

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ПАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

© 2019 г. Р. С. Кашаев^{а,*}

^аКазанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

* e-mail: kashaev2007@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.09.2018 г.

После доработки 11.01.2019 г.

Принята к публикации 15.01.2019 г.

Методом ядерной магнитной резонансной релаксометрии и ближней ИК-спектроскопии экспериментально установлены закономерности упорядочения с образованием структурных единиц, определяющие фазовые переходы в ряду углеводороды \Leftrightarrow нефть \Leftrightarrow мазут \Leftrightarrow гудрон \Leftrightarrow битум \Leftrightarrow карбены \Leftrightarrow кокс. Они объяснены структурой (наличием нескольких минимумов) парного потенциала межчастичных взаимодействий.

Ключевые слова: ЯМР-релаксометрия, структурные единицы, парный потенциал межчастичных взаимодействий

DOI: 10.1134/S0044453719080132

В зависимости от степени карбонизации нефтяные дисперсные системы (НДС) претерпевают переходы в новые фазовые состояния с переходами углеводороды (УВ) \Leftrightarrow нефть \Leftrightarrow мазут \Leftrightarrow гудрон \Leftrightarrow битум \Leftrightarrow карбены \Leftrightarrow кокс. Причина и природа этих переходов, которые можно назвать структурно-динамическими фазовыми переходами (СДФП) неясна, и модель данного явления отсутствует.

Для обозначения элемента дисперсной фазы НДС в научной литературе принят термин “структурные единицы” (СЕ). НДС [1] в виде коллоидных частиц седиментированы в дисперсионной среде из легких углеводородов. СЕ состоят из ядра, включающего асфальтены (а также молекулы со свободными радикалами) и многослойной сольватной оболочки из смол и алканов. Под влиянием внешних условий и состава (степени карбонизации, температуры, концентрации асфальтенов, смол, парафинов, серы и др.) происходят изменения размеров ядра и толщины сольватных слоев СЕ. При этом в НДС отношение смолы/асфальтены (С/А) варьируется в пределах от 9 : 1–7 : 3. Причины этих вариаций также пока не нашли объяснения.

Привлечение таких методов, как ядерная (протонная) магнитно-резонансная релаксометрия (ЯМРР) и ближняя инфракрасная спектроскопия (БИК) может способствовать выяснению

причин варьирования С/А и формированию новых представлений о механизмах СДФП в НДС, что и исследовано в данной работе.

Согласно “пачечной” (стэкинг-структуры) модели СЕ [2], структура ядра формируется из асфальтенов (Асф) и состоит из конденсированных послойно упорядоченных ароматических молекул, содержащих 4–5 полиароматических слоев диаметром 0.9–1.7 нм, отстоящих друг от друга на расстоянии 0.35 нм. Ядро ССЕ имеет оболочку из смол (См), имеющих межслойные расстояния 0.357 нм и обладающих менее плотной упаковкой слоев, число которых составляет в среднем 3.9. В рамках модели найдено объяснение зависимости молекулярной массы Асф от диаметра частиц в нефтях [2].

На основании квантово-механических постулатов по данным ЭПР, ЯМР-спектроскопии и рентгеновской дифракции предложена еще одна модель [3] ассоциативной комбинации СЕ в НДС. Согласно модели, молекулы с самым высоким потенциалом парного взаимодействия (ППВ) – свободные радикалы – образуют ядро СЕ, а с более низким ППВ – межфазный слой, упороченный сольватными слоями ароматических, нафтеновых и парафиновых УВ. Ядро СЕ может формироваться также из молекул, обладающих высоким ППВ. Серосодержащие соединения могут располагаться в различных слоях в за-

висимости от уровня обменной корреляции электронов во внешних орбиталях, и, следовательно, обладая наименьшей энергией разрыва связей, являются источниками радикалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи применяли аппаратуру ЯМР-релаксометрии (ЯМРР), ближней ИК-спектроскопии (БИК) и вискозиметрии. Для измерений методом ЯМРР использовали разработанные нами по ТУ 25-4823764.0031-90 лабораторный релаксометр ЯМР-09 [4] и портативный релаксометр ЯМР-NP1 [5] на частоты $\nu_0 = 6-18$ МГц. По показателю чувствительности $K = \nu_0^2 D^2 [10^6 \text{ Гц}^2 \text{ м}^2] = 2285 \text{ МГц}^2 \text{ см}^3$ релаксометр ЯМР-NP1 близок к лучшему зарубежному лабораторному аналогу Minispec ps120. Для температурных измерений использовали устройство термостатирования образца в датчике ЯМР [6], которое отличается малым градиентом. Термодатчики на эффекте Пельтье, в зависимости от направления тока своими спаями охлаждают или нагревают образец. Градиент температуры $< 0.2 \text{ К/см}$ в диапазоне температур от -15 до 120°C .

В методе ЯМР-релаксометрии НДС зависимости огибающей амплитуд A_e спин-эха полиэкспоненциальны и описываются уравнениями:

$$A_e = 1 - \sum A_{0i} \exp(-t/T_{1i}), \quad (1)$$

$$A_e = \sum A_{0i} \exp(-t/T_{2i}), \quad (2)$$

где A_{0i} в относительных единицах соответствует относительному числу протонов P_{0i} протонных фаз разной степени упорядоченности, а T_{1i} и T_{2i} — временам спин-решеточной и спин-спиновой релаксации этих фаз $i = A, B, C$ (выделенных нами в количестве трех) с населенностями (концентрациями спинов) P_{Ai} , P_{Bi} и P_{Ci} .

Определение ЯМРР-параметров осуществляли путем построения огибающей в полулогарифмическом масштабе от времени и графоаналитического разделения полиэкспоненциальной огибающей на компоненты, населенности P_i соответствуют точкам пересечения аппроксимирующих экспоненты прямых с осью ординат [7].

Максимальная погрешность воспроизводимости γ_B амплитуды ЯМР-сигнала при использовании восьмиразрядного АЦП $\gamma_B = 100\%/2 \times 256 = \pm 0.2\%$. Линейность амплитудного детектора $> 40\text{Дб}$. Дополнительная погрешность γ_d , вызванная изменением поля магнита H_0 от температуры внешней среды, описывается уравнением:

$$\nu, \text{ кГц} = \gamma H_0 / 2\pi = 9200 \text{ кГц} - 4.47 (\text{кГц}/^\circ\text{C}) \{t(^\circ\text{C}) - 15\}, \quad (3)$$

т.е. “расстройка” поля магнита в 22.5 кГц при перепадах температуры на $\pm 5^\circ\text{C}$ соответствует $\gamma_d = \pm 0.24\%$. Но это не влияет на настройку на резонанс, поскольку ширина полосы датчика составляет 800 кГц . Погрешность от неоднородности поля магнита составляет $\delta T_2/T_2 = 1\%$. Неоднородность радиочастотного поля H_1 минимизируется использованием рулонной катушки датчика и $< \pm 0.3\%$. Стабильность питающих напряжений $\pm 0.2\%$. Поэтому общая дополнительная погрешность составила $\gamma_d \approx \pm 0.94\%$.

Стабильность температуры в термодатчиках поддерживается с точностью $\pm 0.2 \text{ К}$, что соответствует систематической погрешности $\gamma_c = \pm 0.25\%$. Таким образом, инструментальная погрешность составляет: $\gamma_0 = \pm 1.44\%$. Погрешности обработки огибающей спин-эха связаны с погрешностью процесса разделения огибающей спин-эха на компоненты и для однократных измерений времен релаксации составляют $3-4$ и 2 отн. % амплитудных и снижалась в $n^{1/2}$ раз путем n накоплений амплитуд сигналов спин-эха ЯМР.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В ходе исследований НДС авторами [8] было установлено, что НДС имеют фрактальную структуру. В результате исследований нефтей и их остатков разной степени карбонизации [9–18] нами выявлены многочисленные отклонения зависимостей ЯМР-параметров от используемых теорий ЯМР-релаксации [19–22], согласно которым, в скорость релаксации $(T_{1,2})^{-1}$ дают вклад модуляции диполь-дипольных взаимодействий от двух типов молекулярного движения: внутримолекулярного $(T_{1,2})_{\text{int}}^{-1}$, характеризующего реориентационное движение CH_3 -групп, вращательного движения бензольных колец, а также конфигурационного *цис-транс*-движения цепочек; и межмолекулярный вклад $(T_{1,2})_{\text{tr}}^{-1}$ от трансляционных движений:

$$(T_{1,2})^{-1} = 3\gamma^4 h^2 \tau_R / 8\pi^2 r_{ij}^6 + \pi\gamma^4 h^2 N_1 \tau_D (1 + 2a_0/5D\tau_D) / 4a_0^3, \quad (4)$$

где $\gamma/2\pi = 4256 \text{ рад}/(\text{с Гс})$ — гиромагнитное отношение, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж/с}$ — постоянная Планка, $N_1 = 6.75 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$ — число спинов в см^3 , a_0 — средний молекулярный диаметр, r_{ij} — среднее межпротонное расстояние, τ_R и τ_D — времена корреляции вращательного и трансляционного дви-

жений ($\tau_D = a_0/12D$), D – коэффициент самодиффузии.

В высокотемпературном приближении $2\pi\nu\tau_R \ll 1$ даже для компактных молекул бензола вклад $(T_{2i})_{tr}^{-1}$ составляет 4.5% от всей скорости релаксации [20], поэтому можно учитывать только $(T_{2i})_{int}^{-1}$ от внутримолекулярного движения цепей и диполь-дипольного взаимодействия ассоциатов. Это позволяет использовать связь τ_R с вязкостью η в виде:

$$\tau_R = 4\pi ha^3/3kT, \quad (5)$$

где a – размер частицы. Тогда подстановка (8) в (7) дает:

$$\eta T_{2A}/T = \text{const}/\Sigma r_{ij}^{-6}, \quad (6)$$

т.е. постоянство r_{ij} должно приводить к постоянству $\eta T_2/T = \text{const}$, что и наблюдается экспериментально для УВ и легких нефтей. Но при переходе к средним, тяжелым нефтям и нефтяным остаткам уравнение (6) не выполняется, и графики $(T_{2i})_{int}^{-1}$ от $10^3/T$ увеличивают крутизну с понижением температуры [4], что свидетельствует об изменениях энергий активации E_{Ai} молекулярно-го движения.

В гудронах и битумах по мере увеличения температуры размягчения (карбонизации) наблюдается уменьшение амплитуды сигнала ЯМР [9–11]. Зависимость (A_1/A_{1CT}) отношения первой амплитуды сигнала эха (пропорционального концентрации протонов) к амплитуде стандартного образца того же объема дает:

$$A_1/A_{1CT} = 0.645(\ln B - \ln T_p), \quad (7)$$

что свидетельствует об уменьшении протонной концентрации, т.е. росте межпротонных расстояний. Здесь T_p – температура размягчения битума, B – константа. Обратная зависимость T_p от A_1/A_{1CT} (для 100°C):

$$T_p = B \exp(-1.553A_1/A_{1w}), \quad (8)$$

где значение $B = 295^\circ\text{C}$ не зависит от температуры измерения и равно величине T_p для чистого асфальтена или соответствует границе окисления аморфного углерода.

Если сравнить данные по населенностям протонов наиболее твердой фазы (ядра СЕ) P_c с результатами измерений концентрации асфальтенов ($Ac\phi$) в зависимости от температур размягчения $T_p = 30\text{--}49^\circ\text{C}$ [11, 12], можно видеть, что значения P_c и $Ac\phi$ изменяются пропорционально и при экстраполяции до $T_p = 72^\circ\text{C}$ стремятся к $\approx 40\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ

К выявленным отклонениям ЯМР-параметров от значений, предсказываемых теориями ЯМР-релаксации [19–23], в НДС относятся: неравенство времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации $T_{1i} > T_{2i}$, невыполнение соотношения $\eta T_{1,2}/T = \text{const}$, локальные перегибы в зависимостях $T_{1,2}$ от ρ , концентраций $Ac\phi$ и Sm , $P_{A,B}$ от η , наличие температурных областей резких изменений T_{1i} и T_{2i} и P_i , которым соответствуют разные энергии активации E_A , структурно-динамические фазовые переходы (СДФП) между ними, не соответствующие критериям ФП первого и второго рода. В рамках существующих теорий ЯМР-релаксации эти аномалии не находят объяснения.

При расчетах времен ЯМР-релаксации по механизму модуляции диполь-дипольного взаимодействия, видимо, следует рассмотреть:

1) механизм релаксации, связанный с возможным формированием надмолекулярных структур как стадии СД-упорядочения, что должно учитываться через усредненные молекулярным движением члены (A и B) гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия [7];

2) наличие наиболее вероятных положений частиц в решеточной модели вязкой жидкости должно привести к новому виду парного потенциала межчастичных взаимодействий (ППМВ) между СЕ;

3) ППМВ должен описывать обобщенную модель СД-превращений при переходах НДС в ряду: УВ \Leftrightarrow нефть \Leftrightarrow мазут \Leftrightarrow гудрон \Leftrightarrow битум.

На основе ЯМР-данных предложена модель СЕ в НДС:

1) ядро ССЕ состоит из молекул асфальтенов, обладающих максимальной энергией ППМВ, минимальной подвижностью и удовлетворяющих условию “жесткой решетки” с $2\pi\nu_0\tau_c \gg 1$;

2) сольватная оболочка ССЕ имеет двойную структуру: наиболее близкая к ядру сольватная оболочка 1 из молекул смол и ароматики с вращательной подвижностью алифатических групп, сольватная оболочка 2 – из молекул смол, ароматики и цикланов, способных обмениваться с молекулами дисперсной фазы (среды);

3) в дисперсионной среде (*media*) имеют место интенсивная диффузия и обмен, ведущие к усреднению времен релаксации по уравнению [20]:

$$T_{1,2media}^{-1} = \Sigma P_{1,2i} T_{1,2comp}^{-1}, \quad (9)$$

где $T_{1,2media}^{-1}$, $T_{1,2comp}^{-1}$ и $P_{1,2i}$ – усредненные скорость релаксации дисперсионной среды, скорость релаксации и населенности компонентов.

Таблица 1. Экспериментальные ФХС и ЯМР-характеристики НДС

Параметры	УВ	Легкая нефть	Средн. нефть	Тяж. нефть	Мазут	Гудрон	Мягкий Битум	Тверд. битум
$Acф, \%$	0	0–1.8	1.8–7.0	1.8–8.0	1.5–12.0	2.3–12.0	10–22.5	22.5–40
$См, \%$	0–3.0	3–15	8–22	17–26	6–22	18.5–26	30–43	19–27
$r_{CSE}, \text{нм}$	>8.0	>8.0	6.0–8.0	4.0–7.0	4.0–7.0	4.0–6.0	4.0–5.0	3.5–4.5
$\rho, \text{кг/м}^3$	до 780	780–850	850–900	900–930	900–980	935–1060	1000–	>1100
$\eta_T, \text{сП}$	η_{20} 0.24–4	η_{20} 1.5–8.0	η_{20} 8–38	η_{20} 34–140	η_{80cp} 25	η_{80} 11–157	–	–
$M, \text{а.е.м}$	50–200	50–200	200–260	250–450	450–670	600–680	680–900	900–1400
$См/Acф$	∞ –3.5	3.5–10	10–2.4	2.4–4.8	4.8–0.8	0.8–3.3	1.2–2	2.7–0.4
$P_B, \%$	0	0–20	20–45	45–80	64–82	89	84–96	93–96
$T_{2A}, \text{мс}$	700–1400	300–1000	50–300	18–50	1.4–11	2.2	2–4.7	2.3–3.8
$T_{2B}, \text{мс}$	–	20–90	10–20	0.5–10	0.45–3	0.46	0.3–0.4	0.3–0.4
$T_{2rot}, \text{мс}$	600–900	300–1500	70–280	15–67	8.5	2.6	2.6	2.6

Для модели вклады в скорости релаксации от вращательного и поступательного движений в приближении $\omega_0\tau_c \ll 1$ будут иметь вид:

$$(T_{lrot}^{-1}) = (T_{2rot}^{-1}) = 3\gamma^4 h^2 r_{ij}^{-6} \tau_{rot}/2, \quad (10)$$

$$(T_{ltr}^{-1}) = (T_{2tr}^{-1}) = \pi\gamma^4 h^2 N_j / 2aD_{tr}. \quad (11)$$

Учет наличия в НДС надмолекулярных структур в виде ССЕ приведет к изменению выражений для скоростей релаксации протонов в ядре ССЕ (nc), сольватных оболочках (slv) и среде (med):

$$(T_1)^{-1} = P_S((3/2)\gamma^4 h^2 \Sigma r_{ij}^{-6} \tau_{rot})_{slv,med} + P_M((\pi/2)\gamma_1^4 h^2 N_j / aD_{tr})_{med}, \quad (12)$$

$$(T_2)^{-1} = P_\gamma(9\gamma^4 h^2 \Sigma r_{ij}^{-6})_{nc} + P_S((3/2)\gamma^4 h^2 r_{ij}^{-6} \tau_{rot})_{slv,med} + P_M((\pi/2)\gamma_1^4 h^2 N_j / aD_{tr})_{med}. \quad (13)$$

Данные формулы отражают тот факт, что для спин-решеточной релаксации должны учитываться вращательный вклад как для сольватных оболочек, так и для среды, а трансляционный вклад D_{tr} от диффузии – только для протонов дисперсионной среды. В то же время, как это было показано нами в модельных системах [18], даже в условиях высокотемпературного приближения в спин-спиновой релаксации T_2 следует учитывать

укорочение T_2 из-за наличия “жесткой решетки” (rl) в СЕ и неусредненных диполь-дипольных взаимодействий. Вклад $(T_{2rl})^{-1}$ от ядра СЕ выражается уравнением:

$$(T_{2rl})^{-1} = 2/\sqrt{(3/4)\gamma^4 h^2 I(I+1)\Sigma r_{ij}^{-6}}, \quad (14)$$

так как для гауссовой формы линии можно принять $\delta\omega = \sqrt{M^2}$, где $\delta\omega$ и M – соответственно полуширина линии ЯМР и ее второй момент.

В нефти среднее межпротонное расстояние можно принять равным $r_{ij} \approx 0.24$ нм, тогда, если в НДС возникает упорядоченная надмолекулярная структура в виде СЕ с населенностью протонов P_{SU} и межпротонным расстоянием, уменьшенным в y раз т.е. yr_{ij} (равным 2.2 \AA как в среднем в ароматике [20]), то в остальной P_{med} среде НДС r_{ij} будет в x раз больше, т.е. xr_{ij} , где $x = (1 - y^3 P_{SU})/P_{Med}$, так как $(yr)^3 P_{SU} + (xr)^3 P_{Med} = r^3$, $P_{Med} = 1 - P_{SU}$. Тогда отношение экспериментальных значений к теоретическим $T_{1экc}/T_1 > 1$ и описывается уравнением:

$$T_{1экc}/T_1 = P_{Med}/[1 - y^3(1 - P_{Med})], \quad (15)$$

где экспериментальное значение $P_{1,2Med}$ связано с вязкостью η нефти полученной нами экспериментальной зависимостью [4]:

$$P_{1,2Med} = \exp(-\eta) + 0.63 \exp(-\eta/264). \quad (16)$$

Значения T_1 , полученные из уравнения (16) с учетом экспериментальных значений P_{Med} дают весьма хорошее совпадение экспериментальных T_1^{exp}

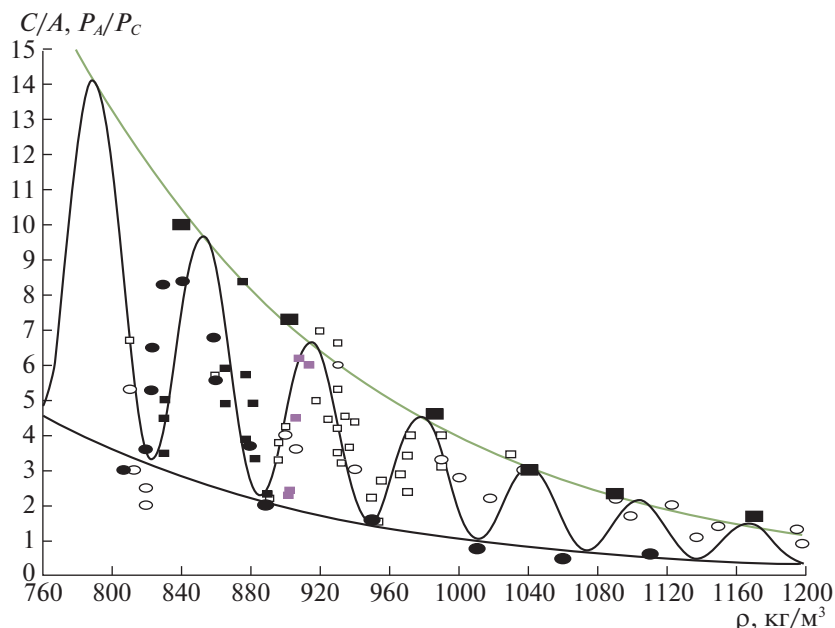


Рис. 1. Зависимости отношения экспериментальных населенностей P_A/P_C (точки □), совмещенные с отношениями $C_m/A_cφ$ (точки ○) от плотности ρ . Точки ■ и ● — экспериментальные максимумы и минимумы $C_m/A_cφ$. Сплошная периодическая кривая — аппроксимация точек.

[4, 12] и рассчитанных T_1 с учетом перераспределения протонов при упорядочении с образованием СЕ. При этом выполняется условие:

$$\eta T_1^{\text{exp}}/T = 5.8/\{P_M/[1 - y^3(1 - P_M)]\}^{-6}, \quad (17)$$

указывающее на зависимость параметра $\eta T_1^{\text{exp}}/T$ от упорядочения в НДС. Данный вывод был подтвержден нами экспериментально [23].

На рис. 1 представлены отношения (P_A/P_C) населенностей протонов фаз дисперсионной среды P_A к фазе асфальтенового ядра P_C , совмещенные с отношениями $C_m/A_cφ$ концентраций смол (C_m) и асфальтенов ($A_cφ$). В табл. 1 сведены ФХС- и ЯМР-параметры разных видов НДС.

Аппроксимация экспериментальных зависимостей P_A/P_C и $C_m/A_cφ$ от плотности ρ , приведенная в виде сплошной кривой на рис. 1, дает зависимость $C_m/A_cφ$ для максимумов с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.973$ в виде:

$$C_m/A_cφ = 575.4 \exp(-0.006\rho)[1.8 + \cos(-0.1\rho + 299)], \quad (18)$$

отражающая периодичность $C_m/A_cφ$ с экстремумами в точках переходов между видами НДС и переменность радиуса СЕ, зависящего от толщины сольватного слоя.

На основе полученных данных и структурно-динамического ЯМР-анализа можно сформулировать обобщенную модель изменения степени структурного упорядочения (с ростом степени карбонизации), начиная от УВ и кончая твердыми битумами. Переход от молекулярных УВ к коксу характеризуется поэтапным процессом увеличения степени упорядоченности НДС через образование СЕ в легких нефтях, повышения концентрации и усиления межчастичного взаимодействия в нефтях и мазуто-гудронах, образование сетки связанных сольватными оболочками СЕ в мягких битумах, образование плотной упаковки СЕ в твердых битумах с образованием ГПУ асфальтеновых ядер. Действительно, согласно результатам измерений (см. табл. 1), времена релаксации T_{2A} и T_{2B} , начиная с мазуто-гудронов, практически стабилизируются на уровне $T_{2A} = 2-4.7$ мс и $T_{2B} = 0.35-0.46$ мс. Населенности протонов P_B коротковременной фазы (соответствующей асфальтеновому ядру и ароматическим кольцам внутренней сольватной оболочки) составляют 84–96% для гудрона и мягкого битума и 93–96% для твердого битума. Такая плотность достигается только для ГПУ цилиндров [25, 26] с тонкой прослойкой из УВ и смол толщиной ≈ 3.2 нм для гудрона и ≈ 0.5 нм для твердых битумов. Это согласуется с данными [26], согласно которым, в состав оболочек ССЕ входят УВ $C_8H_{18}-C_{16}H_{34}$.

ПАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ (ППМВ)

При расчетах межчастичных взаимодействий обычно берется ППВ Лондона–Леннарда–Джонса (ЛЛД):

$$U(R) = 4\phi_0[(D/R)^{12} - (D/R)^6] \quad (19)$$

с $U(R) = 0$ при $R = D$, положением минимума при $R_m = 2^{1/6}D$, где D – эффективный диаметр частиц, ϕ_0 – глубина потенциальной ямы. В “решеточной жидкости”, в которой частицы испытывают “структурно-динамическое упорядочение” (СДУ), по-видимому, можно предположить наличие не одного, а нескольких минимумов в ППМВ, соответствующих наиболее вероятным межатомам расстояниям.

Такое предположение не является невероятным. На наличие второго минимума, соответствующего агрегации капель в водомасляной эмульсии, указывает теория Дерягина–Ландау–Фервека–Овервея (ДЛФО) [27]. В работе [28] показано, что парная “делокализация” с фиксированными позициями минимумов $U_C^* = -15/16\epsilon_0(\sigma_i)$ – универсальное явление для всех молекулярных кластеров σ_i . В теории Берри–Смирнова [29] для кластеров также предполагается много минимумов поверхностного потенциала.

Для СЕ в НДС предположим ППМВ, записанный в виде:

$$U(R) = 4\phi_0[(a/R)^{12} - (A/R)\exp(-aR)|\cos(bR)|], \quad (20)$$

сочетающем потенциал ЛД (в области отталкивания) и потенциал Кирквуда (в области притяжения), полученный из общих принципов статистической механики, где A – постоянная, α , β и δ – подгоночные постоянные. Согласно теории ДЛФО [27], частицы подвергаются воздействию двух видов дальнодействующих сил: ван-дер-ваальсовых сил притяжения и отталкивания частиц. Притяжение действует на дальние расстояния согласно уравнению:

$$U(h)/kT = U_{пр} = -AD/12h, \quad (21)$$

где $A = \pi^2 n^2 \beta \approx 0.5 \times 10^{-12} - 4 \times 10^{-12}$ эрг – константа Гамакера, D – диаметр частиц, h – расстояние между поверхностями частиц. Энергию парного межчастичного взаимодействия оценивают в единицах kT .

На рис. 2 приведены рассчитанные нами зависимости ППМВ $U(h)/kT$ от расстояния h между поверхностями частиц СЕ с постоянным радиусом ядра $r = 1$ нм и меняющимся диаметром частиц D в уравнении (21) в зависимости от толщины сольватного слоя по зависимости $Sm/As\phi$ на рис. 1. Из рис. 2 видно, что минимум $U(h)/kT$ смещается в зависимости от $Sm/As\phi$, т.е. от радиуса СЕ и толщины сольватного слоя. Например для $C/A = 10$ при $T = 293$ К из приведенного $U(h)/kT$, толщина сольватного слоя будет $l = 1.22$ нм, радиус асфальтенового ядра $R_{асф} = 1$ нм. При $Sm/As\phi < 4.7$ минимум не проявляется, что можно рассматривать как переход к твердой структуре.

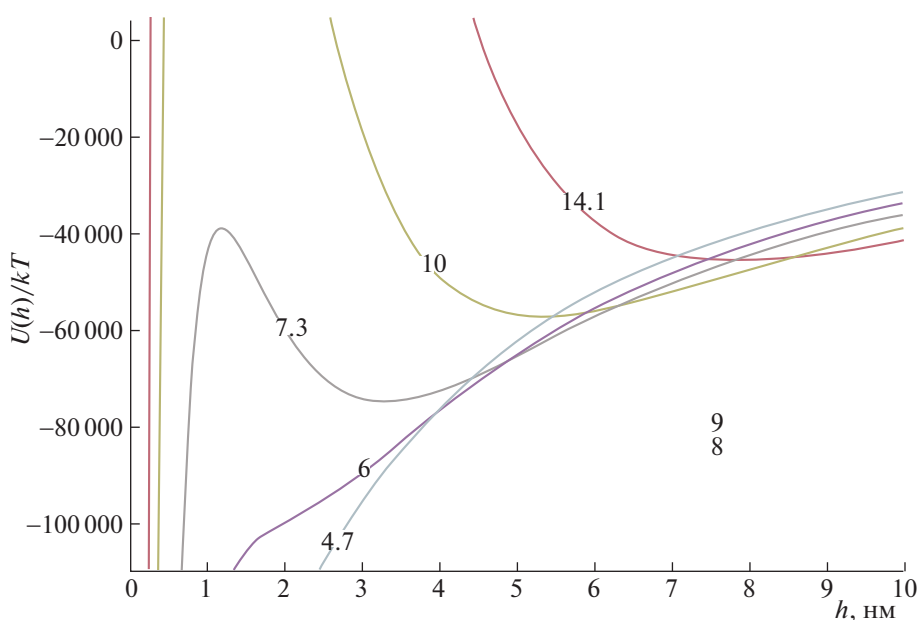


Рис. 2. Зависимости $U(h)/kT$ для разных $Sm/As\phi$ (указаны у кривых) от расстояния h между поверхностями частиц радиуса $r = 1.15 - 2.47$ нм. $A = 8.5 \times 10^{-20}$ Дж; $K = 5 \times 10^6$ Н/м², $l = 0.15 - 1.47$ нм.

Таблица 2. Характеристики НДС, соответствующие экстремальным точкам $C_m/Ac\phi$

$C_m/Ac\phi$	14.1	3	10	2	7.3	1.6	4.7	0.8	3	0.5	2.3	0.6	1.7
R_{CCE} , нм	2.5	1.6	2.2	1.4	2.0	1.4	1.8	1.2	1.6	1.15	1.5	1.2	1.4
l_{cm} , нм	1.5	0.6	1.2	0.4	1.0	0.4	0.8	0.2	0.6	0.15	0.5	0.2	0.4
h_{min} , нм	7.7	—	5.3	—	3.3	—	2	—	—	—	—	—	—
ρ , кг/м ³	790	808	840	890	900	950	985	1010	1040	1060	1090	1100	1070
$\Delta\rho_{max}$, кг/м ³		50			60		80		65	50			80
$\Delta\rho_{min}$, кг/м ³			82		60		60		50				40

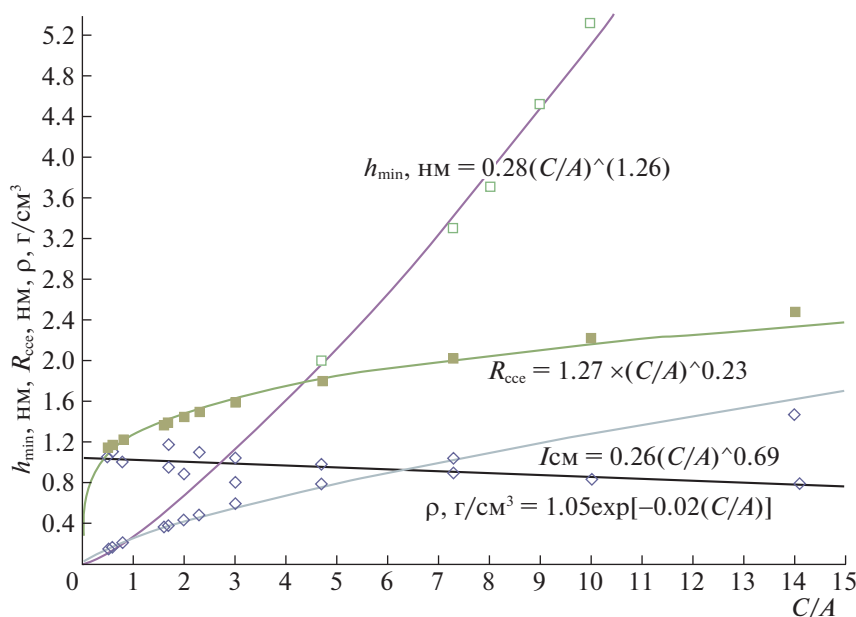
В табл. 2 сведены экстремальные значения $C_m/Ac\phi$ и соответствующие им значения радиусов R_{CCE} (нм) СЕ, межчастичные расстояния h_{min} (нм) минимумов ППМВ плотности, толщины сольватных смолистых слоев l_{cm} (нм), межчастичные расстояния $h_{пер}$ (нм) переходов по расчетам из ЯМР-данных (см. выше и табл. 1), а также плотностей $\rho_{пер}$ (г/см³), соответствующие экстремальным точкам $C_m/Ac\phi$. На рис. 3 приведены зависимости R_{CCE} , l , ρ и h_{min} от $C_m/Ac\phi$, описываемые в виде: $R_{CCE} = 1.27 (C_m/Ac\phi)^{0.23}$; $l_{cm} = 0.26 (C_m/Ac\phi)^{0.69}$; $h_{min} = 0.28(C_m/Ac\phi)^{1.26}$; $\rho = 1.05\exp(-0.02 C_m/Ac\phi)$. Потенциал межчастичных взаимодействий $U(h) \times 10^3/kT$ может быть представлен в виде суммы потенциалов (рис. 4). Через ρ и h он описывается полиномом:

$$U/kT = -3.75 \times 10^5 \exp(-0.0014\rho) \times [\cos(-0.1\rho + 300)]^{0.23} + 8.6 \times 10^4 \times \exp(-0.005\rho) [\cos(0.1\rho + 300)]^{0.92} \times \exp[-h/5 \exp(-0.004\rho) / \cos\{(0.1\rho + 300)\}^{0.69}]. \quad (22)$$

В терминах отношений $C_m/Ac\phi$ зависимость (22) будет иметь вид:

$$U(h)/kT = \{-2.2 \times 10^5 (C_m/Ac\phi)^{0.23} + 5.2 \times 10^5 (C_m/Ac\phi)^{0.92} \exp(3.85h/(C_m/Ac\phi)^{0.69})\} / kT. \quad (23)$$

Анализ табл. 2 и рис. 4 позволяет сделать вывод, что h_{min} в ППМВ, полученные из экспериментальной зависимости $C_m/Ac\phi$ близки к значениям $h_{пер}$ из табл. 1, полученным по данным ЯМР-релаксации. Следовательно, ППМВ в виде,

**Рис. 3.** Зависимости значений плотностей R_{CCE} , l , ρ и h_{min} от $C_m/Ac\phi$.

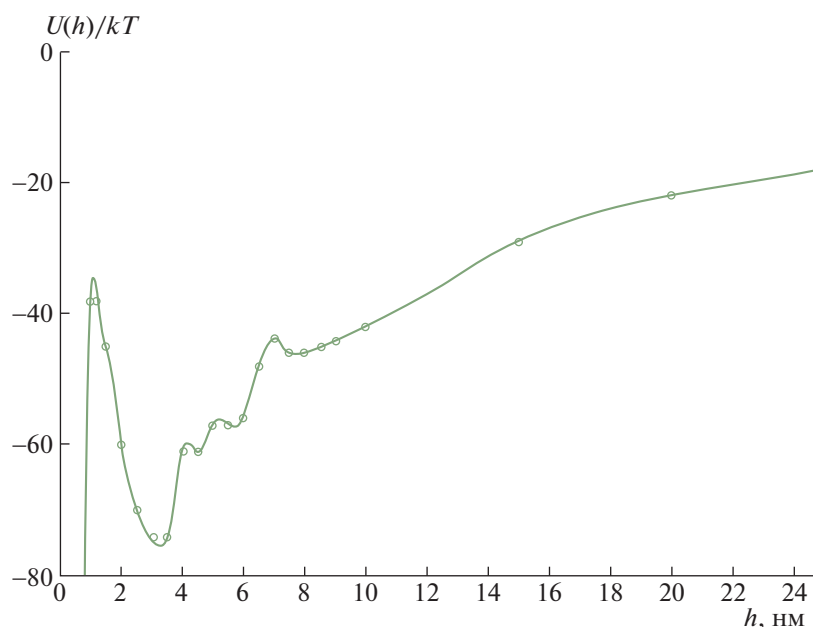


Рис. 4. Суммарный парный потенциал межчастичных взаимодействий $U(h) \times 10^3/kT$.

представленном на рис. 4 и описываемый уравнением (22), отражает СД-фазовые переходы в ряду: УВ \Leftrightarrow нефть \Leftrightarrow мазут \Leftrightarrow гудрон \Leftrightarrow битум.

Для НДС диаметр СЕ можно рассматривать как переменную величину, пропорциональную $См/Асф$ по уравнению (21), т.е. можно ППМВ представить в виде:

$$U_{np} = -576.4A \exp(-0.006\rho)[1.8 + \cos(-0.1\rho + 299)]/12, \quad (24)$$

и предположение о “тонкой структуре” ППМВ в виде набора минимумов, феноменологически введенное нами для НДС и позволившее описать экстремальные зависимости ФХС в НДС, находит теоретическое и экспериментальное подтверждения.

Таким образом, учет процессов образования и упорядочения СЕ в НДС дает удовлетворительное согласие с экспериментами и объясняет отклонение $\eta T_1/T$ от const для НДС. Предложена обобщенная модель динамики структурных изменений при переходах в ряду УВ \Leftrightarrow нефть \Leftrightarrow мазут \Leftrightarrow гудрон \Leftrightarrow битум \Leftrightarrow карбены \Leftrightarrow карбоиды \Leftrightarrow кокс. Для описания взаимодействий между структурными единицами предложен парный потенциал межчастичных взаимодействий с несколькими минимумами, объясняющий процесс упорядочения в НДС в ходе карбонизации через формирование и эволюцию СЕ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.
2. Espinat D. // Revue de L'Institut Francais du Petrole. 1991. V. 46. P. 775.
3. Красногорская Н.Н., Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. и др. // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 5. С. 35.
4. Kashaev R.S. Apparature and Methods of NMR-Analysis of Oil Disperse Systems. Lambert Academic Publishing, Saarbruken, Germany, 2012. 92 с.
5. Идиятуллин З.Ш., Кашаев Р.С., Темников А.Н. Патент РФ № 67719. БИ. 2007. № 30.
6. Идиятуллин З.Ш., Кашаев Р.С., Темников А.Н. Патент РФ № 2319138. БИ. 2008. № 7.
7. Чижик В.И. Квантовая радиофизика. СПб.: Издво СПб. ун-та, 2004. С. 689.
8. Пьетронеро П., Тозатти Э. // Тез. докл. VI междунар. симпозиума “Фракталы в физике”, Триест, Италия, 1985. С. 56.
9. Кашаев Р.С., Кемалов А.Ф., Дияров И.Н. // Химия и технология топлив и масел. 1999. В. 2. С. 37.
10. Кашаев Р.С. // Нефтехимия. 2000. № 40. С. 33.
11. Кашаев Р.С. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. В. 2. С. 352.
12. Кашаев Р.С. Научные основы структурно-динамического анализа НДС методом ЯМР: Автореф. дис. ... докт. техн. наук, М.: ИГИ РАН, 2001. 268 с.
13. Kashaev R.S. // Abstr. Intern. Conference “Modern development of magnetic resonance” 2007. Kazan. Sept. 24–29. P. 176.
14. Кашаев Р.С., Хайруллина И.Р. // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2008. № 3–4. С. 31.

15. *Кашаев Р.С., Хайруллина И.Р.* // Нефтехимия. 2009. № 6. С. 1.
16. *Кашаев Р.С., Газизов Э.Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2010. № 7–8. С. 321.
17. *Kashaev R.S., Faschiev N.R.* // Intern. J. Applied and Fundamental Research. 2011. № 1. P. 110.
18. *Kashaev R.S., Faschiev N.R.* // Appl. Magnetic Resonance. 2011. V. 41. P. 31.
19. *Resing H.A., Torrey H.C.* // Phys. Rev. 1963. V. 131. № 3. P. 1102.
20. *Вацман А.А., Пронин И.С.* Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979. 235 с.
21. *Wolf D.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. № 7. P. 2710.
22. *Sholl C.A.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. V. 7. P. 3378.
23. *Kashaev R.S.* // Applied Magnetic Resonance. 2018. № 49. P. 309. <https://doi.org/10.1007/s00723-018-0977-2>
24. *Ratov A.N.* // Petrol Chem. 1996. V. 36(3). P. 191. ПХЖ. 1995. № 5. С. 106.
25. *Jonstrom R., Olsson U., O'Neil Parker W.* // J. Ch. Phys. 1995. V. 11. P. 61.
26. *Fukuda K., Olsson U., Wurtz U.* // Langmour. 1994. V. 10. № 9. P. 3222.
27. *Дерягин Б.В., Ландау Л.Д.* // ЖЭТФ. 1945. Т. 15. С. 663.
28. *Wu Jia-Lim* // Natural Science. 2011. V. 3. № 7. P. 580.
29. *Берри Р.С., Смирнов Б.М.* // УФН. 2009. Т. 179. № 2. С. 147.