

Д. М. Бикмеев (к.х.н., доц., эксп.)^{1,2}, Д. И. Дубровский (к.х.н., вед. спец.)², А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)¹, А. Х. Бикмеева (к.х.н., доц.)¹, П. А. Ямова (студ.)¹, А. С. Кувшинов (студ.)¹

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИМПЕДАНСНОГО ОТКЛИКА РАСТВОРОВ АСФАЛЬТЕНОВ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: fohtf@mail.ru

² ООО «РН-БашНИПНефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»)

450006, г. Уфа, ул. Ленина, 86/1; e-mail: bikmееv@gmail.com

D. M. Bikmееv^{1,2}, D. I. Dubrovskiy², A. D. Badikova¹,
A. Kh. Bikmееva¹, P. A. Yamova¹, A. S. Kuvshinov¹

PHYSICOCHEMICAL MODELING OF THE IMPEDANCE RESPONSE OF ASPHALTENE SOLUTIONS

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: fohtf@mail.ru

² RN-BashNIPNef LLC (Company of Rosneft Group)

86/1, Lenina Str., 450006, Ufa, Russia; e-mail: bikmееv@gmail.com

Исследованы растворы асфальтенов в толуоле методом импедансной спектроскопии. Спектры регистрировались в диапазоне частот от 100 до 50000 Гц для концентраций асфальтенов от 0 до 10 % мас. Аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась с использованием эквивалентной схемы $R_0 + (R_1 \parallel CPE_1)$. Показано, что параметры модели демонстрируют зависимость от концентрации асфальтенов: R_0 убывает при увеличении содержания асфальтенов до 8 %, а затем возрастает, что может быть связано с переходом к агрегации. На основе параметра R_0 построена градуировочная зависимость для прогнозирования концентраций неизвестных растворов асфальтенов в толуоле со среднеквадратичной ошибкой 0.86% мас. Представленный подход может быть использован для экспресс-оценки содержания асфальтенов и диагностики состояний нефтяных систем.

Ключевые слова: агрегация; асфальтены; градуировка; диэлектрические свойства; импедансная спектроскопия; модель CPE ; модельные растворы; нефтяные дисперсии; диаграмма Найквиста; эквивалентная схема.

Исследование асфальтенов является одним из наиболее актуальных направлений в нефтяной отрасли, что связано с их способностью образовывать осадки и стабилизировать нефтяные эмульсии, вызывая сложности при добыче, транспорти-

The work presents a study of asphaltene solutions in toluene using impedance spectroscopy. The spectra were recorded in the frequency range from 100 to 50000 Hz for asphaltene concentrations ranging from 0 to 10 % wt. Approximation of the experimental data was carried out using the equivalent circuit $R_0 + (R_1 \parallel CPE_1)$. It was shown that the model parameters depend on asphaltene concentration: R_0 decreases with increasing asphaltene content up to 8% wt, and then increases, which may be related to the onset of aggregation. A calibration curve based on the R_0 parameter was constructed to predict the concentrations of unknown asphaltene solutions in toluene, yielding a root mean square error of 0.86% wt. The proposed approach can be used for rapid estimation of asphaltene content and diagnostics of the state of petroleum systems.

Key words: aggregation; asphaltenes; calibration; CPE model; dielectric properties; equivalent circuit; impedance spectroscopy; model solutions; Nyquist plots; petroleum dispersions.

ровке и переработке нефти¹. Асфальтены представляют собой наиболее полярную и высокомолекулярную фракцию нефти, состоящую преимущественно из полиароматических структур с гетероатомами (N, S, O) и металлами (Ni, V). Их склонность к агрегации и флокуляции ведет к зна-

Дата поступления 13.06.25

чительным технологическим и экономическим потерям. В этой связи важной задачей является разработка быстрых и надежных методов мониторинга состояния асфальтенов в нефтяных системах.

Одним из наиболее перспективных методов исследований асфальтенов в нефтях и модельных растворах является импедансная спектроскопия (ИС). Этот метод позволяет оперативно исследовать механизмы агрегации, определять критические концентрации наноагрегатов, а также оценивать размер и стабильность агрегатов асфальтенов.

В отличие от классических методов анализа (например, гравиметрическое определение содержания асфальтенов, спектрофотометрия, микроскопия), ИС отличается высокой чувствительностью к межмолекулярным взаимодействиям и способностью к выявлению структурных переходов в нефтяных системах^{2,3}.

В ряде исследований было показано, что с помощью импедансометрии можно успешно определять влияние растворителя (например, толуол, *n*-гептан) и добавок (алкилфенолы) на стабильность и размеры агрегатов асфальтенов^{3,4}. Также метод позволяет четко различать состояние асфальтенов в чистых растворах и водонефтяных эмульсиях, выявляя значительные изменения импедансного отклика в присутствии воды и межфазных поверхностей⁵.

Метод импедансной спектроскопии не требует сложной подготовки образцов, отличается высокой чувствительностью, быстротой измерений и возможностью проведения анализа в широком частотном диапазоне (от 0.01 Гц до нескольких МГц). Это позволяет изучать как проводимость при постоянном токе (для оценки механизма переноса заряда), так и высокочастотные характеристики, связанные с релаксацией дипольных моментов и адсорбцией частиц на поверхности электродов^{6,7}.

Однако важным нюансом применения метода ИС является необходимость учета геометрических и конструктивных особенностей измерительных ячеек и электродов, а также внимательного выбора экспериментальных условий (например, амплитуды сигнала и частотного диапазона). Именно это позволяет получить качественные и воспроизводимые результаты, а также корректно интерпретировать данные с использованием эквивалентных схем^{8,9}.

Таким образом, электрохимическая импедансная спектроскопия является мощным и удобным инструментом для комплексного анализа состояния асфальтенов в нефтяных системах. Возможности метода делают его актуальным и востребованным в исследованиях, направленных на решение проблем, связанных с агрегацией асфальтенов, и оптимизацию технологических про-

цессов нефтедобычи и переработки. Более того, построение эквивалентных схем может позволить выделить характеристические параметры, которые могут позволить строить градуировочные зависимости для оценки содержания асфальтенов в неизвестных образцах.

В данной работе были проведены исследования толуольных растворов асфальтенов, предварительно выделенных из нефтей месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Построены эквивалентные модели для каждой концентрации, на основе полученных параметров построены градуировочные кривые.

Экспериментальная часть

Осаждение асфальтенов из нефти проводили добавлением 40-кратного избытка *n*-гексана к навеске нефти (по массе), с последующим выдерживанием в течение 12 ч в темном месте при комнатной температуре в закрытой конической колбе. Осадок (выпавшие асфальтены) фильтровали через фильтр «Синяя лента», затем помещали в картонный патрон и экстрагировали *n*-гексаном при температуре 80–100 °С соосажденные смолы, масла и парафины (мальтены) до получения бесцветного раствора (не оставляющего пятен на фильтровальной бумаге). Затем патрон с осадком просушивали, загружали в аппарат Сокслета и экстрагировали дихлорметаном при 40–50 °С до обесцвечивания раствора. Растворитель упаривали простой перегонкой, асфальтены сушили и определяли выход.

Исследовали растворы асфальтенов в толуоле с концентрациями 2, 4, 6, 8 и 10 % мас. Растворы готовили путем растворения навески выделенных асфальтенов в заданной массе толуола.

В качестве тестовых образцов использовали раствор асфальтенов в толуоле с концентрацией 5.5% мас., а также реальные образцы нефтей месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (с содержанием асфальтенов 11.9, 6.0 и 3.4 % мас.).

В работе использовали двухэлектродную электрохимическую ячейку со стальными электродами, каждый площадью около 1.5 см². Расстояние между электродами – 2 мм.

Спектры импеданса регистрировали на потенциостате Р-40Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М в диапазоне частот переменного тока от 100 Гц до 50 КГц с амплитудой 400 мВ при нулевом потенциале при температуре 20 °С.

Для каждой концентрации было проведено по 5 параллельных измерений.

Для аппроксимации экспериментальных данных использовалась эквивалентная схема $R_0 + (R_1 \parallel CPE_1)$ как одна из наиболее универсальных и физически обоснованных эквивалентных схем для гетерогенных диэлектрических систем с неоднородной структурой. Такая схема успешно применяется для описания импедансных характеристик коллоидных систем, топливных смесей и нефтяных дисперсий, демонстрируя устойчивую интерпретируемость параметров и хорошую сходимость при аппроксимации спектров^{10, 11}. Полный импеданс для данной схемы может быть представлен следующей формулой:

$$Z(\omega) = R_0 + \frac{1}{\frac{1}{R_1} + Q_1(j\omega)^{n_1}},$$

где $Z(\omega)$ – полный импеданс, Ом;
 j – мнимая единица ($j^2 = -1$);
 $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, рад/с;
 R_0 – последовательное сопротивление раствора, Ом;
 R_1 – сопротивление переноса заряда, Ом;
 Q_1 – параметр, характеризующий неидеальную емкость двойного слоя, $\Phi \cdot c^{n_1-1}$;
 n_1 – степень отклонения от идеальной емкости.

В данной схеме R_0 представляет собой последовательное сопротивление раствора, а параллельная ветвь $R_1 \parallel CPE_1$ моделирует релаксационные процессы в растворах. *CPE* (*constant phase element*) описывается как емкость с фрактальной геометрией и характеризуется двумя параметрами: Q_1 (параметр, характеризующий неидеальную емкость двойного слоя) и n_1 (степень отклонения от идеальной емкости). Использование *CPE* вместо идеального конденсатора обусловлено тем, что асфальтеновые растворы характеризуются выраженной неоднородностью и дисперсностью.

Спектры импеданса для каждого раствора усреднялись по параллельным измерениям. Для каждой концентрации была выполнена аппроксимация комплексного импеданса методом наименьших квадратов с использованием модели $R_0 + (R_1 \parallel CPE_1)$. Оптимизация параметров R_0 , R_1 , Q_1 и n_1 проводилась методом наименьших квадратов с ограничениями, отражающими их физическую природу: $R_0, R_1 > 0$, $Q_1 \in [10^{-10}, 10^{-2}]$, $n_1 \in [0.1; 1.0]$.

Для оценки качества подгонки рассчитывались среднеквадратичная ошибка (*RMSE*) и относительная среднеквадратичная ошибка (*NRMSE*).

Результаты и их обсуждение

Усредненные спектры импеданса исследуемых растворов асфальтенов в толуоле представлены на рис.1.

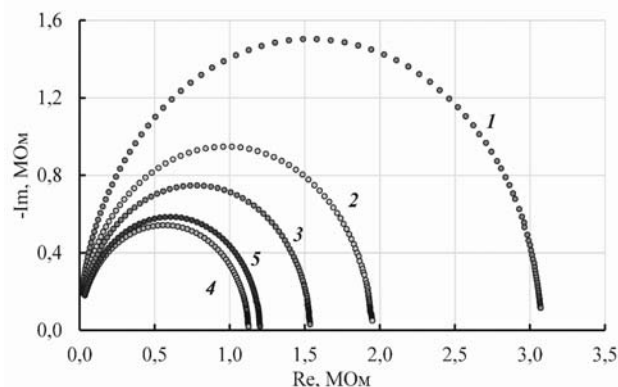


Рис. 1. Спектры импеданса для исследуемых растворов асфальтенов в толуоле с концентрациями: 1 – 2% мас.; 2 – 4% мас.; 3 – 6% мас.; 4 – 8% мас.; 5 – 10% мас.

В табл. 1 представлены полученные параметры модели $R_0 + (R_1 \parallel CPE_1)$ для различных концентраций асфальтенов в толуоле.

Согласно современным представлениям, параметр R_0 описывает общее сопротивление раствора, включая вклад растворителя (толуола) и фоновой проводимости среды. Его изменение с ростом концентрации асфальтенов отражает изменение ионной подвижности, плотности и поляризуемости системы. Параметр R_1 отражает сопротивление, связанное с локальными структурами, возникающими в результате агрегации асфальтенов. Он может быть интерпретирован как элемент, характеризующий процессы поляризации, замедленной релаксации или задержки заряда. Q_1 и n_1 относятся к *CPE* (постоянной фазовой емкости) – эквивалентному элементу, описывающему емкостной отклик системы с учетом ее неидеальности. Значение Q_1 связано с емкостью системы (в обобщенном виде), а n_1 отражает отклонение от идеального емкостного поведения (1 – по-

Таблица 1

Параметры модели для различных концентраций

Конц-я, %	R_0 , Ом	R_1 , Ом	Q_1 , $\Phi \cdot c^{n_1-1}$	n_1	RMSE	NMRSE, %
2	999664	999999	$2.13 \cdot 10^{-8}$	0.39	$1.83 \cdot 10^6$	75.53
4	944786	998828	$1.00 \cdot 10^{-10}$	0.94	$7.72 \cdot 10^5$	44.50
6	497394	497831	$3.56 \cdot 10^{-8}$	0.36	$6.87 \cdot 10^5$	58.63
8	61939	1000000	$1.00 \cdot 10^{-10}$	0.86	$7.78 \cdot 10^4$	9.35
10	87905	1000000	$1.00 \cdot 10^{-10}$	0.86	$9.05 \cdot 10^4$	10.59

что идеальный конденсатор; 0.5 – диффузионный процесс; <0.5 – указывает на сильную гетерогенность или некорректную модель). Таким образом, параметры *CPE* позволяют учитывать влияние неидеальной структуры, полидисперсности, анизотропии и других особенностей сложных нефтяных систем^{10, 11}.

Для каждого параметра была построена градуировочная зависимость от концентрации и рассчитаны параметры для прямой методом наименьших квадратов, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2
Параметры градуировочных прямых для разных параметров модели $R_0 + (R_1 || CPE_1)$

Параметр	R_0	R_1	Q_1	n_1
k	$-6.70 \cdot 10^{-6}$	$1.16 \cdot 10^{-8}$	$-7.94 \cdot 10^7$	5.35
b	9.47	5.99	6.91	2.35
R^2	0.91	0.00	0.17	0.23
$RMSE$, % мас.	0.86	2.83	2.58	2.49

k – тангенс угла наклона прямой;
 b – отсечение по оси ординат;
 R^2 – коэффициент детерминации;
 $RMSE$ – среднеквадратичная ошибка градуировки

Из табл. 1 и 2 видно, что при увеличении концентрации асфальтенов от 2 до 8 % мас. наблюдается снижение сопротивления раствора, что может быть связано с ростом его общей проводимости, поскольку асфальтены содержат электропроводные и полярные фрагменты. Однако при дальнейшем увеличении концентрации до 10% мас. R_0 начинает возрастать, вероятно, вследствие начала агрегации асфальтенов и формирования малоподвижных структур, ограничивающих перенос заряда. Параметр демонстрирует высокую степень детерминации в градуировке ($R^2 = 0.91$) и может являться наиболее надежным предиктором концентрации.

Литература

1. Бикмеев Д.М., Кальсин В.В., Хасанов М.М., Дубровский Д.И., Назаргалин Э.Р., Голованов Д.Ю. Исследование стабильности асфальтенов в пластовой нефти Тимано-Печорской нефтегазодонной провинции // Нефтяное хозяйство. – 2024. – №11. – С.98-101.
2. Lesaint C., Simon S., Glomm W.R., Berg G., Lundgaard L.E., Sjoblom J. Dielectric Properties of Asphaltene Solutions: Solvency Effect on Conductivity // Energy & Fuels. – 2013. – V.27, №1. – Pp.75-81.
3. Goual L., Sedghi M., Wang X., Zhu Z. Asphaltene Aggregation and Impact of Alkylphenols // Langmuir. – 2014. – V.30, №19. – Pp.5394-5403.

Значения R_1 , Q_1 и n_1 оказываются нестабильными и плохо воспроизводимыми и без устойчивой зависимости от концентрации. Это указывает на слабую чувствительность этих параметров к содержанию асфальтенов, а также возможные сложности при подгонке модели. Поэтому использовать их в градуировке нецелесообразно.

В качестве тестовых образцов были использованы дополнительные спектры для четырех тестовых образцов. Для каждого из них был рассчитан параметр R_0 , после чего с помощью калибровочного уравнения произведен расчет концентрации. Предсказанные концентрации представлены в табл. 3.

Таблица 3
Предсказанные на основе градуировочной кривой концентрации асфальтенов в исследуемых образцах

Содержание асфальтенов, % мас.	Рассчитанное содержание асфальтенов, % мас.	Относительное отклонение, %
5.5	6.2	13.0
11.9	9.5	-20.4
6.0	5.3	-10.2
3.4	2.8	-18.5

Установлено, что относительное отклонение при расчете концентрации для тестовых образцов с помощью полученной градуировки находится в диапазоне 10.2–20.4 %.

Таким образом, с помощью модели $R_0 + (R_1 || CPE_1)$ в работе описаны импедансные спектры растворов асфальтенов в толуоле. На основе параметра R_0 построена градуировочная зависимость для прогнозирования концентраций неизвестных растворов асфальтенов в толуоле со среднеквадратичной ошибкой 0.86% мас.

Предложенная методика может быть использована для экспресс-анализа концентрации асфальтенов в толуоле, а также в реальных пробах нефти методом импедансной спектроскопии.

References

1. Bikmееv D.M., Kalsin V.V., Khasanov M.M., Dubrovsky D.I., Nazargalin E.R., Golovanov D.Yu. Issledovaniye stabil'nosti asfal'tenov v plastovoy nef'ti Timano-Pechorskoy nef'tegazonosnoy provintsii [Study of asphaltene stability in reservoir oil of the Timan-Pechora oil and gas province]. *Neftyanoe khozyaystvo* [Oil Industry], 2024, no.11, pp.98-101.
2. Lesaint C., Simon S., Glomm W.R., Berg G., Lundgaard L.E., Sjoblom J. [Dielectric Properties of Asphaltene Solutions: Solvency Effect on Conductivity]. *Energy & Fuels*, 2013, vol.27, no.1, pp.75-81.
3. Goual L., Sedghi M., Wang X., Zhu Z. [Asphaltene Aggregation and Impact of Alkylphenols]. *Langmuir*, 2014, vol.30, no.19, pp.5394-5403.

4. Goual L., Sedghi M., Zeng H., Mostowfi F., McFarlane R., Mullins O.C. On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation // *Fuel*.– 2011.– V.90, №7.– Pp.2480-2490.
5. Perini N., Prado A.R., Sad C.M.S., Castro E.V.R., Freitas M.B.J.G. Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization // *Fuel*.– 2012.– V.91, №1.– Pp.224-228.
6. Maruska H.P., Forster E.O., Enard J.H. Electrical Transport Processes in Heavy Hydrocarbon Fluids // *IEEE Trans. Electr. Insul.*– 1985.– V.EI-20, №6.– Pp.947-955.
7. Evdokimov I.N., Losev A.P. Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Solid Asphaltenes // *Energy & Fuels*.– 2010.– V.24, №7.– Pp.3959-3969.
8. Cole K.S., Cole R.H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics // *J. Chem. Phys.*– 1941.– V.9.– Pp.341-351.
9. Folgero K., Friiso T., Hilland J., Tjomsland T. A broadband and high-sensitivity dielectric spectroscopy measurement system for quality determination of low-permittivity fluids // *Meas. Sci. Technol.*– 1995.– V.6.– Pp.995-1008.
10. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*.– NJ.: Wiley-Interscience, 2005.– 549 p.
11. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*.– NY.: Springer, 2014.– 367 p.
4. Goual L., Sedghi M., Zeng H., Mostowfi F., McFarlane R., Mullins O.C. [On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation]. *Fuel*, 2011, vol.90, no.7, pp.2480-2490.
5. Perini N., Prado A.R., Sad C.M.S., Castro E.V.R., Freitas M.B.J.G. [Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization]. *Fuel*, 2012, vol.91, no.1, pp.224-228.
6. Maruska H.P., Forster E.O., Enard J.H. [Electrical Transport Processes in Heavy Hydrocarbon Fluids]. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, 1985, vol.EI-20, no.6, pp.947-955.
7. Evdokimov I.N., Losev A.P. [Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Solid Asphaltenes]. *Energy & Fuels*, 2010, vol.24, no.7, pp.3959-3969.
8. Cole K.S., Cole R.H. [Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics]. *J. Chem. Phys.*, 1941, vol.9, pp.341-351.
9. Folgero K., Friiso T., Hilland J., Tjomsland T. [A broadband and high-sensitivity dielectric spectroscopy measurement system for quality determination of low-permittivity fluids]. *Meas. Sci. Technol.*, 1995, vol.6, pp.995-1008.
10. Barsoukov E., Macdonald J.R. [Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications]. New Jersey, Wiley-Interscience Publ., 2005, 549 p.
11. Lasia A. [Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications]. New York, Springer Publ., 2014, 367 p.