рода – твердые порошки – должны смачиваться дисперсионной средой. Размер частичек твердого стабилизатора должен быть значительно меньше размера капель эмульгированной жидкости. П.А. Ребиндер

назвал порошки «бронирующими стабилизаторами», так как частицы твердой фазы создают как бы броню на поверхности капельки, защищая ее от слияния с другими.

В поддержку работ П.А. Ребиндера и Шульмана (Schulman and Leja, 1954), за последние годы проведено большое число экспериментальных исследований водонефтяных эмульсий, стабилизированных наноколлоидными частицами механических примесей (Abend et al., 1998; Sullivan and Kilpatrick, 2002; Ali and Alqam, 2000; Omole and Falode, 2006; Darcovich et al., 1989). В работах рассмотрено влияние на стабильность водонефтяных эмульсий таких показателей и свойств наноколлоидных механических примесей, как химическая природа, концентрации, характер взаимодействия со смолами и асфальтенами. В частности, удалось установить связь химической природы частиц с типом стабилизируемой эмульсии. В зависимости от того, каким типом смачиваемости обладают частицы, будет образовываться эмульсия того или иного типа (прямая – масло в воде; обратная – вода в масле) – см. рисунок 4.6.

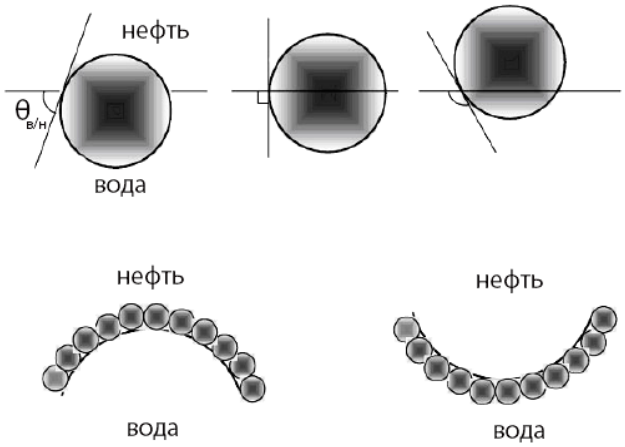

Рисунок 4.7 Стабилизация эмульсий наноколлоидными частицами: влияние угла смачивания. Слева – обратная эмульсия, справа – прямая эмульсия. Адаптировано из (de Luna, 2005).

В таблице 4.1 приведены данные по углам смачивания и типам эмульсий, характерных для наиболее часто встречающихся в природных нефтяных средах минералов, формирующих наноколлоидные механические примеси (Aveyard et al., 2003). Для сравнения в таблице приведены синтетические

материалы, используемые для искусственной стабилизации эмульсий.

Таблица 4.1

Частица	*«Масляная» фаза*	*θ, °*	*Тип формируемой эмульсии*
Сульфат бария	додекан	0	М/В
	миристат изопропиловый	0	М/В
Карбонат кальция	додекан	43	М/В
	миристат изопропиловый	39	М/В
Диоксид кремния гидрофильный	додекан	38	М/В
	циклогексан	37	М/В
	полидиметилсилоксан, 50 сСт	81	М/В
	миристат изопропиловый	32	М/В
	ундеканол	38	М/В
Диоксид кремния частично гидрофобный	додекан	83	М/В
	циклогексан	87	М/В
	миристат изопропиловый	101	В/М
	ундеканол	110	В/М
Диоксид кремния гидрофобный	додекан	135	В/М
	циклогексан	135	В/М
	полидиметилсилоксан, 50 сСт	172	В/М
	миристат изопропиловый	>175	В/М
	ундеканол	151	В/М
Органофильный бентонит	додекан	81	В/М
	миристат изопропиловый	96	В/М
«Клейтон HY» - гидрофобный бентонит	додекан	110	В/М
	миристат изопропиловый	141	В/М
Полиэтилен	додекан	152	В/М
	полидиметилсилоксан, 50 сСт	175	В/М
Политетрафторэтилен	додекан	147	В/М
	миристат изопропиловый	175	В/М
	ундекан	130	В/М

В работе (Omole and Falode, 2006) показано, что изменение смачиваемости наноколлоидных механических частиц при адсорбции на их поверхности асфальтенов является одним из главных явлений, способствующих стабилизации эмульсий. Результаты экспериментальных работ авторов показали, что наиболее стабильные водонефтяные эмульсии формируются уже при наличии в нефти небольшого количе-

ства асфальтенов и пластовых механических примесей (ок. 5%), при этом другие компоненты нефти (парафины, смолы) оказывают существенно меньшее влияние (Yan and Masliyah, 1995a, 1995b). В работе (de Luna, 2005) показано, что «конкурировать» как стабилизаторы с асфальтенами могут только механические примеси размером 50-500 нм. Также приводится довольно нестандартная оценка: наиболее стабильными являются эмульсии, у которых межфазная поверхность на 20-40% заполнена твердыми наноколлоидными частичками механических примесей.

Глава 5. ПРИРОДНАЯ НАНОДИСПЕРСНОСТЬ ЖИДКИХ СРЕД

Хорошо известно, что естественным состоянием многих жидкостей, между молекулами которых существуют определенные взаимодействия (даже такие слабые как нековалентные), является природная нанодисперсность (Зайцев, 1990; Кутепов, 2003; Sloan, 1998; Green, 1993), проявляющаяся в обязательном присутствии, наряду с индивидуальными молекулами (мономерами), более сложных образований – димеров, тримеров и т.п., а также достаточно крупных молекулярных структур, которые можно классифицировать как наноколлоиды. Наличие нанодисперсности в жидком состоянии уже выявлено у некоторых компонентов природных нефтей, например у метана, бензола и н-гексана (Зубова и др., 2005; Зайцев, 1990). Присутствие в нефтях таких ассоциирующихся фракций как нафтеновые кислоты, смолы и асфальтены позволяет предположить, что определенная нанодисперсность должна быть характерна для природного нефтегазового сырья даже до достижения каких-либо условий структурных фазовых превращений, обсуждавшихся в предыдущих главах.

Природная нанодисперсность нефтей все еще остается практически не исследованной. Некоторые качественные представления о характере нанодисперсности жидкого состояния можно получить из достаточно многочисленных публикаций по изучению естественных надмолекулярных структур в такой жидкости как вода, между молекулами которой легко образуются водородные связи (см. монографии: Кутепов, 2003;. Антонченко и др., 1991; Зацепина, 1987; Самойлов, 1957; Brezonik, 1994). В настоящее время уже и в учебных пособиях принято подчеркивать, что структура воды «*представляет собой совокупность мельчайших объемов со структурой льда, полимерных образований* $(H_2O)_n$ *и отдельных молекул*» (Зайцев, 1990). Особенности подобной сложной структуры воды до сих пор не нашли общепризнанного четкого объяснения. Предлагавшиеся теории и структурные модели обладают тем недостатком, что, с одной стороны, удовлетвори-

тельно объясняют только часть наблюдаемых явлений, с другой, - часто противоречат одна другой. Имеющихся же в настоящее время экспериментальных данных недостаточно, чтобы полностью разрешить эти противоречия.

Среди наиболее известных теорий – модель мерцающих (flickering) нанокластеров (Debenedetti, 1996; Антонченко и др., 1991; Eisenberg and Kauzmann, 1969), предложенная в 1950-х годах (Frank, 1958). Молекулярные кластеры (рисунок 5.1) называют «мерцающими» потому что они очень быстро возникают и распадаются.

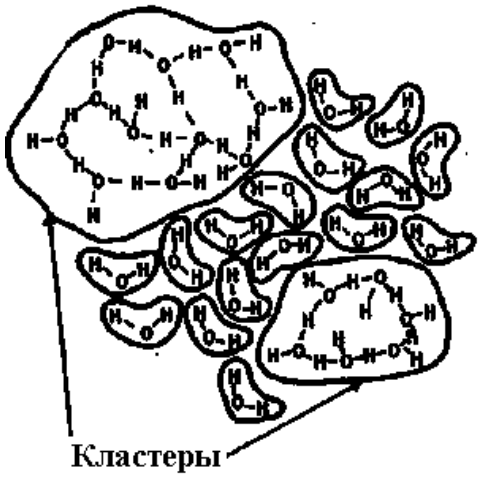

Рисунок 5.1 Структурная модель «мерцающих» нанокластеров (Eisenberg and Kauzmann, 1969).

Линейные размеры мерцающих кластеров не превышают нескольких нанометров, а средние времена их существования составляют 10^{-10}-10^{-9} секунд. Эти времена могут показаться очень малыми, но они как минимум в тысячу раз больше характерных периодов тепловых колебаний (~10^{-13} секунд), и поэтому мерцающие кластеры можно рассматривать как вполне реальные образования, а не как некоторые эфемерные модельные конструкции. Типичный кластер содержит примерно 65 молекул воды при 0°С и около 12 молекул при 100°С (Jhon et al., 2004; Brezonik, 1994). Один из вариантов пространственного строения подобных кластеров показан на рисунке 5.2.

Альтернативой концепции независимых «мерцающих нанокластеров», является модель «сетки связей» (Rahman and Stillinger, 1973; Stillinger and Rahman, 1974; Stillinger, 1980), часто используемая в теориях образования газогидратов

(Sloan, 1998). В этой модели жидкость рассматривают как «макроскопически соединенную» (трехмерную) неупорядоченную сеть водородных связей между кластерами, с множеством дефектных участков (разрывов), постоянно изменяющих свое положение (рисунок 5.3).

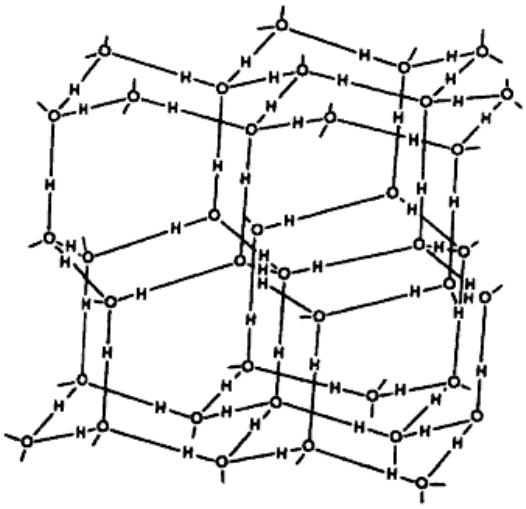

Рисунок 5.2 Пространственный «каркас» нанокластера, образованного молекулами воды.

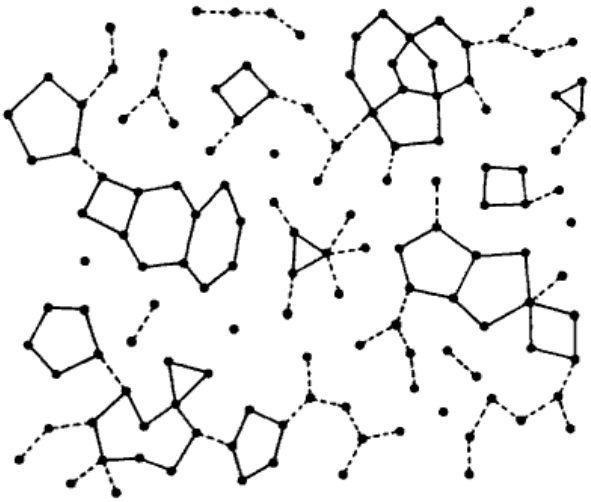

Рисунок 5.3 Структурная модель «сетки связей» нанокластеров воды (Rahman and Stillinger, 1973).

В последние годы резко возросло количество исследований нанодисперсности в сложных системах – жидких смесях и растворах (Лященко и Стунжас, 1980; Дуров и Шилов, 1994; Ивлев и Киселев, 2001; Ивлев, 2002). Установлено, в частности, что образование надмолекулярных структур (нанокластеров) является причиной двух аномалий параметров системы при малых концентрациях растворенных веществ, как в водных, так и в неводных растворах неэлектролитов.

Первая аномалия соответствует максимуму избыточной теплоемкости и, по-видимому, связана со структурными перестройками в растворе, отличающимися увеличением флуктуаций энергии взаимодействия (Носков, 1999). Наиболее заметны подобные структурные флуктуации в водных растворах спиртов, в особенности в водном растворе третичного бутанола. С другой стороны эти же эффекты проявляются в спиртовых растворах алканов (метанол – гептан, этанол – октан).

Вторая из обсуждаемых аномалий связана с механизмами так называемой геометрической стабилизации (Наберухин и Рогов, 1971). Стабилизации структуры за счет добавления в нее молекул неэлектролита состоит, предположительно, в том, что неполярные части растворенных органических молекул в результате создаваемых ими стерических препятствий увеличивают упорядоченность в структуре воды, что приводит к возрастанию числа водородных связей между молекулами воды. Аномальное поведение в данной области имеют избыточные теплоты смешения, избыточные коэффициенты диффузии (Колкер и др., 1976; Wakisaka et al., 1998). Параметром, чувствительным к структурным эффектам геометрической стабилизации является и коэффициент вязкости жидких смесей (Ивлев и Киселев, 2001).

В работе (Guo et al., 2003) приведены результаты прямого исследования структуры молекулярных нанокластеров в смеси метанол – вода методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Авторы установили, что в жидкости формируются смешанные кластеры с цепочечно-кольцевой структурой (рисунок 5.4). Образование подобных упорядоченных структур является причиной такого необычного свойства системы, как уменьшение энтропии при смешении компонент.

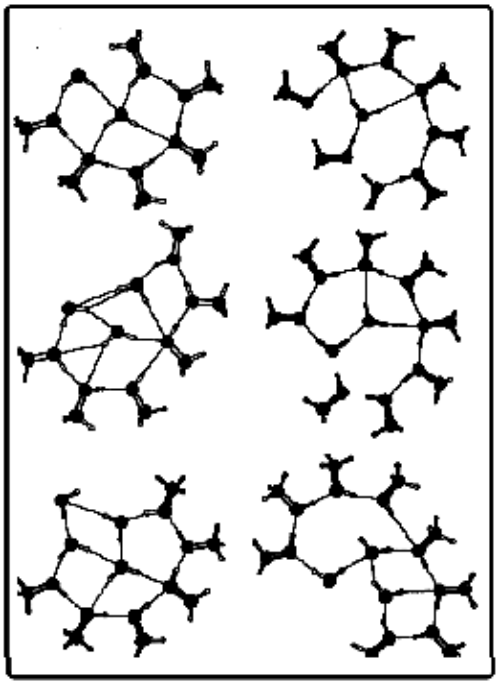

Рисунок 5.4 Экспериментально выявленные структуры смешанных молекулярных нанокластеров в системе метанол + вода (Guo et al., 2003).

ПЕРЕЧЕНЬ ЛИТЕРАТУРЫ

Аблаев А.Р., Гумеров Ф.М., Левин И.Ф., Матвеева О.А., Митусова Т.Н., Намакштанский Я.В., Семенов В.Г., Хайбуллин Д.В., Яруллин Р.С. 2006. *Производство и применение биодизеля: Справочное пособие*. М.: АПКиППРО. – 80 с.

Александрова Л.Н. 1980. *Органическое вещество почвы и процессы его трансформации*. Л-д: Наука. – 287 с.

Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.С. 1991. *Основы физики воды*. Киев: Наукова думка. – 669 с.

Арутюнов В.С. 2007. «Биотопливо: pro et contra». *Российский химический журнал* 51(6): 94-99.

Ахметов Б.Р., Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. 2002. «Некоторые особенности надмолекулярных структур в нефтяных средах». *Химия и технология топлив и масел* 4: 41-43.

Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Степанов Е.В. 1995 «О природе аномальной температурной зависимости растворимости фуллеренов в органических растворителях». *Журнал физической химии* 69(4): 735-738.

Белослудов В.П., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. 1991. *Теоретические модели клатратообразования*. Новосибирск: Наука. – 128 с.Биккулов А.З., Нигматуллин Р.Г., Камалов А.К., Шолом В.Ю. 1997. *Органические нефтяные отложения и их утилизация*. Уфа: Изд. УГАТУ. – 180 с.

Васильев В.Г., Макогон Ю.Ф., Требин Ф.А. Трофимук А.А., Черский Н.В. 1969. «Свойство природных газов находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи». В кн.: *Открытия в СССР, 1968-1969 гг*. М.: ЦНИИПИ, 1970. с. 5.

Возняковский, А.П., Кудояров, М.Ф.,. Поздняков, О.Ф. 2007. «Процессы самоорганизации и седиментационная устойчивость суспензий детонационных наноалмазов». *Письма в ЖТФ* 33(20): 29-37.

Волков В.А. 2001. *Коллоидная химия*. М.: МГТУ им. А.Н.Косыгина. – 640 с.

Воробьев Г.И. (Ред.) 1985. *Лесная энциклопедия. В двух томах. Том 1*. М.: Советская энциклопедия. – 564 с.

Гапон Е.Н. 1929. «Кинетика выделения солей из пересыщенных растворов». *Журнал русского физико-химического общества* 61(10): 2319.

ГОСТ 10577-78. *Нефтепродукты. Метод определения содержания механических примесей*. М.: Стандартинформ, 2007. – 6 с.

ГОСТ 6370-83. *Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей*. М.: Стандартинформ, 2007. – 6 с.

Даниленко, В.В. 2004. «Из истории открытия синтеза наноалмазов». *Физика Твердого Тела* 46(4): 581-584.

Даниленко, В. В. 2005. «Фазовая диаграмма наноуглерода». *Физика горения и взрыва* 4: 110-116.

Дуров В.А., Шилов И.Ю. 1994. «Надмолекулярная организация и физико-химические свойства растворов. Система ацетон – хлороформ». *Журнал физической химии* 68(3): 483-491.

Дядин Ю.А. 1998. «Супрамолекулярная химия: Клатратные соединения». *Соросовский Образовательный Журнал* 2: 79-88.

Зайцев О.С. 1990. *Общая химия. Состояние вещества и химические реакции*. М.: Химия. – 242 с.

Зацепина Г.Н. 1987. *Физические свойства и структура воды.* М.: Изд. МГУ.

Зиатдинов А.М. 2006. «Нанографены и нанографиты: синтез, строение и электронные свойства». *Вестник ДВО РАН* 5: 57-64.

Зиатдинов А.М. 2004. «Строение и свойства нанографитов и их соединений». *Российский химический журнал* 47(5): 5–11.

Золотов Ю.А.(Ред.) 2002. *Основы аналитической химии. Ч. 2. Методы химического анализа.* М.: Высшая школа. – 496 с.

Золотухин И.В. 1999. «Углеродные нанотрубки». *Соросовский образовательный журнал* 3: 111-115.

Зубов А.В., Зубов К.В., Зубов В.А. 2007. «Механизм растворения соли в воде и процессы старения раствора». *Химическая промышленность* 84(1): 40-48.

Зубова, К.В., Зубов, А.В., Зубов, В.А. 2005. «Кластерная структура жидких спиртов, воды и *н*-гексана». *Журнал прикладной спектроскопии* 72(3): 300-307.

Елецкий А.В., Смирнов В.М. 1991. «Кластер C_{60} – новая форма углерода». *Успехи Физических Наук* 161(7): 173-192.

Елецкий А.В., Смирнов В.М. 1993. «Фуллерены». *Успехи Физических Наук* 163(2): 33-58.

Елецкий А.В., Смирнов Б.М. 1995. «Фуллерены и структура углерода». *Успехи Физических Наук* 165(9): 976-1009.

Ивлев Д.В. 2002. *Роль многочастичных корреляций в изменении термодинамических и кинетических параметров смесей гептан - метанол и трет-бутанол – вода.* Канд. диссертация. Иваново, Ин-т химии растворов РАН. – 128 с.

Ивлев, Д.В., Киселев М.Г. 2001. «Сольвофобные эффекты в смеси метанол – гептан. Молекулярно – динамическое моделирование». *Журнал физической химии* 75(1): 74-77.

Истомин В.А., Якушев В.С. 1992. *Газовые гидраты в природных условиях.* М.: Недра. – 236 с.

Казакова Л.П. 1978. *Физико-химические основы производства нефтяных масел*. М.: Химия. – 321 с.

Казакова В.И., Корецкий А.Ф. 1970. «Люминесценция асфальтенов». *Известия АН СССР, серия химическая* 9: 1971-1976.

Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. 1983. *Гетероатомные компоненты нефтей*. Новосибирск: «Наука». – 238 с.

Каррер П. 1962. *Курс органической химии*, 2-е изд., под ред. Колосова М.Н., Л-д.: ГНТИХЛ, 1962.

Керл Р.Ф., Смолли Р.Э. 1991. «Фуллерены». *В мире науки* 12: 14-24.

Колкер А.М., Клопов В.И., Крестов Г.А. 1976. «Теплоемкость растворения галогенидов калия в смесях воды с одноатомными спиртами». *Журнал физической химии* 50(9): 2432-2433.

Кононова М.М. 1963. *Органическое вещество почвы*. М.: Наука. – 313 с.

Константинова, К.К., Березкин, В.Г., Курбатова, С.В., Финкельштейн, Е.Е. 2005. «Исследование взаимосвязи между физико-химическими свойствами и хроматографическим удерживанием некоторых производных адамантана». *Журнал прикладной химии* 78(9):1522-1526.

Корецкая С. 2004. «Купите нанотрубки и постройте космический лифт!» *Бюллетень ПерсТ* Вып. 11, с.6-8; Вып. 12, с.6-8.

Кузнецов В.Д. 1953. *Кристаллы и кристаллизация*. М.: Гостехиздат. – 411 с.

Кутепов А.М. (Отв.ред.). 2003. *Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет*. М: Наука. – 404 с.

Левченко Д.И. (Ред.) 1985. *Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях*. – М.: Химия. – 168 с.

Лен Ж.М. 1998. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Новосибирск: Наука. – 333 с.

Логинов В.И. 1979. *Обезвоживание и обессоливание нефтей*. М.: Химия. – 216 с.

Любов Б.Я. 1975. *Теория кристаллизации в больших объемах*. М.: Наука. – 256 с.

Лященко А.К., Стунжас П.А. 1980. «Структурирование воды молекулами неэлектролитов и растворимость неполярных газов». *Журнал структурной химии* 21(5): 106-111.

Макарова Т.Л. 2004. «Магнитные свойства углеродных структур (Обзор)». *Физика и техника полупроводников* 38(6): 641-664.

Макогон Ю.Ф. 1985. *Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование*. М.: Недра. - 232 с.

Макогон Ю.Ф. 2003. «Природные газовые гидраты: распространение, модели образования, ресурсы». *Российский химический журнал* 47(3): 70-79.

Макогон Ю.Ф., Требин Ф.А., Трофимчук А.А., Черский Н.В. 1971. «Обнаружение залежи газа в газогидратном состоянии». *Доклады Академии Наук СССР* т.196, №1.

Макогон, Ю.Ф., Хольсти, Д.С. 2003. «Вискерные кристаллы газогидратов». *Российский химический журнал* 47(3): 43-48.

Матусевич Л.Н. 1968. *Кристаллизация из растворов в химической промышленности*. М.: «Химия». - 304 с.

Мекалова Н.В. 1998. «Методы количественного определения фуллеренов С60 и С70 в инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой областях спектра». В сборнике: *Мировое сообщество: проблемы и пути решения, №1*. Уфа: Изд. УГНТУ. - с. 109-129.

Мекалова Н.В., Кузеев И.Р. 1998. «Способ получения фуллеренов С60 из тяжелых остатков нефтепереработки». В сборнике: *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, посвященный 250-летию отечественной химической науки. Ч.2* - С.-Петербург. с.397.

Мирзоев Ф., Шелепин Л.А. 2002. «Роль нанокластеров кристаллизующегося компонента в процессах объемной кристаллизации». *Письма в Журнал Технической Физики* 28(1): 15-22.

Наберухин Ю.И., Рогов В.А. 1971. «Строение водных растворов неэлектролитов. (Сравнительный анализ термодинамических свойств водных и неводных систем)». *Успехи химии* 40(3): 369-384.

Наметкин Н.С., Егорова Г.М., Хамаев В.Х. 1982. *Нафтеновые кислоты и продукты их химической переработки*, М.: Изд. «Химия». – 184 с.

Носков С.Ю. 1999. *Влияние коллективных эффектов на процессы селективной сольватации в системах вода – метанол - электролит. Компьютерное моделирование*. Канд. диссертация. Иваново, Ин-т химии растворов РАН. – 123 с.

Орлов Д.С. 1990. *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. М.: Изд-во МГУ. – 324 с.

Оськин И.А. 1967. «О роли асфальтенов в процессе кристаллизации парафина». *Нефтяное хозяйство* 10: 46-47.

Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рощин Ю.Н. 1973. *Производство парафинов*. М.: «Химия». – 225 с.

Персиянцев М.Н. 2000. *Добыча нефти в осложненных условиях*. М.: Недра. - 653 с.

Петров Ю.И. 1986. *Кластеры и малые частицы*. М.: Наука.–368с.

Познер Е. 1939. «Индукционный период кристаллизации пересыщенных растворов». *Журнал Физической Химии* 13(7): 889.

Поконова Ю.В., Гайле А.А., Спиркин В.Г., Чертков Я.Б., Фахрутдинов Р.З., Сафиева Р.З., Тахистов В.В., Батуева И. Ю. 1984. *Химия нефти*. Л-д: Химия. – 360 с.

Программа. 2007. *Программа по общему курсу «Основы химии нефти»*. Нижегородский гос. университет им. Н.И. Лобачевского, Химический факультет, Кафедра химии нефти и нефтехимического синтеза.

Проскуряков В.А., Драбкина А.Е. (Ред.) 1981. *Химия нефти и газа*. Л-д: Химия. – 358 с.

Прохоров А.Ю., Сухаревский Б.Я., Васюков В.Н., Леонтьева А.В. 1998. «Квазиаморфное состояние метаногидрата». *Журнал структурной химии* 39(1): 86-91.

Регель В.В., Слуцкер А.И., Томашевский Э.И. 1974. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. М.: Наука. – 560 с.

Самойлов О.Я. 1957. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов*. М.: Изд. АН СССР.

Сергиенко С.Р. 1964. *Высокомолекулярные соединения нефти*. М.: Химия. – 545 с.

Скрипов В.П., Коверда В.П. 1984. *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*. М.: «Наука». – 231 с.

Солдатов Д.В., Терехова И.С. 2005. «Супрамолекулярная химия и инженерия кристаллов». *Журнал структурной химии* 46: S5 – S11.

Странский И.Н., Каишев Р.К. 1939. «К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей». *Успехи физических наук* 21(4): 408.

Тамман Г. 1935. *Руководство по гетерогенным равновесиям*. Л-д.: ОНТИ. – 328 с.

Товбин М.В., Краснова С.И. 1951. «Стабильность пересыщенных растворов солей». *Журнал Физической Химии* 25(2): 161.

Товбин М.В., Краснова С.И. 1955. «Устойчивость пересыщенных растворов труднорастворимых солей». *Украинский химический журнал*. 21(1): 32.

Тронов В.П. *Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними*. М.: Недра, 1970. – 192 с.

Тугунов П.И. 1984. Нестационарные режимы перекачки нефтей и нефтепродуктов, М.: Недра, 1984. – 224 с.

Турукалов М.Б. 2007. *Критерии выбора эффективных углеводородных растворителей для удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений*. Канд. дисс. – Краснодар: Кубанский государственный технологический университет. – 156 с.

Фатыхов М.А., Багаутдинов Н.Я. 2007. «Воздействие электромагнитного поля на процесс кристаллизации парафина». *Электронный*

научный журнал "Нефтегазовое дело". www.ogbus.ru / authors / Fatykhov / Fatykhov_3.pdf – 10 с.

Физер Л., Физер М. 1970. *Органическая химия. Углубленный курс, т.1,2*. М.: «Химия». – 800 с.

Фольмер М. 1986. *Кинетика образования новой фазы*. М.: «Наука». – 208 с.

Френкель Я.И. 1945. *Кинетическая теория жидкостей*. М.: Изд. АН СССР.

Фролов Ю.Г. 1988. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*. М.: «Химия». – 464 с.

Хамский Е.В. 1967. *Кристаллизация из растворов*. – Л-д.: «Наука». – 150 с.

Хамский Е. В. 1969. *Кристаллизация в химической промышленности*. М,: «Химия». – 344 с.

Хлопин В.Г. 1957. *Избранные труды, т.1*. М.: Изд. АН СССР.

Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. 1959. *Химия минеральных масел*. Москва: Гостоптехиздат. – 417 с.

Школьников В.М. (Ред.) 1978. *Товарные нефтепродукты. Свойства и применение. Справочник. 2-е изд*. М.: Химия. – 470 с.

Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. 1992. *Коллоидная химия*. М.: «Высшая школа». – 416 с.

Ягафарова Г.Г. 2001. *Экологическая биотехнология в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности*. Уфа: УГНТУ. – 214 с.

Abend, S., Bonnke, N., Gutschner, U., Lagaly, G. 1998. “Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides”. *Colloid & Polymer Science* 276(8): 730-737.

Acevedo, S., Ranaudo, M.A., Pereira, J.C., Castillo, J., Fernandez, A., Perez, P., Caetano, M. 1999. “Thermo-optical studies of asphaltene solutions: evidence for solvent–solute aggregate formation”. *Fuel* 78(9): 997–1003.

Ali, M.F., Alqam, M.H. 2000. “The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields”. *Fuel* 79(11): 1309-1316.

Alvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Calahorro, C., Garrido, J.J. 2006. “Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation: A molecular modelling approach”. *Science of the Total Environment* 358: 243– 254.

Amott, E. 1959. “Observations Relating to the Wettability of Porous Rock”. *Petroleum Transactions of AIME* 216: 156-162.

Andersen, S.I., Christensen, S.D. 2000. “The critical micelle concentration of asphaltenes as measured by calorimetry”. *Energy and Fuels* 14(1):38-42.

Andersen, S.I., Speight, J. 1994. “Observations on the Critical Micelle Concentration of Asphaltenes”. *Fuel,* 72(9):1343-1344.

Anderson, T., Peters, H.S., Torres, R.A., Nagy, N.A., Schruben, D.L. (2001). “Wax crystal size distribution versus composition”. *Fuel* 80(11):1635-1638.

Auflem, I.H. 2002. *Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability*. Dr. Ing. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway. – 58 p.

Auflem, I. H., Havre, T. E., Sjöblom, J. 2002. ”Near-IR study on the dispersive effects of amphiphiles and naphthenic acids on asphaltenes in model heptane-toluene mixtures”, *Colloid and Polymer Science* 280(8): 695-700.

Aveyard, R., Binks, B.P., Clint, J.H. 2003. “Emulsions stabilised solely by colloidal particles”. *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102: 503-546.

Azad, M.M. 2006. *Surface Phenomena in Gas Hydrate Systems*. Diploma Thesis, Norwegian university of science and technology (NTNU), Trondheim, Norway. – 82 p.

Baalousha, M., Motelica-Heino, M., Galaup, S., Le Coustumer, P. 2005. “Supramolecular structure of humic acids by TEM with improved sample preparation and staining”. *Microscopy Research and Technique* 66(6): 299 – 306.

Baibarac, M., Mihut, L., Preda, N., Baltog, I., Mevellec, J.Y., Lefrant, S. 2005. “Surface-enhanced Raman scattering studies on C_{60} fullerene self-assemblies”. *Carbon* 43(1): 1-9.

Baigorri, B., Fuentes, M., Gonzalez-Gaitano, G., García-Mina, J.M. 2007. “Simultaneous Presence of Diverse Molecular Patterns in Humic Substances in Solution”. *Journal of Physical Chemistry B* 111(35): 10577 - 10582.

Bandow, S., Takizawa, M., Hirahara, K., Yudasaka, M., Iijima, S. 2001. “Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes”. *Chemical Physics Letters* 337(1-3): 48-54.

Banhart, F., Füller, T., Redlich P., Ajayan, P.M. 1997. "The formation and self-compression of carbon onions" *Chemical Physics Letters* 269: 349-355.

Becker, J.R. 1997. *Crude Oil Waxes, Emulsions, & Asphaltenes*. Pennwell Books: New York, . – 276 p.

Bensebaa, F., Kotlyar, L.S., Sparks, B.D., Chung, K.H. 2000. “Organic coated solids in athabasca bitumen: Characterization and

process implications". *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 78(4): 610-616.

Bergmann, U., Groenzin, H., Mullins, O.C., Glatzel, P., Fetzer, J., Cramer, S.P. 2003. "Carbon K-edge X-ray Raman spectroscopy supports simple, yet powerful description of aromatic hydrocarbons and asphaltenes". *Chemical Physics Letters* 369(1-2): 184-191.

Berkowitz, N., Speight, J.G. 1975. "The oil sands of Alberta". *Fuel* 54: 138-149.

Blau, W.J., Byrne, H.J., Cardin, D.J., Dennis, T.J., Hare, J.P., Kroto, H.W., Taylor, R., Walton, D.R.M. 1991. "Large infrared nonlinear optical response of C_{60}". *Physical Review Letters* 67(11): 1423-1425.

Borgund, A.E. 2007. *Crude oil components with affinity for gas hydrates in petroleum production.* PhD Thesis, University of Bergen, Norway. – 90 p.

Borgund, A.E., Erstad, K., Barth, T. 2007. "Fractionation of Crude Oil Acids by HPLC and Characterization of Their Properties and Effects on Gas Hydrate Surfaces". *Energy and Fuels* 21(5): 2816 -2826.

Brandal, O. 2005. "*Interfacial (o/w) Properties of Naphthenic Acids and Metal Naphthenates, Naphthenic Acid Characterization and Metal Naphthenate Inhibition*". PhD Thesis, Ugelstad Laboratory, Norwegian University of Science and Technology, Norway.- 151 p.

Brezonik, P.L. 1994. *Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems*. Washington: Lewis Publishers. – 605 p.

Buckley, J.S. 2006. *Introduction to Asphaltenes.* Petrophysics and Surface Chemistry Group Information, New Mexico Petroleum Recovery Research Center, U.S.A. – 13 p. [http://baervan.nmt.edu / petrophysics / group / intro-2-asphaltenes.pdf]

Buckley, J.S., Liu, Y. 1998. "Some mechanisms of crude oil/brine/solid interactions". *Journal of Petroleum Science & Engineering* 20**:** 155-160.

Buehler, M.J. 2006. "Mesoscale modeling of mechanics of carbon nanotubes: Self-assembly, self-folding, and fracture". *Journal of Materials Research* 21(11): 2855-2869.

Bylov, M. 1997. *An Experimental Study of the Nucleation and Growth of Gas Hydrates*. Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, 160 p.

Cabioch, T., Thune, E., Jaouen, M., Banhart, F. 2002. "Electron microscopy study of carbon onions synthesised by ion implantation". *Philosophical Magazine A* 82**:** 1509-1520.

Camacho-Bragado, G.A., Santiago, P., Marin-Almazo, M., Espinosa, M., Romero, E.T., Murgich, J., Lugo, V.R., Lozada-Cassou, M., Jose-Yacaman, M. 2002. "Fullerenic structures derived from oil asphaltenes". *Carbon* 40(15): 2761-2766.

Castillo, J., Goncalves, S., Fernandez, A., Mujica, V. 1998. "Applications of photothermal displacement spectroscopy to the study of asphaltenes adsorption". *Optical Communications* 145(1):69–75.

Chianelli, R.R., Siadati, M., Mehta, A., Pople, J., Ortega, L.P., Chiang, L.Y. 2007. "Self-Assembly of Asphaltene Aggregates: Synchrotron, Simulation and Chemical Modeling Techniques Applied to Problems in the Structure and Reactivity of Asphaltenes". In: *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G. (Eds.). Springer Verlag: New York. P.375-400.

Christiansen, R.L., Sloan, E.D., Jr. 1994. "Mechanisms and kinetics of hydrate formation". *Annals of the New York Academy of Sciences* 715: 283-305.

Colvin, V.L. 2003. "The potential environmental impact of engineered nanomaterials". *Nature Biotechnology* 21(9): 1166-1170.

Correra, S., Merino-Garcia, D. 2007. "Simplifying the Thermodynamic Modeling of Asphaltenes in Upstream Operations". *Energy and Fuels,* 21(3): 1243-1247.

Coutinho, J.A.P., Daridon, J.-L. 2005. "The Limitations of the Cloud Point Measurement Techniques and the Influence of the Oil Composition on Its Detection". *Petroleum Science and Technology* 23: 1113–1128.

Curl, R.F. 1997. "Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture". *Reviews of Modern Physics* 69(3):691-702.

Dahl, J.E., Liu, S.G., Carlson, R.M.K. 2003. "Isolation and Structure of Higher Diamondoids, Nanometer-Sized Diamond Molecules". *Science* 299(5603):96–99.

Darcovich, K., Kotlyar, L.S., Tse, W.C., Ripmeester, J.A., Capes, C.E., Sparks, B.D. 1989. "Wettability Study of Organic Rich Solids Separated from Athabasca Oil Sands". *Energy and Fuels* 3: 386-391.

Debenedetti, P.G. 1996. *Metastable liquid, Concepts and Principle*. Princeton, NJ: University Press.

de Luna, V.G. 2005. *Estudo da Separação de Sólidos do Óleo Produzido na Retortagem Conjunta de Xisto Betuminoso e Borracha de Pneus Usados*. Dissertação de Mestre em Processos Químicos. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. – 70 p.

Duggal, R., Hussain, F., Pasquali, M. 2006. "Self-Assembly of Single-Walled Carbon Nanotubes into a Sheet by Drop Drying". *Advanced Materials* 18: 29–34.

Dyer, S.J., Graham, G.M., Arnott, C. 2003. "Naphhenate Scale Formation – Examinations of Molecular Controls in Idealised Systems". *SPE Paper 80395*, SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK.

Eisenberg, D., Kauzmann, W. 1969. *The Structure and Properties of Water*. Clarendon: Oxford University Press. – 296 p.

Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P.D., Bishnoi, P.R. 1987a. "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates". *Chemical Engineering Science* 42(11): 2647-2658.

Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P.D., Bishnoi, P.R. 1987b. "Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane". *Chemical Engineering Science* 42(11): 2659-2666.

Evans, J. 2007. "Manufacturing the carbon nanotube market". *Chemistry World* Vol.4, No.11.

Evdokimov, I.N. 2005. "Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content". *Fuel* 84(1): 13-28.

Evdokimov, I.N., Eliseev, N.Yu., Akhmetov, B.R. 2003a. "Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. I. Structure of the absorbance spectrum". *Journal of Petroleum Science and Engineering* 37(3-4): 135–143.

Evdokimov, I.N., Eliseev, N.Yu., Akhmetov, B.R. 2003b. "Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. II. Concentration dependencies of absorptivities". *Journal of Petroleum Science and Engineering* 37(3-4): 145–152.

Evdokimov, I.N., Eliseev, N.Yu., Akhmetov, B.R. 2003c. "Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation". *Fuel* 82(7): 817–823.

Fadnes, F.H. 1996. "Natural hydrate inhibiting components in crude oils". *Fluid Phase Equilibria* 117(1-2):186–192.

Fan, T.; Buckley, J.S. 2002. "Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils". *Energy and Fuels,* 16 (6), 1571 -1575.

Fasurová, N., Čechlovská, H., Kučerík, J. 2006. "A comparative study of South Moravian lignite and standard IHSS humic acids´ optical and colloidal properties". *Petroleum and Coal* 48(2): 24-32.

Frank, H.S. 1958. "Covalency in the Hydrogen Bond and the Properties of Water and Ice**".** *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 247(1251): 481-492.

Garcia, M.D., Carbognani, L. 2001. "Asphaltene-paraffin structural interactions. Effect on crude oil stability". *Energy and Fuels* 15(5): 1021-1027.

Gawrys, K.L., Spiecker, P.M., Kilpatrick, P.K. 2003. "The role of asphaltene solubility and chemistry on asphaltene aggregation". *Petroleum Science and Technology*, 21**:** 461-489.

Gawrys, K.L., Spiecker, P.M., Kilpatrick, P.K. 2002. "The role of asphaltene solubility and chemistry on asphaltene aggregation. Conversion chemistry of petroleum residua". *Preprints - American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry* 47(4): 332–335.

Geim, A.K., Novoselov, K.S. 2007. "The rise of graphene". *Nature Materials*. **6**, 183-191 (2007)

Georgalis, Y., Kierzek, A.M., Saenger, W. 2000. “Cluster Formation in Aqueous Electrolyte Solutions Observed by Dynamic Light Scattering”. *Journal of Physical Chemistry B* 104(15): 3405-3406.

Goldszal, A., Hurtecent, C., Rousseau, G. 2002. “Scale and Naphthenate Inhibition in Deep-Offshore Fields”. *SPE Paper 74661*, SPE Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, UK.

Gonzalez, G., Sousa, M.A., Lucas, E.F. 2006. “Asphaltenes Precipitation from Crude Oil and Hydrocarbon Media”. *Energy and Fuels* 20(6): 2544-2551.

Green, D.G. 1993. *Complex Systems: From Biology to Computation*. New York: IOS Press. – 386 p.

Groenzin, H., Mullins, O.C. 2000. “Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources”. *Energy and Fuels* 14(3): 677-684.

Guerra, R.E., Ladavac, K., A. Andrews, B., Mullins, O.C., Sen, P.N. 2007. “Diffusivity of coal and petroleum asphaltene monomers by fluorescence correlation spectroscopy”. *Fuel* 86(12-13): 2016-2020.

Guo, J.-H., Luo, Y., Augustsson, A., Kashtanov, S., Rubensson, J.-E., Shuh, D.K., Agren, H., Nordgren, J. 2003. “Molecular Structure of Alcohol-Water Mixtures”. *Physical Review Letters* 91(15): 157401(1) – 157401(4).

Guo, G.J., Zhang, Y.G., Zhao, Y.J., Refson, K., Shan, G.H. 2004. “Lifetimes of cagelike water clusters immersed in bulk liquid water: a molecular dynamics study on gas hydrate nucleation mechanisms”. *Journal of Chemical Physics* 121(3): 1542-1547.

Gutierrez, L.B., Ranaudo, M.A., Mendez, B., Acevedo, S. 2001. “Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids”. *Energy and Fuels* 15(3): 624–628.

Hammami, A., Raines, M.A., 1999. “Paraffin Deposition from Crude Oils: Comparison of Laboratory Results to Field data”. *SPE Journal* 4(1): 9-18.

Hammami, A., Ratulowski, J., Coutinho, J.A.P. 2003. “Cloud points: Can we Measure or Model Them?”. *Petroleum Science and Technology* 21(3): 345-358.

Havre, T.E. 2002. *Formation of Calcium Naphthenate in Water/Oil Systems, Naphthenic Acid Chemistry and Emulsion Stability*. Dr. Ing. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway. – 71 p.

Havre, T.E., Sjoblom, J., Vindstad, J.E. 2003. “Oil/Water-Partitioning and Interfacial Behavior of Naphthenic Acids”. *Journal of Dispersion Science and Technology* 24(6): 789-801.

Herri, J.M., Gruy, F., Cournil, M., Di Benedetto, D., Breuil, P. 1996a. “A new experimental set-up for the characterization in situ of methane

hydrate formation". *Proceedings of 2-d International Conference on Natural Gas Hydrates*, Toulouse, France, June 2-6.

Herri, J.M., Gruy, F., Cournil, M. 1996b. "Kinetics of methane hydrate formation". *Proceedings of 2-d International Conference on Natural Gas Hydrates*, Toulouse, France, June 2-6.

Herri, J.M., Pic, J.S., Gruy, F., Cournil, M. 1999. "Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing". *AIChE Journal* 45(3): 590-602.

Hirata, A., Mori, Y.H. 1998. "How liquids wet clathrate hydrates: some macroscopic observations". *Chemical Engineering Science* 53(14): 2641-2643.

Høiland, S., Askvik, K.M., Fotland, P., Alagic, E., Barth, T., Fadnes, F. 2005. "Wettability of Freon hydrates in crude oil/brine emulsions". *Journal of Colloid and Interface Science* 287(1):217–225.

Honeychuck, R.V., Cruger, T.W., Milliken J. 1993. "Molecular weight of C60 in solution by vapor pressure osmometry". *Journal of the American Chemical Society* 115(7): 3034-3035.

Horváth-Szabó, G., Masliyah, J., Czarnecki, J. 2001a. "Phase behavior of sodium naphthenates, toluene and water". *Journal of Colloid and Interface Science* 242(1)**:** 247-254.

Horváth-Szabó, G., Czarnecki. J., Masliyah, J. 2001b. "Liquid Crystals in Aqueous Solutions of Sodium Naphthenates". *Journal of Colloid and Interface Science* 236: 233-241.

Horváth-Szabó, G., Czarnecki, J., Masliyah, J. 2002. "Sandwich Structures at Oil-Water Interfaces under Alkaline Conditions". *Journal of Colloid and Interface Science* 253(2): 427-434.

Horváth-Szabó, G., Masliyah, J., Czarnecki, J. 2003. "Emulsion Stability Based on Phase Behavior in Sodium Naphthenates Containing Systems: Gels with a High Organic Solvent Content". *Journal of Colloid and Interface Science* 257(2): 299-309.

Hosse, M., Wilkinson, K.J. 2001. "Determination of electrophoretic mobilities and hydrodynamic radii of three humic substances as a function of pH and ionic strength". *Environmental Science and Technology* 35: 4301-4306.

Hudson, J.B., Sandejas, J.S. 1967. "Observation of Adsorption and Crystal Nucleation by Mass-Spectrometric Techniques". *Journal of Vacuum Science and Technology* 4(5): 230-238.

Hughey, C.A.; Hendrickson, C.L.; Rodgers, R.P.; Marshall, A.G. 2001. "Elemental Composition Analysis of Processed and Unprocessed Diesel Fuel by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry". *Energy & Fuels* 15: 1186-1193.

Iijima, S. 1991. "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354**:** 56-58.

IP 359/82. 1985. "(ASTM Standard № D4007-87). Determination of Water and Sediment in Crude Oil by Centrifuge Method". In: *Standards for Petroleum and its Products*. UK, London: Institute of Petroleum, pp. 359.1-359.8.

Jhon, Y.I., Kim, H.G., Jhon, M.S. 2004. "Equilibrium between two liquid structures in water: explicit representation via significant liquid structure theory". *Journal of Molecular Liquids* 111(1-3): 141-149.

Juyal, P., Merino-Garcia, D., Andersen, S.I. 2005. "Effect on molecular interactions of chemical alteration of petroleum asphaltenes. I". *Energy and Fuels* 19(4): 1272–1281.

Kané, M., Djabourov, M., Volle, J. L., Lechaire, J. P., Frebourg, G. (2003). "Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow". *Fuel* 82(2): 127-135.

Katz, D.L., Cornell, D., Kobayashi, R., Poettmann, F.H., Vary, J.A., Elenbass, J.R., Iinaug, C.F. 1959. *Handbook of Natural Gas Engineering*, New York: McGraw Hill Book Co.

Kerner, M., Hohenberg, H., Ertl, S., Reckermann, M., Spitzy A. 2003. "Self-organization of dissolved organic matter to micelle-like microparticles in river water". *Nature* 422: 150-154.

Kimtys, L.L., Balevicius, V.J. 1979. "Self-association of carboxylic acids as studied by proton NMR spectroscopy". *Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes* 15**:** 151-161.

Kotlyar, L.S., Kodama, H., Sparks, B.D., Grattan-Bellew, P.E. 1987. "Non-crystalline Inorganic Matter-Humic Complexes in Athabasca Oil Sands and their Relationship to Bitumen Recovery". *Applied Clay Science* 2(3): 253-271.

Kotlyar, L.S., Sparks, B.D., Kodama, H., Grattan-Bellew, P.E. 1988a. "Isolation and characterization of organic-rich solids present in Utah oil sand". *Energy & Fuels* 2(4): 589-593.

Kotlyar, L.S., Ripmeester, J.A., Sparks, B.D., Montgomery, D.S. 1988b. "Characterization of oil sands solids closely associated with Athabasca bitumen". *Fuel* 67(6): 808-814.

Kotlyar, L.S., Ripmeester, J.A, Sparks, B.D. 1989. "^{13}C NMR Characterisation of Humic Matter Present in Different Oil Sands". *Fuel Science & Technology International* 7: 477.

Kotlyar, L.S., Kodama, H., Ripmeester, J.A. 1990a. "Possible identification of poorly crystalline inorganic matter present in Athabasca oil sands". *Applied Clay Science* 5(1):1-12.

Kotlyar, L.S., Sparks, B.D., Woods, J.R., Ripmeester, J.A. 1990b. "Supercritical fluid extraction of bitumen free solids separated from Athabasca oil sands feed and Hot Water Process tailings pond sludge". *Fuel Science & Technology International* 8(8): 871-879.

Kotlyar, L.S., Sparks, B.D., Deslandes, Y., Schutte, R. 1994. "The

Role of Biwetted Colloidal Solids in Structure Formation in Oil Sands Fine Tailings". *Fuel Science &Technology International* 12(6): 923-935.

Kotlyar, L.S., Sparks, B.D., Woods, J., Capes, C.E., Schutte, R. 1995. "Biwetted Ultra-fine Solids and Structure Formation in Oil Sands Fine Tailings". *Fuel* 74(8): 1146-1149.

Kotlyar, L.S., Sparks, B.D., Woods, J.R., Le Page, Y., Shelfantook, W. 1998. "Distribution and types of solids associated with bitumen". *Petroleum Science and Technology* 16(1-2): 1-19.

Kotlyar, L.S., Sparks, B.D., Woods, J.R., Chung, K.H. 1999. "Solids associated with the asphaltene fraction of oil sands bitumen". *Energy & Fuels* 13(2): 346-350.

Krishnan, J.M., Rajagopal, K.R. 2003. "Review of the uses and modelling of bitumen from ancient to modern times". *Applied Mechanics Reviews* 56(2): 149-214.

Kriz, P., Andersen, S.I. 2005. "Effect of Asphaltenes on Crude Oil Wax Crystallization". *Energy and Fuels* 19(3): 948 -953.

Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E. 1985. "C^{60}: Buckminsterfullerene". *Nature(London)* 318: 162-163.

Kvamme, B. 2002. "Kinetics of Hydrate Formation from Nucleation Theory". *International Journal of Offshore and Polar Engineering* 12(4): 498-507.

Kyritsis, S. (Ed.) 2001. *Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*. London: Earthscan Publications Ltd. – 2270 p.

Langford, C.H., Melton, J.R. 2005. "When should humic substances be treated as dynamic combinatorial systems?". In: *Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation.* Ghabbour, E.A., Davies, G. (Eds.). New York: Taylor & Francis. p. 65-78.

Lake, L.W. 1985. *Enhanced Oil Recovery Fundamentals*. Short Course Manual. SPE.

Lederhos, J.P., Long, J.P., Sum, A., Christiansen, R.L., Sloan, E.D. Jr. 1996. "Effective Kinetic Inhibitors for Natural Gas Hydrates". *Chemical Engineering Science* 51(8): 1221-1222.

Leenheer, J.A. 2007. Progression from model structures to molecular structures of natural organic matter components". *Annals of Environmental Science* 1: 57-68.

Leon, O., Rogel, E., Espidel, J., Torres, G. 2000. "Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behaviour". *Energy and Fuels* 14(1): 6-10.

Li, Z.-F., Wang, Y.-Y., Kotlyar, L.S., Chung, K.H. 2003. "Characterization of Nano Kaolinite Clay used in Polyurethane Composite". *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 19(11): 1261-1265.

Lowe, A.C., Phillips, M.C., Riddiford, A.C. 1973. "Wetting of carbonate surfaces by oil and water". *Journal of Canadian Petroleum Technology* 12: 33-40.

Majid, A., Sparks, B.D., Ripmeester, J.A. 1993. "Characterization of Solvent-insoluble Organic Matter Associated with Minerals from Oil Sands". *Fuel Science and Technology International* 11(2): 279-292.

Makogon Y.F. 1997. *Hydrates of Hydrocarbons*. Tulsa: Pennwell Publishing Company. - 482 p.

Makogon, Y.F., Makogon, T.Y., Holditch, S.A. 1999. "Gas hydrate formation and dissociation with thermodynamic and kinetic inhibitors". *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE paper 56568, Houston, USA, October 3-6.

Manning, T.J., Bennett, T., Milton, D. 2000. "Aggregation studies of humic acid using multiangle laser light scattering". *The Science of The Total Environment* 257(2-3): 171-176.

Mansoori, G.A., George, T.F., Zhang, G.P., Assoufid, L. (Eds.). 2007. *Molecular Building Blocks for Nanotechnology: From Diamondoids to Nanoscale Materials and Applications*. New York: Springer-Verlag.

Mapolelo, M.M., Stanford, L.A., Yen, A., Debord, J., Asomaning, S., Rodgers, R.P., Marshall, A.G. 2007. "Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry of Naphthenic Acids in Sodium and Calcium Naphthenate Deposits Extracted by Modified Purification Methods". *55th American Society for Mass Spectrometry Annual Conference on Mass Spectrometry*. Indianapolis, IN, June 3-7.

Mercier, P.H.J., Kotlyar, L.S. Sparks, B.D. 2008. "Nature of organic compounds associated with Athabasca oil sands clay minerals". *Proceedings of CONRAD Clay Workshop,*Calgary, Alberta, Canada. p.1-2.

Merino-Garcia, D., Andersen, S.I. 2005. "Calorimetric Evidence about the Application of the Concept of CMC to Asphaltene Self-Association". *Journal of Dispersion Science and Technology* 26(2): 217-225.

Merino-Garcia, D., Andersen, S.I. 2007. "Application of Isothermal Titration Calorimetry in the Investigation of Asphaltene Association". In: *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G. (Eds.). New York: Springer. p. 329-352.

Monfort, J.P., Nzihou, A. 1993. "Light scattering kinetics study of cyclopropane hydrate growth". *Journal of Crystal Growth* 128: 1182-1186.

Monfort, J.P., Jussaume, L., El Hafaia, T., Canselier, J.P. 2000. "Kinetics of gas hydrate formation and tests of efficiency of kinetic inhibitors, experimental and theoretical approaches". *Annals of the New York Academy of Sciences* 912: 753-765.

Mork, M. 2002. *Formation Rate of Natural Gas Hydrate. Reactor Experiments and Models*. Dr. Ing. Thesis, Norwegian university of science and technology (NTNU), Trondheim, Norway. – 208 p.

Mullins, O.C., Sheu, E.Y., (Eds.). 1998. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. Plenum Press: New York.

Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G. (Eds.). 2007a. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. New York: Springer. - 669 p.

Mullins, O.C., Betancourt, S.S., Cribbs, M.E., Dubost, F.X., Creek, J.L., Andrews, A.B., Venkataramanan, L. 2007b. "The Colloidal Structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs". *Energy and Fuels* 21(5): 2785-2794.

Murgich, J., Abanero, J.A., Strausz, O.P. 1999. "Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand". *Energy Fuels* 13(2), 278-286.

Nalwaya, V., Tangtayakom, V., Piumsomboon, P., Fogler, S. 1999. "Studies on asphaltenes through analysis of polar fractions". *Industrial and engineering chemistry research* 38(3): 964–972.

Natarajan, V., Bishnoi, P.R., Kalogerakis, N. 1994. "Induction Phenomena in Gas Hydrate Nucleation". *Chemical Engineering Science* 49(13): 2075-2087.

Nerheim, A.R., Svartaas, T.M., Samuelsen, E.K. 1992. "Investigation of hydrate kinetics in the nucleation and early growth phase by laser light scattering". *Proceedings of the Second International Offshore and Polar Engineering Conference, v.1*, San Francisco, USA, June 14-19. p. 620-627.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A. 2004. "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films". *Science* 306(5696): 666-669.

Omole, O., Falode, O.A. 2006. "Stabilization of some Crude oil emulsions by asphaltenes and reservoir fines". *International Journal of Applied Chemistry* 2(1): 29-43.

Österberg, R., Mortensen, K. 1992. "Fractal dimension of humic acids. A small angle neutron scattering study". *European Biophysics Journal* 21(3): 163-167.

Östlund, J.-A. 2003. *Properties of Asphaltenes with emphasis on NMR self-diffusion as the investigating technique*. PhD Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden. 170 p.

Östlund, J.-A., Nyden, M., Auflem, I. H., Sjöblom, J. 2003. "Interactions between asphaltenes and naphthenic acids". *Energy & Fuels* 17(1): 113-119.

Palmer, N.E., von Wandruszka, R. 2001. "Dynamic light scattering measurements of particle size development in aqueous humic materials". *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 371(7): 951-954.

Papirer, E., Burgeois, C., Siffert, B., Balard, H. 1982. "Chemical nature and water/oil emulsifying properties of asphaltenes". *Fuel* 61(8): 732-734.

Parent, J.S., Bishnoi, P.R. 1996. “Investigations Into the Nucleation Behaviour of Natural Gas Hydrates”. *Chemical Engineering Communications* 144: 51-64.

Pearson, J. 1975. "The orbital tower: a spacecraft launcher using the Earth's rotational energy". *Acta Astronautica* 2: 785–799.

Peña-Méndez, E.M., Havel, J., Patočka, J. 2005. “Humic substances, compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine”. *Journal of Applied Biomedicine* 3: 13-24.

Pereira, J.C., López, I., Salas, R., Silva, F., Fernandez, C., Urbina, C., López, J.C. 2007. “Resins: The Molecules Responsible for the Stability/Instability Phenomena of Asphaltenes”. *Energy Fuels,* 21 (3): 1317 -1321.

Perez-Hernandez, R.; Mendoza-Anaya, D.; Mondragon-Galicia, G.; Espinosa, M.E.; Rodrguez-Lugo, V.; Lozada, M.; Arenas-Alatorre, J. 2003. “Microstructural study of asphaltene precipitated with methylene chloride and n-hexane”. *Fuel* 82(8): 977-982.

Piccolo, A. 2001. “The Supramolecular Structure of Humic Substances”. *Soil Science* 166(11): 810-832.

Pohl, H. A., Hobbs, M. E., Gross, P. M. 1941. “Electric polarization of carboxylic acids in dilute solutions of nonpolar solvents. I. The relation of electric polarization to the association of carboxylic acids in hydrocarbon solvents”. *Journal of Chemical Physics* 9: 408-414.

Pomeransky, A. A.; Belosludov, V. R; Inerbaev T. M. 2004. «Nucleation Mechanisms of Clathrate Hydrates». In: *Advances in the Study of Gas Hydrates*; Taylor, C. E.; Qwan, J., Eds. Berlin: Springer. p. 173-184.

Prinzbach, H., Weiler, A., Landenberger, P., Wahl, F., Wörth, J., Scott, L.T., Gelmont, M., Olevano, D., Issendorff, B. 2000. “Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C_{20}”. *Nature* 407(9)**:** 60-63.

Priyanto, S., Mansoori, A., Suwono, A. 2001. “Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent”. *Chemical Engineering Science* 56: 6933–6939.

Rahimi, P., Gentzis, T., Fairbridge, C. 1999. “Interaction of Clay Additives with Mesophase Formed during Thermal Treatment of Solid-Free Athabasca Bitumen Fraction”. *Energy and Fuels* 13(4): 817-825.

Rahman, A., Stillinger, F.H. 1973. "Hydrogen-Bond Patterns in Liquid Water". *Journal of the American Chemical Society* 95: 7943-7948.

Rahmani, S., McCaffrey, W., Elliott, J.A.W., Gray, M R. 2003. “Liquid-Phase Behavior during the Cracking of Asphaltenes”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(17): 4101-4108.

Rawls, R. 2002. “Diamond-Like Hydrocarbons”. *Chemical & Engineering News* 80(48):13-14.

Reid, P.M., Wilkinson, A.E., Tipping, E., Jones, M.N. 1991. “Aggregation of humic substances in aqueous media as determined by light-scattering methods”. *European Journal of Soil Science* 42(2): 259–270.

Report. 1998. *Field Removal of Fine Solids from Crude Oil/Water. Background*. Petroleum Technology Alliance Canada [http://www.ptac.org/cho/chor9803.html].

Review. 2001. *Offshore Drilling Waste Management Review*. Technical report № 2001-0007. Calgary: Canadian Association of Petroleum Producers. – 289 p.

Reynhardt, E.C., Riederer, M. 1994. ”Structures and molecular dynamics of plant waxes”. *European Biophysics Journal* 23(1): 1432-1017.

Rohlfing, E.A., Cox, D.M., Kaldor, A. 1984, “Production and characterization of supersonic carbon cluster beams”. *Journal of Chemical Physics* 81(7): 3322–3330.

Rojey, A., Jaffret, C., Cornot-Gandolphe, S., Durand, B., Jullian, S., Valais, M. 1997. *Natural Gas Production processing and Transport*. Paris: Editions Technip. – 429 p.

Rousseau, G., Zhou, H., Hurtevent, C. 2001. “Calcium Carbonate and Naphthenate Mixed Scale in Deep-Offshore Fields”. *SPE Paper 68307*, SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK.

Royer, L. 1935. “A remark on the work of H. Lassen and L. Bruck “Manufacture of thin silver mono-crystal and analysis of them with electron radiation”. *Annalen der Physik* 23(1): 16-17.

Ruoff, R.S., Malhotra, R., Huestis, D.L., Tse, D.S., Lorents, D.C. 1993. “Anomalous solubility behavior of C60”. *Nature (London)* 362(6416): 140-141.

Sanaie, N., Watkinson, A.P., Bowen, B.D., Smith, K.J. 2001. “Effect of Minerals on Coke Precursor Formation”. *Fuel* 80(8): 1111-1119.

Sarac, S. 2007. *Experimental Investigation and Modeling of Nephthenate Soap Deposition Kinetics in Petroleum Reservoirs*. Thesis for Degree of Master of Science. Norman: University of Oklahoma. – 105 p.

Saravanabhavan, G. 2007. *An Effect-Driven Fractionation Approach for the Isolation and Characterization of CYP1A inducing Components of Crude Oils*. PhD Thesis, Queen’s University, Kingston, Ontario, Canada. – 235 p.

Schembre, J.M., Kovscek, A.R. 2006. “Estimation of Dynamic Relative Permeability and Capillary Pressure Function from Countercurrent Imbibition Experiments”. *Transport in porous media* 65(1): 31-51.

Schembre, J.M., Tang, G.-Q., Kovscek, A.R. 2006. “Interrrelationship

of Temperature and Wettability on the Relative Permeability of Heavy Oil in Diatomaceous Rocks". *SPE Reservoir Stimulation and Engineering*, June 2006: 239-250.

Schulman, J.H., Leja, J. 1954. "Control Of Contact Angles At The Oil-Water-Solid Interfaces - Emulsions Stabilized By Solid Particles". *Transactions of the Faraday Society* 50: 598-605.

Shepherd, A.G., Thomson, G., Westacott, R., Neville, A., Sorbie. K.S. 2005. "A Mechanistic Study of Naphthenate Scale Formation". *SPE Paper 93407*, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA.

Sheremata, J.M., Gray, M.R., Dettman, H.D., McCaffrey, W.C. 2004. "Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes". *Energy and Fuels* 18(5): 1377-1384.

Sheu, E.Y. 1996. "Physics of asphaltene micelles and microemulsions - theory and experiment". *Journal of Physics: Condensed Matter* 8(25A):A125-A141.

Sinquin, A., Palermo, T., Peysson, Y. 2004. "Rheological and Flow Properties of Gas Hydrate Suspensions". *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. 59(1): 41-57.

Skovborg, P., Ng, H.J., Rasmussen, P., Mohn, U. 1993. "Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates". *Chemical Engineering Science* 48(3): 445-453.

Sloan E.D. Jr. 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. N.Y.: Marcel Dekker, Inc. - 641 p.

Smelik, E.A., King, H.E., Jr. 1997. "Crystal growth studies of natural gas clathrate hydrates using a pressurized optical cell". *American Mineralogist* 82(1-2): 88-98.

Smalley, R.E. 1997. "Discovering the fullerenes". *Reviews of Modern Physics* 69(3):723-730.

Smith, D.F. 2007. "*Petroleomics. Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: Crude Oil and Bitumen Analysis*". PhD Thesis, Florida State University, USA. 198 p.

Smith, D.F., Schaub,T.M., Rahimi, P., Teclemariam, A., Rodgers, R.P., Marshall, A.G. 2007. "Self-Association of Organic Acids in Petroleum and Canadian Bitumen Characterized by Low- and High-Resolution Mass Spectrometry". *Energy and Fuels* 21(3): 1309 -1316.

Sparks, B.D., Kotlyar, L.S., O'Carroll, J.B., Chung, K.H. 2003. "Athabasca oil sands: effect of organic coated solids on bitumen recovery and quality". *Journal of Petroleum Science and Engineering* 39(3-4): 417-430.

Spildo, K., Høiland, H., Olsen, M.K. 2000. "Adsorption of benzoic and 4-heptylbenzoic acid on different silica substrates from organic and aqueous solution". *Journal of Colloid and Interface Science* 221: 124-132.

Stenson, A.C., Landing, W.M., Marshall, A.G., Cooper, W.T. 2002. “Ionization and Fragmentation of Humic Substances in Electrospray Ionization Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry”. *Analytical Chemistry* 74(17): 4397-4409.

Stevenson, F.J. 1982. *Humus chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc. - 443 p.

Stevenson, F.J. 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York: John Wiley and Sons. - 496 p.

Stillinger, F.H. 1980. "Water Revisited". *Science* 209: 451-457.

Stillinger, F.H., Rahman, A. 1974. "Improved Simulation of Liquid Water by Molecular Dynamics". *Journal of Chemical Physics* 60: 1545-1557.

Strausz, O.P., Mojelsky, T.W., Lown, E.M. Kowalewski, I., Behar, F. 1999. “Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes**”.** *Energy and Fuels* 13(2): 228-247.

Strausz, O.P., Peng, P., Murgich, J. 2002. “About the colloidal nature of asphaltenes and the mw of covalent monomeric units”. *Energy and Fuels* 16(4): 809–822.

Strausz, O.P., Safarik, I., Lown, E.M., Morales-Izquierdo, A. 2008. “A Critique of Asphaltene Fluorescence Decay and Depolarization-Based Claims about Molecular Weight and Molecular Architecture”. *Energy and Fuels* 22(2): 1156–1166.

Sullivan, A.P., Kilpatrick, P.K. 2002. “The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41(14): 3389-3404.

Sutton, R, Sposito, G. 2005. “Molecular structure in soil humic substances: The new view”. *Environmental Science and Technology* 39: 9009-9015.

Swift, R.S. 1989. “Molecular weight, size, shape and charge characteristics of humic substances: some basic considerations”. In: *Humic substances II. In search of structure.* Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R., Swift, R. (Eds.), New York: John Wiley & Sons. p. 450-464.

Swift, R.S. 1999. “Macromolecular properties of soil humic substances: Fact, fiction, and opinion”. *Soil Scence* 164: 790-802.

Takeda, K., Yamashita, H., Akiyama, M. 1987. ”Dimerization of some carboxylic acids in organic phases”. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 5: 29-53.

Thanh, N.X., Hsieh, M., Philp, R. P. 1999. “Waxes and asphaltenes in crude oils”. *Organic Geochemistry* 30(2-3): 119-132.

Thomas, M.M., Clouse, J.A., Longo, J.M. 1993. “Adsorption of organic compounds on carbonate minerals. 1. Model compounds and their influence on mineral wettability”. *Chemical Geology* 109: 201-213.

Tu, Y., O'Carroll, J.B., Kotlyar, L.S., Sparks, B.D., Ng, S., Chung, K.H., Cuddy, G. 2005. "Recovery of Bitumen from Oil Sands: Gelation of Ultra-fine Clay in the Primary Separation Vessel". *Fuel* 84(6): 653-660.

Turner, D.J., Boxall, J., Yang, S., Kleehammer, D.M., Koh, C.A., Miller, K.T., Sloan, E.D. 2005. "Development of a Hydrate Kinetic Model and its Incorporation into the OLGA2000® Transient Multiphase Flow Simulator". *Proceedings of 5th International Conference on Gas Hydrates*. Paper No: 4018, pp.1231-1240, Trondheim, Norway.

US Patent № 7173160. 2007. *Processes for Concentrating Higher Diamondoids*. Inventors: T. Maesen, R. M. Carlson, J. E. Dahl, S. Liu, H. K. C. Timken, W. R. Qureshi; Chevron U.S.A. Inc.

US Patent № 6844477. 2005. *Processes for the Purification of Higher Diamondoids and Compositions*. Inventors: J. E. Dahl, R. M. Carlson; Chevron U.S.A. Inc.

U.S. Patent № 6656366. 2003. *Method for reducing solids buildup in hydrocarbon streams produced from wells*. Inventors: Amin, R.M., Fung, G.S., Kalpakci, B., Fleyfel, F., O'Sullivan, J.F. Halliburton Energy Services, Inc.

US Patent № 5300203. 1994. *Process for making fullerenes by the laser evaporation of carbon*. Inventor: Richard E. Smalley; William Marsh Rice University.

Varadaraj, R., Brons, C. 2007. "Molecular Origins of Heavy Oil Interfacial Activity Part 1: Fundamental Interfacial Properties of Asphaltenes Derived from Heavy Crude Oils and Their Correlation To Chemical Composition". *Energy & Fuels* 21: 195-198.

Vasquez, D., Mansoori, G.A. 2000. "Identification and Measurement of Petroleum Precipitates". *Journal of Petroleum Science and Engineering* 26(1-4): 49-56.

Velasco-Santos, C., Martínez-Hernández, A.L., Consultchi, A., Rodríguez, R., Castaño, V.M. 2003. "Naturally produced carbon nanotubes". *Chemical Physics Letters* 373(3-4):272-276.

Vindstad, J.E., Bye, A.S., Grande, K.V., Hustad, B.M., Hustvedt, E., Nergard B. 2003. "Fighting Naphthenate Deposition at the Heidrun Field". *SPE Paper 80375*, presented at the SPE 5th International Symposium on Oil Field Scale, Aberdin, UK.

Visintin, R.F.G., Lapasin, R., Vignati, E., D'Antona, P., Lockhart, T.P. 2005. "Rheological Behavior and Structural Interpretation of Waxy Crude Oil Gels". *Langmuir* 21(14): 6240-6249.

Wakisaka, A., Abdoult-Carime, N., Kiozumi, Y. 1998. "Non-ideality of binary mixtures. Water - methanol and water - acetonenitrile from the viewpoint of clustering structure". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94(3): 369-374.

Warren, K.W. 1995. “Reduction of Corrosion through Improvements in Desalting”. Presented to *Benelux Refinery Symposium*, Lanaken, Belgium. – 11 p.

Warren, K.W., Armstrong, J. 2001. “Desalting Heavy Crude Oils – The Venezuelan Experience”. *NATCO Group Report*, December 2001.

Weers, J.J., Bieber, S. 2005. “Calcium removal from high TAN crudes”. *Petroleum Technology Quarterly* Q3: 1-4.

Woods, J., Kung, J., Kingston, D., Kotlyar, L., Sparks B., McCracken T. 2008. “Canadian Crudes: A Comparative Study of SARA Fractions from a Modified HPLC Separation Technique”. *Oil & Gas Science and Technology* 63(1): 151-163.

Yan, N.X., Masliyah, J.H. 1995a. “Characterization and Demulsification of Solids-Stabilized Oil-in-Water Emulsions. 1. Partitioning of Clay Particles and Preparation of Emulsions”. *Colloids and Surfaces A* 96(3): 229-242.

Yan, N.X., Masliyah, J.H. 1995b. “Characterization and Demulsification of Solids-Stabilized Oil-in-Water Emulsions. 2. Demulsification by the Addition of Fresh Oil”. *Colloids and Surfaces A* 96(3): 243-252.

Yang, X., Kilpatrick, P. 2005. “Asphaltenes and Waxes Do Not Interact Synergistically and Co-precipitate in Solid Organic Deposits”. *Energy and Fuels* 19(4): 1360 -1375.

Yang, C., Wang, Z.D., Hollebone, B.P., Peng, X., Fingas, M., Landriault, M. 2006. “GC/MS Quantitation of Diamondoid Compounds in Crude Oils and Petroleum Products”. *Environmental Forensics* 7(4):377–390.

Yarranton, H.W., Fox, W.A., Svrcek, W.Y. 2007a. “The Effect of Resins on Asphaltene Self-Association and Solubility”. *Proceedings of the 57th Canadian Chemical Engineering Conference*, Edmonton, Alberta, Canada.

Yarranton, H.W., Fox, W.A., Svrcek, W.Y. 2007b. “Do Asphaltenes and Resins Self-Associate Together?”. *Proceedings of the 8th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling*, Pau, France.

Yokota, T., Striven, F., Montgomery, D.S., Strausz, O.P. 1986. “Absorption and emission spectra of Athabasca asphaltene in the visible and near ultraviolet region”. *Fuel* 65(8): 1142–1149.

Yu, M.-F.; Files, B.S.; Arepalli, S.; Ruoff, R.S. 2000. “Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties”. *Physical Review Letters* 84: 5552-5555.

Zai-Feng, L., Kung, J., Yun, T., Kotlyar, L.S., Chung, K.H. 2004. “Characterization of Ultra Fine Solids (BS) in Athabaska Bitumen”. *Chinese Journal of Structural Chemistry* 23(7): 651-654.

Zaki, N.N., Poindexter, M.K., Kilpatrick, P.K. 2002. “Factors Contributing to Petroleum Foaming. 2. Synthetic Crude Oil Systems”. *Energy and Fuels* 16(3): 711-717.

Zaki, N., Schorling, P.-C., Rahimian, I. 2000. “Effect of asphaltene and resins on the stability of water-in-waxy oil emulsions”. *Petroleum science and technology* 18(7-8): 945 – 963.

Zhang, Y., Takanohashi, T., Sato, S., Kondo, T., Saito, I., Tanaka, R. 2003. “Dissolution and dilution of asphaltenes in organic solvents”. *Energy and Fuels* 17(1): 101–106.

Zhao, B., Shaw, J.M. 2007. “Composition and Size Distribution of Coherent Nanostructures in Athabasca Bitumen and Maya Crude Oil”. *Energy and Fuels* 21(5): 2795-2804.

Zhao, Q., Pang, X.F., Liu, L.W., Deng, B. 2007. “The Biological Effect of Iron Oxide and its Hydrate Nanoparticles”. *Solid State Phenomena* 121-123: 735-738.

Zhao, S., Kotlyar, L.S., Woods, J.R., Sparks, B.D., Hardacre, K., Chung, K.H. 2001. “Molecular transformation of Athabasca bitumen end-cuts during coking and hydrocracking”. *Fuel* 80(8): 1155-1163.

Zhu, Z., Su, D., Weinberg, G., Schlögl, R. 2004. “Supermolecular Self-Assembly of Graphene Sheets: Formation of Tube-in-Tube Nanostructures”. *Nano Letters* 4(11): 2255 -2259.

Учебное пособие

ЕВДОКИМОВ Игорь Николаевич
ЛОСЕВ Александр Павлович

Комплект учебных пособий
по программе магистерской подготовки
«НЕФТЕГАЗОВЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ»
ЧАСТЬ 5

Природные нанообъекты в нефтегазовых средах

Издаётся в авторской редакции
Компьютерная верстка *А.П. Лосев*

Подписано в печать 17.04.2008. Формат 60×90 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Century Schoolbook. Усл. п. л. 6,5. Тираж 50 экз. Заказ № ____ .

Отдел оперативной полиграфии
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
119991, Москва, Ленинский проспект, 65