

УДК 539.143.43

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

© 2019 г. Р. С. Кашаев\*

Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

\*E-mail: kashaev2007@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.10.2017 г.

После доработки 15.09.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Методом протонной магнитно-резонансной релаксометрии (ПМРР) и ближней ИК-спектроскопии (БИК) экспериментально установлены полиэкстремальности зависимостей физико-химических свойств, фрактальность и квантование изменений ПМР-параметров, определяющих фазовые переходы между видами нефтяных дисперсных систем в ряду: углеводороды (УВ)  $\Leftrightarrow$  нефть  $\Leftrightarrow$  мазут  $\Leftrightarrow$  гудрон  $\Leftrightarrow$  битум  $\Leftrightarrow$  карбены  $\Leftrightarrow$  кокс. Предложена модель структурно-динамических переходов, связанная с изменением парного потенциала межчастичных взаимодействий (ППМВ), отличающегося наличием ряда минимумов.

**Ключевые слова:** ПМР-релаксометрия, полиэкстремальность физико-химических свойств, фрактальность, квантование, потенциал межчастичных взаимодействий.

**DOI:** 10.1134/S0028242119020084

Нефтяные дисперсные системы (НДС) в зависимости от степени карбонизации, температуры, плотности, вязкости и других физико-химических свойств (ФХС) в ходе переработки сырья претерпевают переходы в новые фазовые состояния в ряду: УВ  $\Leftrightarrow$  нефть  $\Leftrightarrow$  мазут  $\Leftrightarrow$  гудрон  $\Leftrightarrow$  битум  $\Leftrightarrow$  карбены  $\Leftrightarrow$  кокс. Но природа этих структурно-динамических фазовых переходов (СДФП) до сих пор неясна.

Для обозначения элемента дисперсной фазы НДС в научной литературе принят термин “сложные структурные единицы” (ССЕ) – дисперсная фаза НДС [1] в виде коллоидных частиц, которые седиментированы в дисперсионной среде из легких УВ. ССЕ состоят из ядра, включающего асфальтены, и набора сольватных оболочек из смол и алканов. Под влиянием внешних условий и состава (степени карбонизации, температуры, концентрации асфальтенов, смол, парафинов, серы и др.) происходит изменение размеров ядра и толщины сольватных слоев ССЕ. Так, в нефтях и нефтяных остатках отношение смолы/асфальтены (С/А) варьируется в пределах от (9 : 1)–(7 : 3). Причины этих вариаций до сих пор не ясны. Привлечение методов ядерной (протонной) магнитно-резонансной релаксометрии (ПМРР) и ближней инфракрасной спектроскопии (БИК) для выяснения причин варьирования С/А и полиэкстремальности зависимости изменений ФХС является целью данной работы.

При формировании ССЕ основные вклады в парный потенциал межчастичного взаимодействия (ППМВ)  $U(r)$  дают: оператор обменного взаимодействия  $\pm K_0 e^{-kr}$  между радикалами и другими молекулами и резонансное взаимодействие  $\pm \pm K_3 r^{-3}$  радикала с диамагнитными молекулами, которые характеризуют возможность обмена энергией с притяжением/отталкиванием в “пачечной” модели ССЕ [2]. Ядро ССЕ формируется из асфальтенов (АСФ), структура которых состоит из конденсированного послылой упорядоченного ароматического ядра, содержащего 4–5 полиароматических слоев диаметром 0.9–1.7 нм, отстоящих друг от друга на расстоянии  $\sim 0.35$  нм. Ядро ССЕ имеет оболочку из смол (СМ), имеющих межслоевые расстояния  $\sim 0.36$  нм и обладающих менее плотной упаковкой слоев [2]. На основе квантово-механических постулатов по данным ЭПР, ЯМР и рентгеновской дифракции предложена еще одна модель [3] ассоциативной комбинации ССЕ в НДС, согласно которой молекулы с самым высоким потенциалом парного взаимодействия (ППВ) – свободные радикалы – образуют ядро ССЕ, а с более низким ППВ – межфазный слой, упороченный сольватными слоями УВ. Ядро ССЕ может формироваться также из молекул любого вида, обладающих высоким ППВ.

### АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ

Для решения поставленных задач применяли аппаратуры ПМРР, БИК и вискозиметрии. Для



Рис. 1. Портативный релаксометр ПМР-NP1.

измерений методом ПМРР использовали разработанные нами по ТУ 25-4823764.0031-90 и релаксометры: лабораторный ПМР-09 [4, 5] и портативный релаксометр ПМР-NP1 [6, 7] (рис. 1) на резонансные частоты в диапазоне  $\nu_0 = 9.6\text{--}14.3$  МГц.

По показателю чувствительности  $K = \nu_0^2 D^2$  [ $10^6$  Гц<sup>2</sup> м<sup>2</sup>] = 2285 Мгц<sup>2</sup> см<sup>3</sup> релаксометр ЯМР-NP1 близок к лучшему зарубежному аналогу *Minispec ps120*. Для температурных измерений использовано устройство термостатирования образца в датчике ПМР [7], которое отличается малым градиентом и низким уровнем электромагнитных шумов. На нижнем торце датчика термоэлементы на эффекте Пельтье, в зависимости от направления тока охлаждают или нагревают образец в диапазоне температур от  $-15$  до  $120^\circ\text{C}$ .

В методе ПМРР зависимости огибающей амплитуд  $A_e$  спин-эхо, как правило, являются полиэкспоненциальными и описываются уравнениями:

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

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

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

Затухание  $f(t)$  поперечной намагниченности в гетерогенных системах описывается формулой, включающей спектр времен релаксации  $P(T_{2i})$ :

$$f(t) = \int P(T_{2i}) \exp(-t/T_{2i}) dT_{2i}, \quad (3)$$

который неизвестен. Используются разложения  $f(t)$  на компоненты переходом от интеграла к ряду. Но в [8] показано, что при таком решении в спектре-решении невозможно получить линию, ширина  $\Delta T_2$  которой на полувысоте меньше 0.5 амплитуды линии спектра декада, а линия шириной  $\Delta T_2 > 0.5$  амплитуды линии декада может соот-

ветствовать целому набору узких линий. При количестве экспериментальных точек не меньше, чем 100, обратным преобразованием Лапласа ( $L^{-1}$ ) временную функцию  $\sum \exp(-t/T_{1,2i})$  можно преобразовать в набор дельта-функций  $\delta(t-T_{1,2i})$  представляющих собой распределение времен релаксации [9]. Имеется ряд прикладных программ CONTIN, DASHA, UPEN и др. для такого преобразования. Однако, необходимое для этого требование – низкий уровень шума. При соотношении сигнал/шум =  $C/\text{Ш} < 100$  наблюдается смещение величин  $T_{1,2i}$  и искажения весовых коэффициентов и использование  $L^{-1}$  дает погрешность в определении времен релаксации. Но такие уровни шумов – обычное явление. Поэтому определение ПМРР-параметров нами осуществлялось традиционным путем построения огибающей в поллогарифмическом масштабе от времени и графоаналитического разделения полиэкспоненциальной огибающей на компоненты, в которой населенности  $P_i$  соответствуют точкам пересечения аппроксимирующих экспоненты прямых с осью ординат (см., например, [10]). Для каждой компоненты со временем релаксации  $T_{2i}$  и амплитудой  $A_i$  после логарифмирования будет выполняться соотношение  $\ln(A_i/A_0) = -t/T_{2i} + \ln A_i$ . Путем последовательного вычитания из экспериментальных точек теоретических прямых, соответствующих компонентам, начиная с самой длинно временной, последовательно получают  $T_{1,2i}$  и  $A_i$  для протонных фаз. За постоянную  $T_{1,2i}$  принимается время, в течение которого амплитуда сигнала спин-эхо уменьшается в  $e$  раз. Мы разлагали огибающие на две и три компоненты при различии времен релаксации более, чем в 4–5 раз. Погрешности обработки огибающей спин-эхо для однократных измерений времен релаксации составляют 3–4 и 2 отн. % амплитудных и снижались в  $(n)^{1/2}$  раз путем  $n$  накоплений амплитуд сигналов спин-эхо ЯМР. Результаты примера такого разделения и анализа на мониторе компьютера приведены на рис. 2.

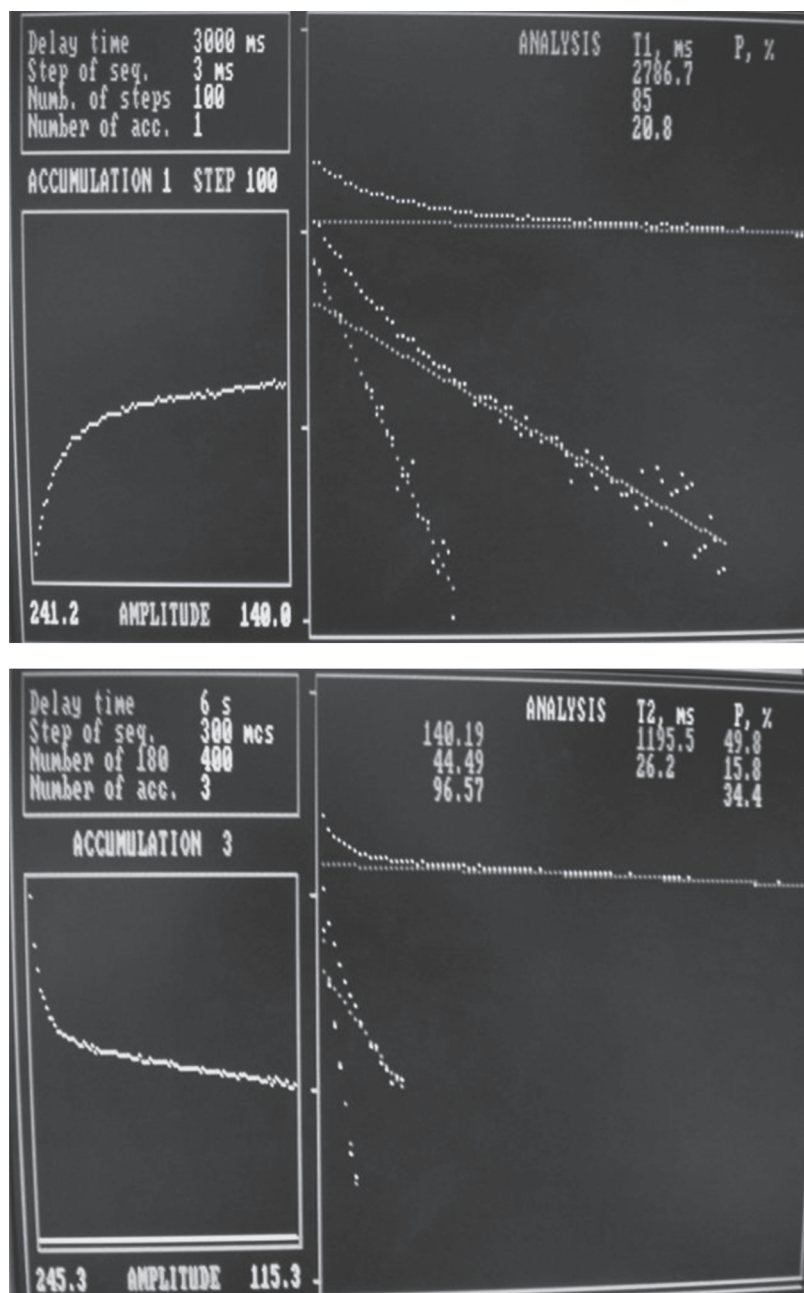
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Процесс формирования ССЕ и их упорядочения вследствие карбонизации НДС по мере роста их плотности и роста числа ССЕ имеет признаки формирования статистических фрактальных структур, и временные СД-упорядоченные образования могут представлять собой фрактальные объекты разной степени упорядоченности, характеризующиеся соотношением между массой  $M$  (или плотностью) и линейным масштабом  $L$ :

$$M(L) \propto L^d, \quad (4)$$

где  $d$  – показатель скейлинга массы.

Методом ПМРР нами установлено, что в нефтях имеет место следующее соотношение между



**Рис. 2.** Огибающие сигналов спин-эхо (в левой нижней части экран) и их разложения на компоненты (правая часть экрана монитора) при измерениях времен спин-решеточной  $T_{1r}$ - и спин-спиновой,  $T_{2r}$ -релаксации и населенностей протонных фаз  $P_{1r}$  и  $P_{2r}$ . Параметры измерений задаются в верхней левой части экрана.

населенностями  $P_C$  протонов, играющих роль  $M(L)$  массы протонной фазы  $C$  и межпротонным расстоянием  $R_{ij}$  характеризующим размеры  $L$ :

$$P_C = R_{ij}^d. \quad (5)$$

Другим признаком фрактальности является зависимость оптического рассеяния света в БИК-диапазоне спектра. Согласно работе [12] при наличии фрактальных структур и агрегации, как обобщение уравнения Смолуховского, долж-

на наблюдаться зависимость интенсивности рассеяния света в виде:

$$I(k) \propto k^{-x}, \quad (6)$$

где  $k = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ ,  $\theta$  – угол рассеяния. Такая зависимость в нефтях в диапазоне плотностей  $\rho = 847.5\text{--}901$  кг/м<sup>3</sup> для длин волн  $\lambda = 1.85\text{--}2.05$  мкм в углах  $\theta = 2.5\text{--}17$  нами действительно наблюдалась методом БИК; она может быть описана уравнением:

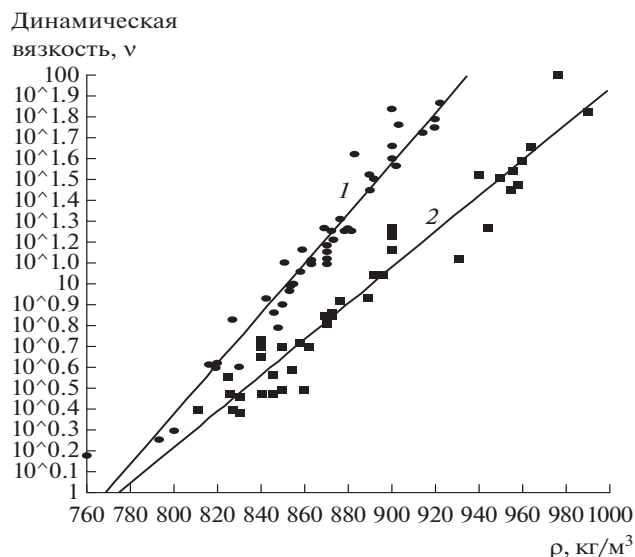


Рис. 3. Зависимость между динамической вязкостью  $\eta$  и плотностью  $\rho$  для температур  $T = (20 \pm 1)^\circ\text{C}$  (прямая 1) и  $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$  (прямая 2).

$$\left(\sum_{2,5}^{17} I_i\right)/I_0 = 2.364 \times 10^{15} \exp(-r/\Delta\rho_f), \quad (7)$$

где  $\Delta\rho_f = 24.1 \text{ кг/м}^3$  – параметр “квантования”, который, как мы предполагаем, указывает на группирование нефтей по плотности через интервал  $\Delta\rho_f \sim 24 \pm 7 \text{ кг/м}^3$ . Однако, величина данного параметра квантования  $\Delta\rho_f = 24 \text{ кг/м}^3$  не столь однозначно подтверждается альтернативными исследованиями.

Были обобщены наши и литературные данные для корреляций между вязкостью и плотностью  $\eta_{20}(\rho)$  (мПа с). Графики представлены на рис. 3. Они описываются для температур  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  (прямая 1) и  $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$  (прямая 2) с коэффициентами корреляции  $R^2 = 0.949$  и  $R^2 = 0.94$  соотношениями:

$$\text{для } T = 20^\circ\text{C} \quad \eta = 5.96 \times 10^{-10} \exp(0.028\rho), \quad (8)$$

$$\text{для } T = 50^\circ\text{C} \quad \eta = 2.27 \times 10^{-7} \exp(0.02\rho). \quad (9)$$

Среднеквадратическая ошибка составила, соответственно,  $S = 6.6$  и  $S = 8$ .

По данным работы [13] вязкость  $\eta$  от температуры ведет себя экстремально, и максимумы  $\eta$  в диапазоне  $35\text{--}61^\circ\text{C}$  квантуются с величиной  $\Delta\eta = 24 \text{ мПа с}$ . Расчет значений  $\Delta\rho_\eta$  из  $\Delta\eta$  с использованием уравнения (9) показывает, что  $\Delta\rho_\eta$  лежит в диапазоне  $14\text{--}24 \text{ кг/м}^3$ . На наш взгляд, максимумы вязкости  $\eta(\rho)$  могут быть интерпретированы как максимумы группирования упорядоченных структур ССЕ.

На рис. 4 представлены отношения  $P_A/P_C$  населенностей протонов фаз дисперсионной среды  $P_A$  к фазе асфальтенового ядра  $P_C$ , полученные по данным ПМР и совмещенные с отношениями  $C/A$  концентраций смол  $C$  к асфальтенам  $A$ . Ап-

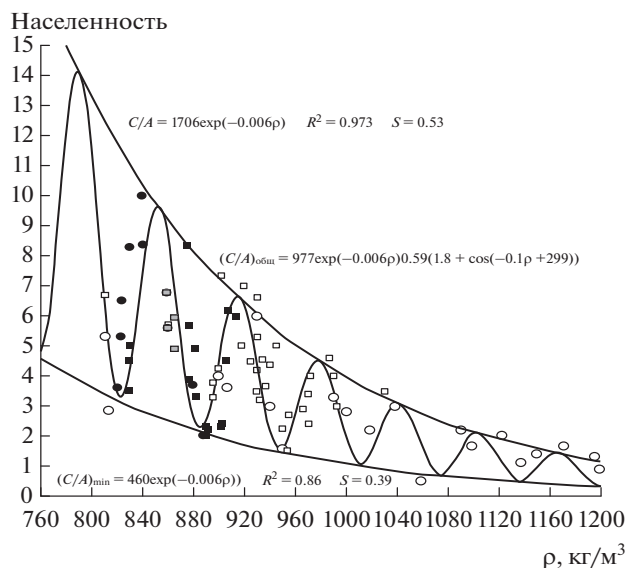


Рис. 4. Отношения экспериментально полученных методом ПМР населенностей  $P_A/P_C$  (точки  $\square$ ), совмещенные с отношениями  $C/A$  концентраций смол  $C$  к асфальтенам  $A$  (точки  $\circ$ ) в зависимости от плотности НДС. Сплошные кривые – аппроксимации экспериментальных данных по уравнению (●).

проксимация экспериментальных зависимостей  $P_A/P_C$  и  $C/A$  от плотности  $\rho$ , приведенная в виде сплошной кривой на рис. 4, дает зависимость  $C/A$  для максимумов с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.973$ , ошибкой  $S = 0.53$  в виде:

$$C/A = 1706 \exp(-0.006\rho), \quad (10)$$

для минимумов  $R^2 = 0.861$ ,  $S = 0.39$ :

$$C/A = 460 \exp(-0.006\rho), \quad (11)$$

и средним значением  $\Delta\rho_{\text{ЯМР}} = 30.8$  между минимумами и максимумами.

Зависимость отношения  $P_A/P_C$  и  $C/A$  на рис. 4, указывает на наличие экстремальных значений  $C/A$  от плотности т.е. зависимости толщин сольватных оболочек при значениях плотности, вязкости и температур размягчения, совпадающих с аномальными точками. Кроме того, по нашим данным [5, 14, 15] по мере увеличения вязкости НДС  $\eta$ , которая связана с  $\rho$ , наблюдается рост скорости спин-спиновой релаксации  $T_{2A}^{-1}$  с аномалиями в виде изломов и экстремумов при  $\eta_{20} = 1.5 \text{ мПа с}$ ,  $\eta_{20} = 5\text{--}6 \text{ мПа с}$  (например, рис. 5),  $\eta_{20} = 40 \text{ мПа с}$ ,  $\eta_{50} = 150 \text{ мПа с}$ ,  $\eta_{50} = 700 \text{ мПа с}$ ,  $\eta_{50} = 1000 \text{ мПа с}$  и  $T_p \approx 45\text{--}48^\circ\text{C}$  (например, рис. 6).

Аномалии параметров проявляются также в виде:

– первого излома  $I T_{2A}^{-1}$  и локального минимума  $C/A$  (рис. 4), которые наблюдаются при переходе от УВ с концентрацией АСФ  $< 0.02\%$  (когда



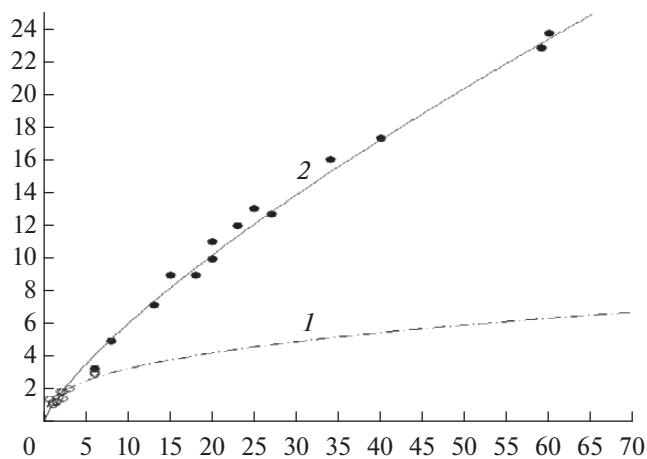


Рис. 5. Зависимости  $T_{2A}^{-1}$  ( $c^{-1}$ ) от  $\eta_{20}$  (мПа с) для  $n$ -парафинов (кривая 1) и нефти (кривая 2).

выполняется условие  $\eta T_{1,2}/T = \text{const}$  к легкой нефти, в которой уже возникли ССЕ, но расстояния  $h$  между ними слишком велики ( $h > 7$  нм), чтобы их взаимодействия сказались на физико-химических свойствах и ЯМР-параметрах;

– второго излома II  $T_{2A}^{-1}$  (рис. 5) при  $\eta_{20} = 6$  мПа с и максимума  $C/A$ , которые наблюдаются при АСФ = 1.5%, СМ = 7%,  $\eta = 6$  спз, при переходе от легкой нефти к средней при расстоянии между ССЕ  $h \approx 7$  нм, когда межчастичные взаимодействия уже достаточно велики и следует учитывать РФР при диффузии ССЕ;

– третьего излома III  $T_{2A}^{-1}$  и минимума  $C/A$  наблюдается при переходе к тяжелым нефтям с АСФ > 7%, СМ > 22–24%,  $\eta_{20} > 40$  спз,  $\rho > 900$  кг/м<sup>3</sup>, межчастичными расстояниями  $h < 4$  нм. Область тяжелых нефтей перекрывается с областью мазутов, с характерными концентрациями АСФ = 1.5–7.7%, СМ = 6–20%  $\eta_{50} = 170$ –800 спз;

– переход IV к мазуту вызывает перегиб в  $\eta_{50}(\rho)$  при  $\rho \approx 950$  кг/м<sup>3</sup>. При переходе к нефтяным остаткам, гудронам и битумам параметр  $\eta$  заменяется на температуру размягчения  $T_p$ . По данным [16] при переходе от тяжелых нефтей к битумам, соответствующим АСФ + СМ = 35%, наблюдается излом времен спин-решеточной релаксации  $T_1$ , что связывается с переходом в критическое состояние с изменением размеров ССЕ (например, рис. 6);

– переход V к гудронам с АСФ = 8–12%, СМ = 20–34% характеризуется экстремумом зависимости  $T_{2A}^{-1}$  и максимумом  $C/A$ ;

– переход VI от гудронов к битумам с локальными максимумами  $T_{2A}^{-1}$  и  $C/A$  возникает при  $\rho \geq 1000$  кг/м<sup>3</sup> и расстояниях  $h \approx 4$  нм между ССЕ. Структура ССЕ существенно изменяется, появляется дальнейшее упорядочение с отсутствием (при

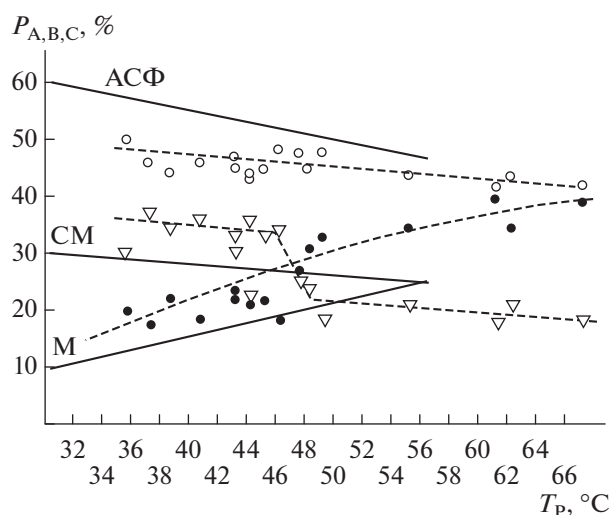


Рис. 6. Зависимости между населенностями протонных фаз  $P_A$  (точки  $\nabla$ ),  $P_B$  ( $\Delta$ ) и  $P_C$  ( $\bullet$ ) и температурами размягчения  $T_p$ , соединенные пунктирными линиями. Сплошные прямые – значения концентраций АСФ, СМ и масел М, полученных аналитическими методами (литературные данные).

комнатных температурах) трансляционной подвижности ССЕ ( $T_p = 26$ –27°C);

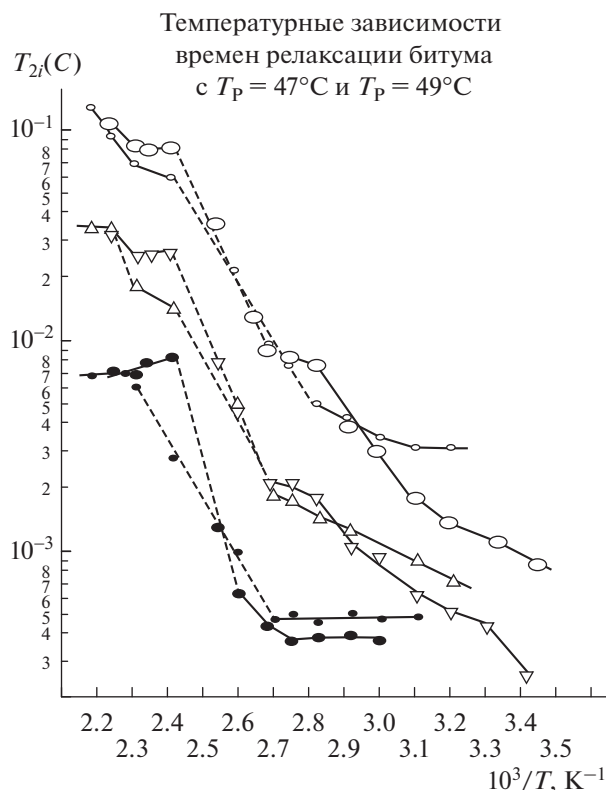
– переходы VII в битумах (рис. 7) – аномалии в зависимостях  $T_{2A}^{-1}$ ,  $P_A/P_C$  и  $C/A$  наблюдаются в интервале температур размягчения  $T_p \approx 47 \pm 2$ °C, концентрации АСФ  $\approx 22.5\%$ , расстоянии  $h \approx 2.9$  нм между ССЕ, когда содержание смол резко меняется от 35 до 20% и наблюдается экстремальное изменение физических параметров битумов, в частности экстремумы дуктильности, пенетрации, температуры вспышки. По-видимому, уже можно говорить о плотной упаковке ядер ССЕ с минимальной оболочкой, образовании гелеподобной асфальтен-смолистой структуры и их эволюции до карбенов с  $h \approx 2$  нм;

– следующая стадия перехода к карбенам, по-видимому наблюдается при  $T_p > 72$ °C. При этих температурах должна наблюдаться агрегация карбенов в карбоидные кристаллиты и сильное влияние парамагнитных центров свободных радикалов, что нивелирует проявления структурных изменений на времена релаксации;

– переход к коксу соответствует: пределу аппроксимации  $P_B \rightarrow 100\%$ ; нулевому значению нормированной амплитуды  $A_1/A_{1\text{ст}}$  спин-эхо ЯМР, что характеризует практическое отсутствие атомов водорода в НДС с  $h < 2$  нм при температуре размягчения чистого асфальтена  $T_p \approx 300$ °C или возгорания аморфного графита.

Все экспериментальные ФХС, ПМР-параметры НДС сведены в табл. 1.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предложить качественную модель



**Рис. 7.** Температурные зависимости  $T_{2f}^{-1}$  в битумах. Точки  $\nabla, \Delta - T_{2A}, \circ - T_{2B}, \bullet, \bullet - T_{2C}$  соответственно в битумах с температурами размягчения  $T_p = 47$  и  $49^\circ\text{C}$ .

структурных изменений в НДС при переходах УВ  $\Leftrightarrow$  легкие нефти  $\Leftrightarrow$  средние нефти  $\Leftrightarrow$  тяжелые нефти  $\Leftrightarrow$  мазут  $\Leftrightarrow$  гудрон  $\Leftrightarrow$  битум  $\Leftrightarrow$  карбены  $\Leftrightarrow$  кокс и используя уравнения (10), (11) рассчитать парный потенциал межчастичных (ССЕ) взаимодействий.

Переходы от молекулярных УВ к коксу характеризуются поэтапным процессом увеличения степени упорядоченности НДС через образование ССЕ в легких нефтях, повышения концентрации и усиления межчастичного взаимодействия в нефтях и мазуто-гудронах, образование сетки связанных сольватными оболочками ССЕ в мягких битумах, образование плотной упаковки ССЕ в твердых битумах с образованием гексагональной плотной упаковки асфальтеновых ядер. Населенности протонов  $P_B$  коротковременной фазы (соответствующей асфальтеновому ядру и ароматическим кольцам внутренней сольватной оболочки) имеют значения 84–96% для гудрона и мягкого битума и 93–96% для твердого битума. Такая плотность достижима только для гексагонально плотно-упакованных (ГПУ) цилиндров [17, 18] и для тяжелых нефтяных остатков мы можем говорить о гексагональной плотной упаковке (ГПУ) цилиндров ССЕ с тонкой прослойкой УВ смол толщиной  $\approx 32 \text{ \AA}$  для гудрона и  $\approx 5 \text{ \AA}$  для твердых битумов. Это согласуется с данными [19], по которым в состав оболочек ССЕ входят УВ состава  $\text{C}_8\text{H}_{18}-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  с длиной УВ цепочек  $\sim 20-40 \text{ \AA}$ .

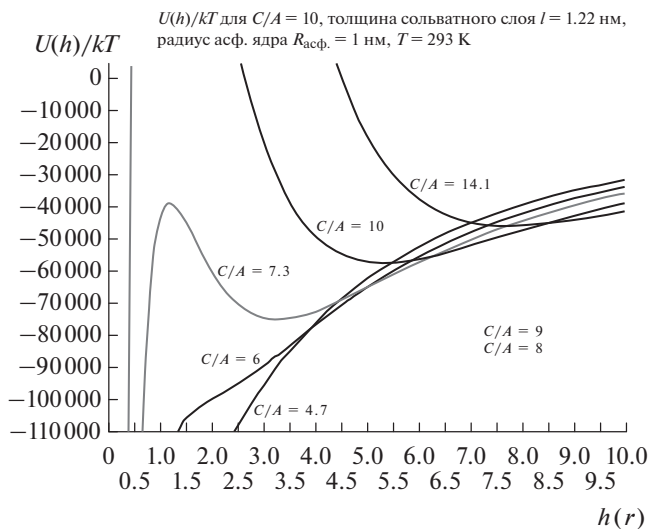
Для описания устойчивости таких дисперсных систем, как эмульсии чаще всего применяется теория Дерягина–Лондона–Вервея–Овербека (ДЛВО) [20], либо модификации на ее основе. Согласно теории, частицы подвергаются воздействию двух видов дальнедействующих сил: вандер-ваальсовых сил притяжения и отталкивания частиц. Притяжение действует на дальние расстояния по уравнению:

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

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. В более общем виде суммарная (молекулярно-дисперсионная, электростатическая, структурная) энергия взаимодействия

**Таблица 1.** Экспериментальные ФХС и ПМРР-параметры НДС

Параметры	УВ	Легкая нефть	Средн. нефть	Тяж. нефть	Мазут	Гудрон	Мягк. битум	Тверд. битум
АСФ, %	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
$r_{\text{ССЕ}}, \text{ \AA}$	>80	>80	60–80	40–70	40–70	40–60	40–50	35–45
$\rho, \text{ кг/м}^3$	до 780	780–850	850–900	900–930	900–980	935–1060	1000	>1100
$\eta_{20,50,80}, \text{ сПз}$	$\eta_{20}$ 0.24–4.00	$\eta_{20}$ 1.5–8.0	$\eta_{20}$ 8–38	$\eta_{20}$ 34–140	$\eta_{80\text{ср}}$ 25	$\eta_{80}$ 11–157	–	–
М.в., а.е.м	50–200	50–200	200–260	250–450	450–670	600–680	680–900	900–1400
$C/A$	$\infty-3.5$	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	89,0	84–96	93–96
$T_{2A}, \text{ мс}$	0.7–14 с	0.3–1.0	50–300	18–50	1.4–11	2.2,0	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
$T_{2\text{rot}}, \text{ мс}$	600–900	300–1500	70–280	15–67	8.50	2.6.0	2.6	2.6



**Рис. 8.** Зависимости  $U(h)/kT$  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/м<sup>2</sup>,  $l = 0.15$ – $1.47$  нм.

между двумя микрочастицами радиуса  $r$  определяется формулой [21]:

$$U(h)/kT = (U_i + U_M + U_S)/kT, \quad (13)$$

$$U(h)/kT = \left\{ \pi \epsilon \epsilon_0 r^2 \lg(1 + \exp(-\chi h)) - Ar/12h + \pi r^2 K \exp(-h/l) \right\} / kT, \quad (14)$$

где  $\phi_0$ ,  $l$ ,  $K$  потенциал Штерна, размеры приповерхностного структурно-упорядоченного слоя воды, константа упругих свойств приповерхностного слоя;  $\chi$  – параметр Дебая двойного электрического слоя (ДЭС), величина которого определяется ионной силой раствора электролита  $I$ , числом Фарадея  $F$ , диэлектрической постоянной среды  $\epsilon$ , электрической постоянной  $\epsilon_0$ , газовой постоянной  $R$ . Энергию парного межчастичного взаимодействия оценивают в единицах  $kT$ . На рис. 8 приведены рассчитанные ППМВ  $U(h)/kT$  в зависимости от расстояния  $h$  между поверхностями частиц ССЕ с постоянным радиусом ядра  $r = 1$  нм и меняющейся толщиной  $l$  сольватного слоя в соответствии с  $C/A$  на рис. 4.

Из графиков рис. 8. видно, что ППМВ  $U(h)/kT$  меняется в зависимости от  $C/A$ , т.е. в зависимости от радиуса ССЕ и толщины сольватного слоя  $l$ . При  $C/A < 4.7$  минимум не проявляется, что можно интерпретировать как переход к твердой структуре.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены аномалии в параметрах ПМР и физико-химических свойств нефтяных дисперсных систем в ряду УВ  $\Leftrightarrow$  нефть  $\Leftrightarrow$  мазут  $\Leftrightarrow$  гудрон  $\Leftrightarrow$  битум  $\Leftrightarrow$  карбены  $\Leftrightarrow$  кокс, меняющиеся при переходах. Установлены зависимости отношений  $C/A$  концентраций смол СМ к асфальтенам АСФ от плотности НДС.

2. Предложена обобщенная модель процесса динамики структурных изменений при переходах, основанная на предположении упорядочения сложных структурных единиц в нефтяных дисперсных системах и данных ПМРР.

3. Для описания взаимодействий между структурными единицами предложен парный потенциал межчастичных взаимодействий (ППМВ), в форме, раскрывающей причины структурно-динамического упорядочения в НДС через формирование и эволюцию ССЕ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафиева Р.З. Физико-химия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. Под ред. Кошелева В.Н. 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., Габдикеева А.Р., Соков Ю.Ф., Хлесткин Р.Н. // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 5. С. 35.
4. Идиятуллин З.Ш., Темников А.Н., Кашаев Р.С. // Приборы и техника эксперимента. 1992. № 5. С. 237.
5. Кашаев Р.С. Аппаратура и методики ЯМР-анализа нефтяных дисперсных систем. Lambert Academic publishing, Saarbrücken, Germany, 2012. С. 92.
6. Идиятуллин З.Ш., Кашаев Р.С., Темников А.Н. // Патент РФ № 67719. 2007. Бюлл. № 30.
7. Идиятуллин З.Ш., Кашаев Р.С., Темников А.Н. // Патент РФ № 2319138. 2008. Бюлл. № 7.
8. Clark A.H., Lifford P.J. // J.Magnet. Reson. 1980. V. 40. P. 42.
9. Provencher S.W. // Comput. Phys. Commun. 1982. V. 27. P. 229.
10. Чижик В.И. Квантовая радиофизика. СПб.: Изд. С.-Пб ун-та, 2004. 689 с.
11. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979. 235 с.
12. Пьетронеро П., Тозатти Э. // Сб. Тез. Докл. VI Межд. Симпоз. "Фракталы в физике", Триест, Италия, 1985. С. 56.
13. Марфин Е.А., Кравцов Я.И., Абдрашитов А.А. // Сб. Матер. Межд. н./пр. конф. Инновации в развитии и разработке нефтяных и газовых месторождений. Казань, 7–8 сент. 2016. С. 182.
14. Кашаев Р.С. Дис. ... докт. техн. наук. ИГИ РАН. Москва. 2001. 302 с.
15. Кашаев Р.С. // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 2. С. 153.
16. Кашаев Р.С., Кемалов А.Ф., Дияров И.Н., Фахрутдинов Р.З. // Химия и технология топлив и масел. 1999. Т. 2. С. 33.
17. Jonstrom R., Olsson U., O'Neil Parker W., Jr. // J. Chem. Phys. 1995. V. 11. P. 61.
18. Fukuda K., Olsson U., Wurtz U. // Langmuir. 1994. V. 10. № 9. P. 3222.
19. Гимаев Р.Н., Кузеев И.Р., Абызильдин Ю.М. Нефтяной кокс. М.: Химия, 1992. 80 с.
20. Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1945. Т. 15. С. 663.
21. Третьиник В.Ю., Слипенок Т.С., Борук С.Д., Макаров А.С. // Украинский хим. журн. 2011. Т. 77. № 3/4. С. 101.