

СТРУКТУРА СОВМЕСТНЫХ АГРЕГАТОВ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НЕФТИ И МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

В.И. Лесин¹, Ю.А. Кокшаров^{2,3}, Г.Б. Хомутов^{2,3}

¹ Институт проблем нефти и газа РАН, ² Физический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова, ³ Институт общей и неорганической химии РАН
e-mail: lesin victor@yandex.ru

ВВЕДЕНИЕ

Обработка нефти и нефтепродуктов магнитным полем используется как один из технологических приемов, позволяющих, например, снижать скорость роста отложений парафинов, ускорять сепарацию нефти и воды, снижать вязкость нефти и т.д.

В работах [1–7] описаны физико-химические механизмы действия магнитного поля на ряд процессов нефтегазового производства. В основе этих механизмов лежит предположение о присутствии в обрабатываемых растворах примесей коллоидных ферромагнитных частиц железа, которые существуют в виде агрегатов, в том числе с участием имеющих в растворе других коллоидных частиц. При взаимодействии с магнитным полем ферромагнитных частиц происходит разрушение агрегатов, что в дальнейшем и проявляется в виде изменений в ходе физико-химических процессов.

В работе [5] в результате исследования зависимости вязкости неньютоновской жидкости (бурового раствора) от скорости сдвига было выдвинуто предположение о том, что совместные агрегаты коллоидных ферромагнитных частиц с частицами коллоидных растворов нефти, буровых растворов и иных коллоидных растворов представляют собой фрактальные агрегаты, т.е. имеют цепочечную разветвленную структуру, масса которой m зависит от радиуса инерции (корреляции) R фрактального агрегата как $m \sim R^d$, где $d \leq 3$ (см., например, [8]). На основании предположения о фрактальном строении агрегатов коллоидных частиц [5] была предложена аналитическая формула, описывающая зависимость вязкости η от радиуса агрегата i , как следствие, от скорости сдвига $G=dV/dx$:

$$\eta = \eta_0 (1 + K (G_0 / G)^p),$$

где η_0 - вязкость вмещающего раствора; K , G_0 и p – постоянные величины, отражающие концентрацию и свойства фрактального агрегата.

На рис. 1 приведен пример обработки экспериментальных данных по зависимости вязкости нефти от скорости сдвига. Из рисунка видно, что в координатах $\ln((\eta / \eta_0 - 1))$,

$\ln G$ зависимость представляет с высокой точностью ломаную линию, что соответствует увеличению фрактальной размерности агрегата при уменьшении его радиуса.

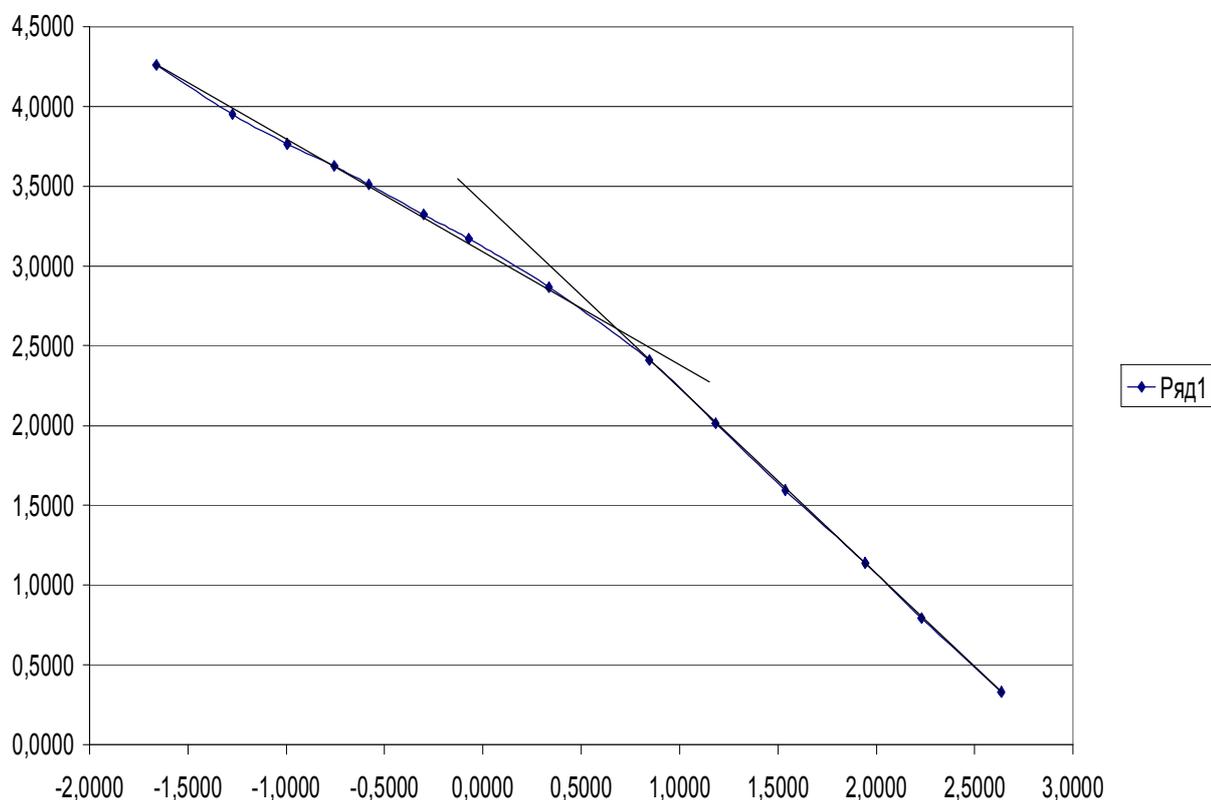


Рис.1. Зависимость $\ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right)$ от $n \ln G$ для нефти.
Температура образца 15 °C

Из работы [5] с учетом, что установление равновесия в системе фрактальных агрегатов может происходить через стадию колебаний радиуса [8], следовало, что величина вязкости при ее релаксации к новому значению может испытывать колебания во времени.

Эта модель вязкости также предсказывает снижение вязкости после магнитной обработки раствора за счет разрушения (уменьшения радиуса) агрегатов, содержащих в своем составе ферромагнитные частицы [5].

Колебательный характер релаксации и снижение вязкости после магнитной обработки нефти были экспериментально обнаружены в работе [6]. На рис. 2 приведен взятый из работы [6] пример регистрации значений вязкости для нефти после перехода жидкости из состояния покоя в состояние движения со скоростью сдвига $G=4,65 \text{ c}^{-1}$. Из

рис. 2 также видно, что вязкость образца после магнитной обработки ниже во всем диапазоне времени измерений.

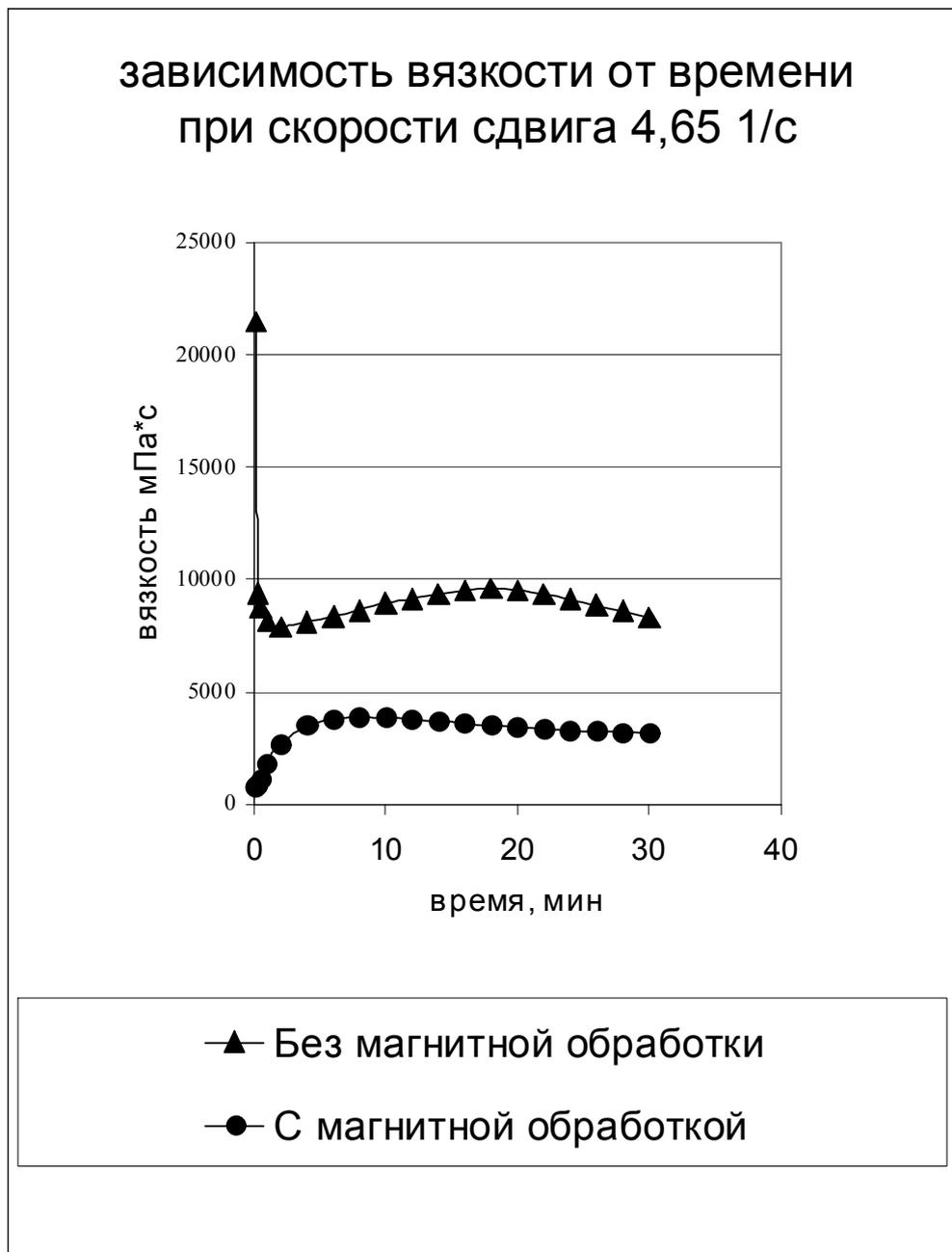


Рис. 2. Зависимость вязкости нефти (мПа*с) от времени (мин);
верхняя кривая — образец, не прошедший магнитную обработку;
нижняя кривая — образец после магнитной обработки;
температура образца нефти 15 °С

В данной работе исследован состав отложений парафина, взятых со стенки добывающей скважины с целью исследовать состав и структуру коллоидных частиц нефти и минеральных частиц, которые могут входить в состав отложений парафина.

Отметим, что магнитные наночастицы оксидов железа, наряду с выраженными магнитными свойствами, характеризуются химической стабильностью и довольно широко распространены в живой и неживой природе [9, 10]. Согласно исследованиям [11], в нефти было обнаружено присутствие соединений железа (методом порошковой рентгеновской дифрактометрии), однако никаких данных о размерах частиц железа и их взаимодействии с коллоидными частицами нефти в этой работе приведено не было.

Для анализа состава отложений парафина, взятых со стенки нефтедобывающей скважины, использовались методы просвечивающей электронной микроскопии совместно с методом порошковой микродифрактометрии, методом характеристических спектров потерь неупругого рассеяния электронов, методом электронного магнитного резонанса (ЭМР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования образца парафина методом ЭМР проводились при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона (частота ≈ 9.1 ГГц) Varian E-4. Внешнее магнитное поле изменялось в диапазоне $0\div 6$ кГс. Эффективный g-фактор определялся по формуле $g_{\text{eff}} = g_e V_e / V_{\text{res}}$, где V_{res} – резонансное магнитное поле (средняя точка по полю между максимумом и минимумом кривой производной поглощения), $g_e = 2.0023$; V_e – резонансное магнитное поле, соответствующее g_e . Ширина линии ΔB определялась как расстояние между максимумом и минимумом кривой производной поглощения в единицах магнитного поля. Образец парафина массой 2–3 мг помещался на дно кварцевой ампулы, которая, в свою очередь, помещалась в резонатор спектрометра. После цикла измерений ампула извлекалась из резонатора, парафин в ампуле, подогреваемый до температуры 80 °С, плавился; после остывания ампула с парафином вновь помещалась в резонатор и проводились повторные измерения.

Измерения методом просвечивающей электронной микроскопии осуществлялись с помощью микроскопа LEO 912 AB IOMEGA (Carl Zeiss). Подготовка образцов для них включала нанесение суспензии частиц парафиновых отложений на стандартную медную

сетку, покрытую слоем полимера (формвар) и аморфного углерода, и последующее высушивание образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены характерные спектры ЭМР образца парафина до и после плавления. Спектр содержит одиночную интенсивную резонансную линию с параметрами: $g_{\text{eff}} = 2.25$ и $\Delta H \approx 320$ Гс. Такой сигнал ЭМР типичен для суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа [12]. Эффективный g – фактор заметно больше значения 2.00, характерного для парамагнитного трехвалентного железа, и указывает на ферромагнитный характер магнетизма и значительную намагниченность наночастиц, присутствующих в образце.

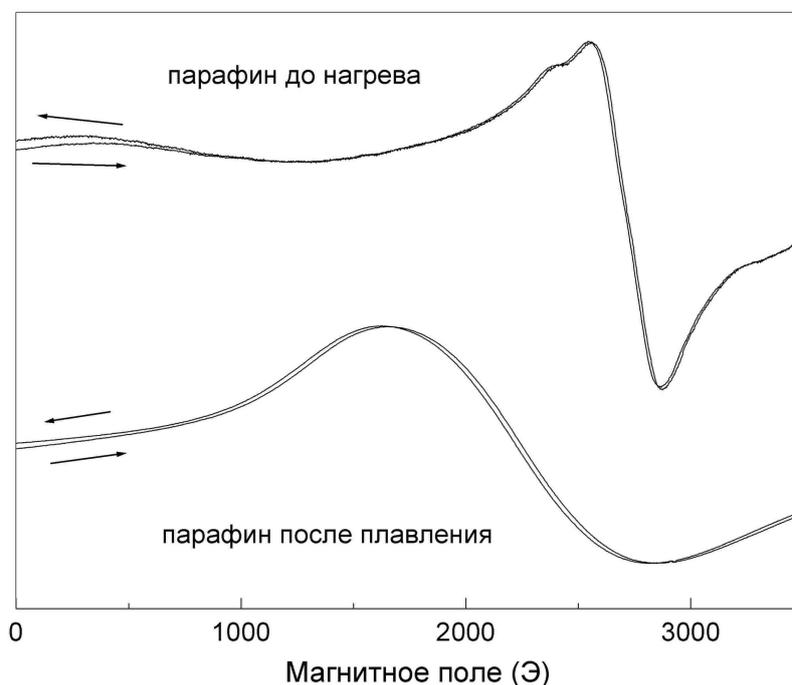


Рис. 3. Спектры электронного магнитного резонанса образца парафина до и после плавления. Гистерезис микроволнового поглощения в малых магнитных полях образца парафина до и после плавления. Стрелки указывают направление изменения магнитного поля

После плавления образца ширина сигнала ЭМР увеличивается более чем в три раза, эффективный g -фактор также сильно возрастает. Уширение линии может быть обусловлено увеличением размеров агрегатов магнитных наночастиц в результате их

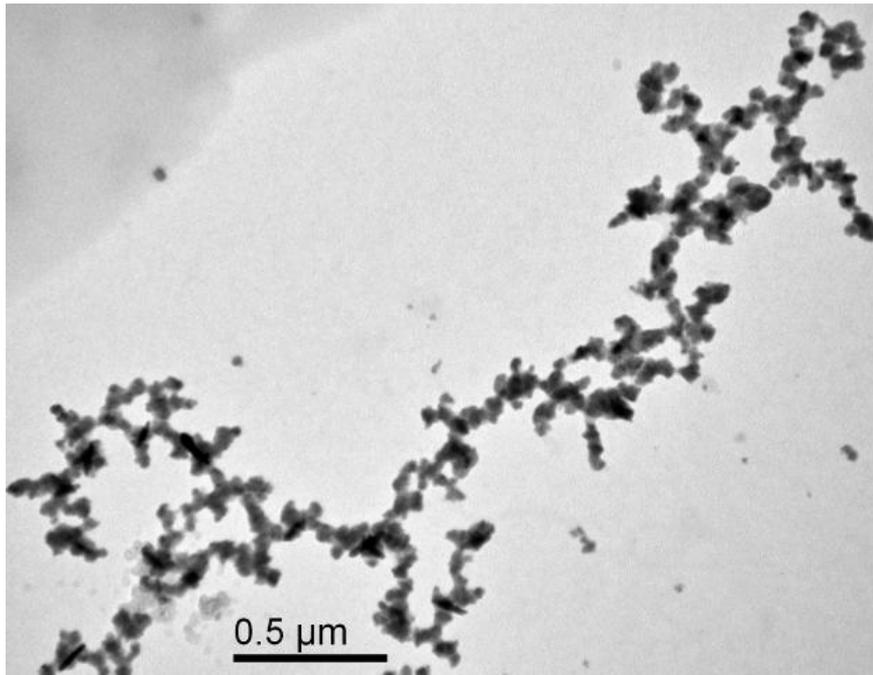
агломерации в расплавленном парафине и, как следствие, ослаблением суперпарамагнитных флуктуаций их магнитных моментов. Смещение линии ЭМР в область низких полей также указывает на большой эффективный размер агрегатов магнитных частиц после плавления образца, которое сопровождается увеличением проекции среднего магнитного момента частицы (или группы частиц) на направление внешнего магнитного поля.

Следует отметить, что как до плавления, так и после плавления парафина сигнал ЭМР демонстрирует гистерезис в малых магнитных полях (рис. 3). Это свидетельствует о заметной остаточной намагниченности магнитной фракции образцов парафина [13].

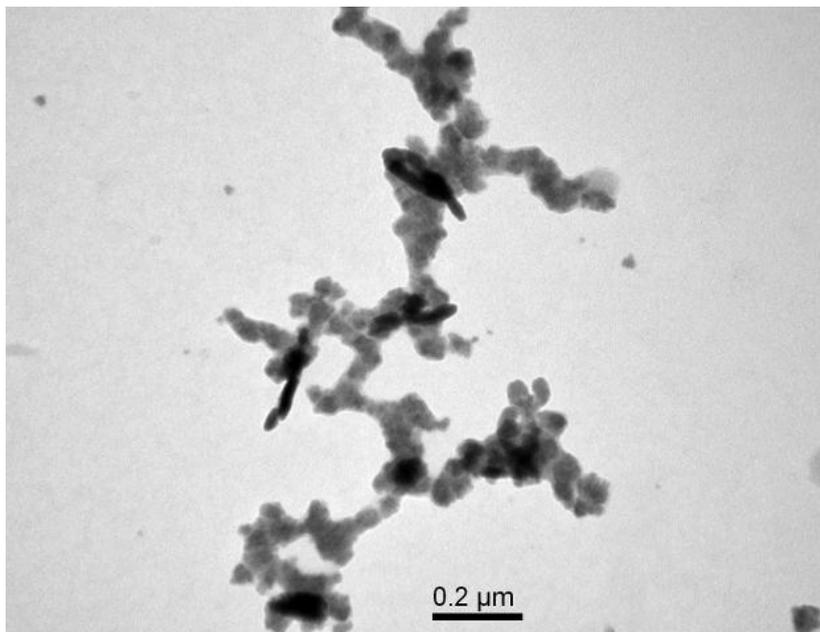
Таким образом, параметры сигнала ЭМР, а также их значительное изменение после плавления образца парафина указывают на наличие магнитных наночастиц в парафине. Остаточная намагниченность обусловлена ферромагнетизмом материала наночастиц и свидетельствует о том, что часть магнитных моментов частиц находится в заблокированном состоянии [13].

На рис. 4 (а, б, в) показаны полученные на электронном микроскопе изображения агрегата и фрагментов других агрегатов, типичные для этого образца при различных степенях увеличения. Как видно из рис. 4, агрегат состоит из наночастиц оксида железа (темные короткие стержни длиной 50–100 нм и диаметром около 10 нм) и частиц нефти (округлые полупрозрачные частицы диаметром порядка 30–50 нм). Вид коллоидных частиц нефти (см. рис. 3 в) полностью соответствует мицеллярной модели, предложенной ранее в [14]. Более темный центр мицеллы образован молекулами асфальтена и смол, содержащими более тяжелые, чем углерод и водород, атомы ванадия, никеля, серы, кислорода, азота. Более светлый ореол, окружающий центр мицеллы, образован молекулами алифатических углеводородов, обладающих более низкими коэффициентами поглощения электронов, чем смолы и асфальтены. Частицы оксида железа служат центрами роста цепочечных агрегатов коллоидных частиц нефти.

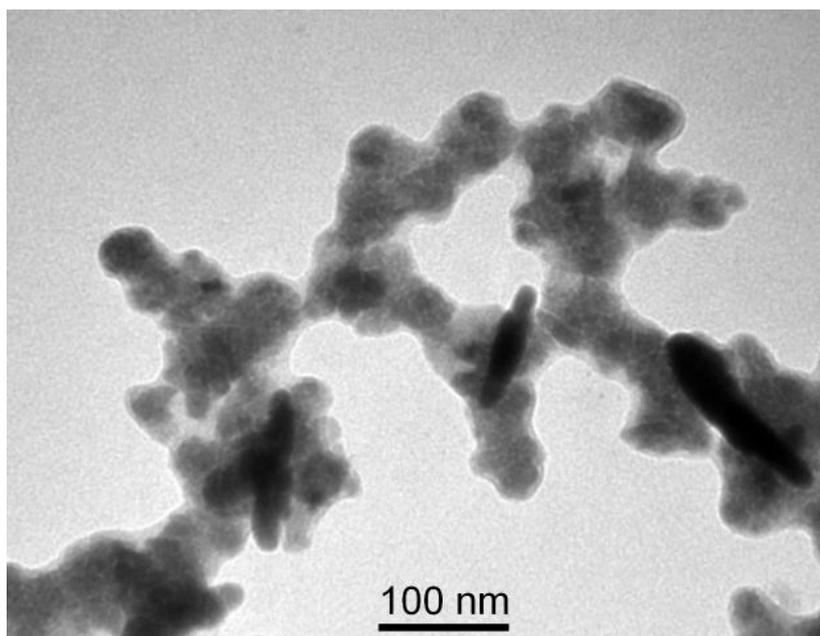
Агрегат коллоидных частиц нефти и железа (как видно из рис. 2 а) имеет линейные размеры до 2,5–3 мкм и содержит характерные для фрактальных агрегатов цепочечные ветвящиеся и пересекающиеся структуры, образованные коллоидными частицами нефти с распределенными в них коллоидными супермагнитными частицами. С учетом данных, полученных при исследовании вязкости, можно утверждать, что агрегаты коллоидных частиц нефти и оксида железа представляют собой агрегаты фрактальной структуры.



a



b



в

Рис. 4 (а, б, в). Изображения участков образца парафина, полученные методом электронной просвечивающей микроскопии

Спектр дифракции электронов от локальной области образца с наночастицами содержал дифракционные кольца, положение которых соответствует кристаллографическим параметрам гранцентрированной кубической кристаллической структуры магнитного оксида железа (магнетита Fe_3O_4 или маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), характеризующимся близкими размерами элементарной ячейки, 0.8396 нм и 0.83474 нм соответственно (см. табл. 1).

Следует отметить, что кристаллические фазы магнетита и маггемита имеют практически одинаковую кубическую кристаллическую структуру, соответствующую ферритам типа инвертированной шпинели, что затрудняет определение фазового состояния наночастиц магнитных оксидов железа по данным электронной дифракции. Форма оксида железа в виде анизотропных стержнеобразных наночастиц позволяет предположить, что они имеют структуру наночастиц маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако не исключено, что наночастицы могут представлять смешанную фазу магнетита и маггемита.

Данные о межплоскостных расстояниях кубической фазы магнетита Fe_3O_4 в табл. 1 взяты из [15].

Исходя из приведенных выше дополнительных данных можно утверждать, что образец отложений парафина содержит магнитные наночастицы оксида железа с кристаллической структурой маггемита и/или магнетита.

Таблица 1

Структурные характеристики кристаллической фазы объемного магнетита и наночастиц, обнаруженных в образце парафина

d/нм, межплоскостные расстояния (эксперимент)	d/nm, стандартные межплоскостные расстояния кубической фазы магнетита Fe ₃ O ₄ и маггемита γ-Fe ₂ O ₃	h k l, индексы дифракционных плоскостей
–	4.86/4.8093	111
2.96	2.972.9451	220
2.53	2.53/2.5116	311
2.10	2.10/2.0825	400
1.71	1.71/1.7004	422
1.61	1.62/1.6031	511
1.48	1.48/1.4725	440
1.32	1.33/1.3171	620
1.28	1.29/1.2703	533
1.21	1.21/1.2023	444

ВЫВОДЫ

Таким образом, в данной работе путем применения прямых методов исследования структуры и физико-химических свойств образца парафиновых отложений нефти показано, что магнитные наночастицы оксида железа могут являться составной частью как нефти, так и агрегатов коллоидных частиц нефти. Определены размеры, магнитные свойства, форма и кристаллографические параметры этих суперпарамагнитных наночастиц. Выявлены характерные размеры мицеллярных коллоидных частиц нефти. Оценены размеры совместных агрегатов коллоидных наночастиц железа и нефти. Показано, что агрегаты наночастиц не являются компактными и имеют фрактальную структуру.

Полученные результаты дают физическую основу для разработки механизмов действия электромагнитных полей на нефть и подтверждают модель магнитной обработки жидкости, основанную на взаимодействии примесей ферромагнитных частиц с внешним магнитным полем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лесин В.И., Дюнин А.Г., Хавкин А.Я. Изменение физико-химических свойств водных растворов под влиянием электромагнитного поля // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 7. С. 1561-1562.
2. Лесин В.И. Физико-химический механизм предотвращения парафиноотложений с помощью постоянных магнитных полей // Нефтепромысловое дело. 2001. №5. С. 21-23.
3. Лесин В.И. Область наиболее эффективного применения магнитных депарафинизаторов при защите от отложений насосно-компрессорных труб добывающих скважин // Бурение и нефть. 2003. № 1. С. 24-27.
4. Лесин В.И. Физико-химическая модель изменения нефтewытесняющих свойств воды после ее магнитной обработки // Нефтепромысловое дело. 2001. №3. С.15-17.
5. Лесин В.И., Лесин С.В. О физической природе степенной зависимости вязкости буровых суспензий от скорости сдвига // Нефтепромысловое дело. 2004. №1. С. 37-39.
6. Лесин В.И. Особенности релаксации вязкости неньютоновской нефти после воздействия градиентами скорости и магнитными полями // Нефтепромысловое дело. 2008. №1. С. 43-46.
7. Лесин В.И. Физико-химические основы нетеплового воздействия электромагнитных и акустических полей на нефть для предотвращения отложений парафина // Нефт. хоз-во. 2004. №1. С. 68-70.
8. Долгоносков Б.М. Параметры равновесного спектра частиц в коагулирующей системе с распадом агрегатов // Коллоид. журн. 2001. Т. 63, №1. С. 39-42.
9. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74, №6. С. 539-574.

10. Nanomaterials for application in medicine and biology. Dordrecht: Springer-Verlag, 2008. 188 p.
11. Галеев Р.Г., Дияшев Р.Н., Потапов С.С. Исследование минерального состава и причин отложений солей в нефтепромысловом оборудовании // Нефт. хоз-во. 2000. № 5. С. 41-45.
12. Koksharov Yu.A., Gubin S.P., Kosobudsky I.D., Beltran M., Khodorkovsky Y., Tishin A.M. Low-temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Fe-based nanoparticles // J. Appl. Phys. 2000. V. 88, N 1. P. 587-592.
13. Кокшаров Ю.А., Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н., Шерле А.И. Гистерезис микроволнового поглощения в поликристаллах ферромагнетиков // Журн. физ. химии. 1999. Т.73, № 10. С. 1862-1866.
14. Pfeiffer J.Ph., Saal R.N.J. Asphaltic bitumen as colloid system // J. Phys. Chem. 1940. V. 44. P. 139-149.
15. Berry L.G., Thompson R.M. X-ray diffraction data for minerals. N.Y.: Waverly Press, 1962. 194 p.