**Парный потенциал межчастичных взаимодействий при**

**структурно-динамических фазовых переходах**

**Кашаев Р.С.**

*Казанский государственный энергетический университет,*

*420066, Казань, ул. Красносельская, 55, каф. ПАЭ, kashaev2007@yandex.ru*

**Аннотация**

Методом ЯМР-релаксометрии (ЯМРР), ближней ИК-спектроскопии (БИК) и вискозиметрии экспериментально установлена и объяснена тонкая структура парного потенциала межчастичных взаимодействий (ППМВ), отличающегося наличием нескольких минимумов, определяющих фазовые переходы между видами нефтяных дисперсных систем в ряду УГЛЕВОДОРОДЫ ⇔ НЕФТЬ ⇔ МАЗУТ ⇔ ГУДРОН ⇔ БИТУМ ⇔ КАРБЕНЫ ⇔ КОКС. Структура ППМВ с несколькими минимумами ведет к полиэкстремальности зависимостей, фрактальности и квантованию изменений физико-химических свойств нефтяных дисперсных систем.

**Введение**

 Нефтяные дисперсные системы (НДС) в зависимости от степени карбонизации, температуры, плотности, вязкости и других физико-химических свойств (ФХС) претерпевают переходы в новые состояния в ряду Углеводороды (УВ) ⇔ НЕФТЬ ⇔ МАЗУТ ⇔ ГУДРОН ⇔ БИТУМ ⇔ КАРБЕНЫ ⇔ КОКС. Но причина и природа этихструктурно-динамических фазовых переходов (СДФП) неясна и модель отсутствует.

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 углеводородов. 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 в рамках статической модели НДС не находят объяснение.

 Привлечение таких физических методов, как ядерная (протонная) магнитно-резонансная релаксометрия (ЯМРР) и ближняя инфракрасная спектроскопия (БИК) может способствовать выяснению причин варьирования С/А и полиэкстремальности изменений ФХС и формированию новых представлений о механизмах СДФП в НДС, что и является целью данной

.

**1. Сложные структурные единицы**

 В формировании ССЕ, основные вклады в парный потенциал межчастичного взаимодействия (ППМВ) *U*(*r*) дают: оператор обменного взаимодействия ± *К*0е-*kr* между радикалами и другими молекулами (в триплетном или мультиплетном состоянии) и резонансное взаимодействие ± *К*3*r*-3 радикала с диамагнитными молекулами, которые характеризуют возможность обмена энергией с притяжением/отталкиванием.

Согласно «пачечной» (cтэкинг-структуры) модели ССЕ [2] структура асфальтена (*Асф*), формирующего ядро ССЕ, состоит из конденсированного послойно упорядоченного ароматического ядра, содержащего 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 межслоевые расстояния 0.357 нм и обладающих менее плотной упаковкой слоев, число которых составляет в среднем 3.9. Смолы являются потенциальным источником асфальтенов при карбонизации. В рамках модели нашла объяснение зависимость молекулярной массы *Асф* от диаметра частиц и установлена пропорциональная зависимость между молекулярной массой *Асф* и средним суммарным содержанием гетероэлементов (S + O + N) в нефтях [2].

На основании квантово-механических постулатов по данным ЭПР, ЯМР-спектроскопии и рентгеновской диффракции предложена еще одна модель [3] ассоциативной комбинации ССЕ в НДС. Согласно нее молекулы с самым высоким потенциалом парного взаимодействия (ППВ) – свободные радикалы – образуют ядро ССЕ, а с более низким ППВ – межфазный слой, упрочненный сольватными слоями ароматическиех, нафтеновых и парафиновых УВ. Ядро ССЕ может формироваться также из молекул любого вида, обладающих высоким ППВ. Серосодержашие соединения могут располагаться в различных слоях - они обладают низким уровнем обменной корреляции электронов во внешних орбиталях, а следовательно наименьшей энергией разрыва связей и являются потенциальными источниками радикалов.

**2. Аппаратура и метрология**

Для решения поставленной задачи применялась аппаратура ЯМР-релаксометрии (ЯМРР), ближней ИК-спектроскопии (БИК) и вискозиметрии.

Для измерений методом ЯМРР использовались разработанные нами по ТУ 25-4823764.0031-90 лабораторный релаксометр ЯМР-09 [4-5] и портативный релаксометр ЯМР-*NP*1 [6,7] (рис. 1) на частоты *ν*о = 10-18 МГц. По показателю чувствительности *К* = νо2*D*2 [106⋅Гц2м2] = 2285 Мгц2см3 релаксометр ЯМР-*NP*1 близок к лучшему зарубежному лабораторному аналогу *Minispec pc120*.

****

Рис.1. Портативный релаксометр ЯМР NP-1

Для температурных измерений использовано устройство термостатирования образца в датчике ЯМР [7], которое отличается малым градиентом и низким уровнем электромагнитных шумов. На торцах цилиндра термоэлементы на эффекте Пельтье, в зависимости от направления тока своими спаями охлаждают или нагревают образец. Градиент температуры < 0,2 град/см в диапазоне температур -15o ÷ +120oC.

В методе ЯМР-релаксометрии НДС зависимости огибающей амплитуд *А*е спин-эхо, как правило, являются полиэкспоненциальными и описываются уравнениями:

 *А*е *=* 1 - ∑*А*oi exp(-*t*/*T*1i) (1)

 *А*е *=*  ∑*А*oi exp(-*t*/*T*2i) (2)

где *А*oiв относительных единицах соответствует относительному числу протонов *P*oi протонных фаз разной степени упорядоченности, а *T*1i ,*T*2i *-* временам спин-решеточной и спин-спиновой релаксацииэтих фаз *i* = *А, В, С* (выделенных нами в количестве трех) с населенностями (концентрациями спинов) *P*Аi, *P*Вi и *P*Сi.

 Затухание *f*(*t*) поперечной намагниченности в гетерогенных системах описывается формулой, включающей спектр времен релаксации *P*(*T*2i):

*f*(*t*) = ∫*P*(*T*2i)exp(-*t*/*T*2i)*dT*2i (3)

который, вообще говоря, неизвестен. Были попытки разложения *f*(*t*) на компоненты переходом от интеграла к рядам. Но в работе [8] было показано, что решение ур.(3) путем замены интегральной формы *f*(*t*) на дискретную неадекватно, и в спектре-решении невозможно получить линию, ширина которой на полувысоте Δ*T*2 меньше 0,5dec, а линия шириной Δ*T*2 > 0,5dec может соответствовать целому набору узких линий. Предложен метод анализа не задаваясь видом *P*(*T*2i).

 При количестве экспериментальных точек не меньше, чем 100, обратным преобразованием Лапласа (*L*-1) временную функцию Σехр(-*t*/*T*1,2i) можно преобразовать в набор дельта–функций δ(*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 сигнал/шум = *С/Ш* < 100 наблюдается смещение величин *T*1,2iи искажения весовых коэффициентов и использование *L*-1 дает погрешность в определении времен релаксации. Но такие уровни шумов в ЯМР-эксперименте – обычное явление.

Поэтому определение ЯМРР-параметров нами осуществлялось путем построения огибающей в полулогарифмическом масштабе от времени и графоаналитического разделения полиэкспоненциальной огибающей на компоненты, в которой населенности *Р*i соответствуют точкам пересечения аппроксимирующих экспоненты прямых с осью ординат (см. напр.[10]). Для каждой компоненты с временем релаксации *Т*2i и амплитудой *А*i после логарифмирования будет выполняться соотношение ln(*A*t/*A*0) = -*t*/*T*2i + ln*A*i. Путем последовательного вычитания из экспериментальных точек теоретических прямых, соответствующих компонентам, начиная с самой длинновременной, последовательно получают *Т*1,2i и *А*i для протонных фаз. За постоянную *Т*1,2i принимается время, в течение которого амплитуда сигнала спин-эхо уменьшается в *е* раз. Мы разлагали огибающие на две и три компоненты, поскольку их времена релаксации отличались в 4-5 раз.Результаты такого анализа на мониторе компьютера приведены на рис. 2.

 

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*1i и спин-спиновой ,*T*2iрелаксации и населенностей протонных фаз *P*1i и *P*2i . Параметры измерений задаются в верхней левой части экрана.

Максимальная погрешность воспроизводимости амплитуды сигнала γВ в методе ЯМРР при использовании 8-разрядного АЦП γВ = 100%/2⋅256 = ± 0,2%. Линейность амплитудного детектора составляла не менее 40Дб, что обеспечило линейность амплитудных измерений в пределах *N =* λмах- λмин = 28 = 256.

Дополнительнаяпогрешность γд, вызванная изменением поля магнита *Н*о от температуры внешней среды, описывается уравнением:

ν(кГц) = γ*Н*о/2π = 9200 (кГц) – 4,47 {*t* (oC) – 15}( кГц/0С) (4)

То есть «расстройка» поля магнита в 22,5 кГц при перепадах температуры на ± 5оС соответствует γд = ± 0,24 %. Но это не сказывается на настройке на резонанс, поскольку ширина полосы датчика составляет 800 кГц, а приемного тракта 300 кГц. Погрешность от неоднородности поля магнита составляет δ*Т*2/*Т*2 = 1 %. Неоднородность радиочастотного поля *Н*1 минимизируется использованием рулонной катушки датчика и < ± 0,3%. Стабильность длительностей импульсов обеспечивается фиксированными уровнями цифровых микросхем. Стабильность питающих напряжений составляет ± 0,2 %. Поэтому общая дополнительная погрешность составила γд ≈ ± 0,94 %.

Систематические и дрейфовые погрешности от изменений характеристик аппаратуры устраняются коррекцией по стандартным образцам с известными временами релаксации. Стабильность температуры в термодатчиках поддерживается с точностью ± 0,20С, что соответствует систематическойпогрешности γс = ± 0,25 %. Таким образом, инструментальная погрешность составляет: γо = ± 1,44 %.

 Погрешности обработки огибающей спин-эхо связаны с погрешностью процесса разделения огибающей спин-эхо на компоненты и для однократных измерений времен релаксации составляют 3-4 % отн. и 2 % отн. амплитудных и снижалась в (*n*)1/2 раз путем *n* накоплений амплитуд сигналов спин-эхо ЯМР.

**3. Результаты экспериментальных исследований**

**3.1. Фрактальность ССЕ-структур в НДС**

 Процесс упорядочения в НДС по мере роста их плотности и карбонизации с ростом 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*) ∝ *L*d, где *d* –показатель скейлинга массы.

Методом ЯМРР нами было установлено, что в нефтях имеет место соотношение между населенностями *Р*С протонов, играющих роль *M*(*L*) массы протонной фазы *С*  и межпротонным расстоянием *R*ij характеризующим размеры *L*:

 *Р*С = *R*ijd (5)

Другим признаком фрактальности является зависимость оптического рассеянья света в БИК-диапазоне спектра. Согласно работе [12] при наличии фрактальных структур и агрегации, как обобщение уравнения Смолуховского должна наблюдаться зависимость интенсивности рассеянья света в виде:

*I*(*k*) ∝ *k*-x, (6)

где *к* = (4π/λ) sin(θ/2), θ - угол рассеяния. Такая зависимость в нефтях в диапазоне плотностей ρ = 847.5 ÷ 901 кг/м3 для длин волн λ = 1.85-2.05 мкм в малых углах θ = 2.5-170 нами действительно наблюдалась и может быть описана зависимостью

 (∑2.517 *I*i)/*I*0 = 2.364 1015 exp(-ρ/Δρf) (7)

где Δρf = 24.1 кг/м3 –параметр «квантования», который, как мы предполагаем, указывает на группирование нефтей по плотности через интервал ~24 ± 7 кг/м3.

 Однако, параметр квантования Δρf = 24 кг/м3 не столь однозначно подтверждается альтернативными исследованиями. Нами были обобщены данные многих авторов для зависимости вязкости от плотности ν20(ρ) (сСт), а также концентраций асфальтенов *А*(ρ) и смол *С*(ρ) в интервале плотностей ρ = 700 ÷ 990 кг/м3 НДС и было установлено, что зависимость не является монотонной, а демонстрирует экстремумы вязкости ν20(ρ), концентраций асфальтенов *А*(ρ) и смол *С*(ρ). Максимумы вязкости ν20(ρ) могут быть интерпретированы как плотности группирования упорядоченных структур ССЕ. Кванты плотности Δρ с коэффициентом корреляции *R*2 = 0,947 и ошибкой *S* = 11,4 для нефтей (рис.3) подчиняются зависимости:

Δρ = 1213 – 1.32ρ, (8)

Для нефтяных остатков зависимость Δρ с *R*2 = 0,944 и ошибкой *S* = 5,1

Δρ = 291 – 0.232ρ, (9)



Рис. 3. Изменения скачков плотности Δρ в зависимости от плотности ρ для НДС.

Параметр квантования Δρ меняется в диапазоне Δρ = 20-150 кг/м3. Это отличается от Δρf = 24.1 кг/м3 по данным рис.3, но следует учитывать, что интенсивность рассеяния света наблюдался в узком диапазоне плотностей ρ = 847.5 ÷ 901 кг/м3.

 Данные изменения Δρ можно объяснить изменением фрактальности в НДС, а ρ = 920 кг/м3 можно рассматриваться как переход в новое состояние НДС - к гель-структурам нефтяных остатков. Это важная аномальная точка в ряду НДС.

**3.2. Отклонения параметров ЯМР-релаксации от решеточной модели в НДС**

В ходе исследований НДС разной степени карбонизации [13-24] нами были выявлены многочисленные отклонения зависимостей ЯМР-параметров от используемых теорий ЯМР-релаксации [25-27], согласно которым в скорость релаксации (*Т*1,2)-1 (ур.(10)) дают вклад модуляции диполь-дипольных взаимодействий от двух типов молекулярного движения: внутримолекулярное (*Т*1,2)-1int, характеризующее реориентационное движение CH3 групп, вращательное движение бензольных колец, а также cis-trans конфигурационное движение CH3–CH2–CH2… цепочек; и межмолекулярный вклад (*Т*1,2)-1tr от трансляционных форм движения молекул:

 (*Т*1,2)-1 = (*Т*2i)int-1 + (*Т*2i)tr-1 = 3γ4*h*2τR/8π2*R*ij6 + πγ4*h*2 *N*IτD(1+2*a*o/5*D*τD)/4*a*o3 (10)

где γ/2π = 4256 рад/сек⋅гаусс – гиромагнитное отношение протонов, *h =* 6,626⋅10-34Дж/с – постоянная Планка, *N*I = 6,75⋅1028 м–3 – число спинов в см3, *a*o – средний молекулярный диаметр, *R*ij – среднее межпротонное расстояние, τR и τD – времена корреляции вращательного и трансляционного движений (τD = *a*o/12*D*), *D –* коэффициент самодиффузии.

 Во всех НДС (кроме углеводородов - УВ) наблюдается неравенство времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации *Т*1i > *T*2i, что вступает в противоречие с теориями ЯМР-релаксации [25-27].

 В коллоидных системах обычно (*Т*2i)int-1 >> (*Т*2i)tr-1. Так, даже для компактных молекул бензола (*Т*2i)tr-1 составляет 4,5% от всей скорости релаксации [12]. Поэтому в высокотемпературном приближении 2πντR<<1 можно учитывать только (*Т*2i)int-1 от внутримолекулярного движения цепей и диполь-дипольного взаимодействия ассоциатов. Это позволяет использовать связь τR с вязкостью η как:

τR = 4πη*a*3/3*кТ* (11)

где *а* - размер частицы. Тогда подстановка (11) в (10) дает:

η*Т*2А/*Т* = соnst/∑*R*ij-6 (12)

т.е. постоянство *R*ij должно приводить к постоянству η*Т*2/*Т =* const, что и наблюдается экспериментально для УВ и нефтей. Но при переходе к средним, тяжелым нефтям и к нефтяным остаткам графики (*Т*2i)int-1 характеризуются наклонами температурных зависимостей, увеличивающими крутизну с понижением температуры [13, 14] и невыполнением ур.(12), что свидетельствует об изменениях локальных (в области фазовых переходов) энергий активации *Е*Аi молекулярного движения.

В гудронах и битумах по мере увеличения температуры размягчения (карбонизации) наблюдается уменьшение амплитуды сигнала ЯМР [15-17]. Зависимость *А*1*/А*1СТ отношения первой амплитуды сигнала эхо (пропорциональное концентрации протонов) к амплитуде стандартного образца того же объема дает:

 *А*1/*А*1СТ  = 0.645(ln*B* - ln*T*p) (13)

свидетельствующая об уменьшении протонной концентрации, т.е. росту межпротонных расстояний. Здесь *Т*р – температура размягчения битума, *В -* константа. Обратная зависимость *Т*р от *А*1/*А*СТ (для 1000С ) имеет вид:

 *Т*р = *В*exp(-1.553 *А*1/*А*1w) (14)

где *В* = 2950С не зависит от температуры измерения и равно величине *Т*р чистого асфальтена или нижней границе окисления аморфного углерода. Это еще одна важная аномальная точка в ряду НДС.

 Если сравнить данные по населенностям протонов наиболее твердой фазы (ядра ССЕ) *Р*с с результатами измерений концентрации асфальтенов *Асф* в зависимости от температур размягчения *Т*р = 30-490С [17,18], можно видеть, что значения *Р*с и *Асф* изменяются пропорционально и при экстраполяции до *Т*Р = 720С стремятся к одному значению ≈ 40%. Населенность *Р*В, отнесенная к маслам уменьшается с ростом *Т*Р, что соответствует уменьшению доли масляной фазы при переходе к более твердым битумам с большей степенью карбонизации и большим количеством ССЕ. Населенность *Р*А, соответствующая высокоподвижным, алифатическим цепочкам смол, имеет ступенчатый вид зависимости, характеризуемый резким изменением *Р*А в диапазоне температур размягчения *Т*РП = 45-480С. Резкое уменьшение *Р*А выше *Т*РП может характеризовать все большее участие фрагментов молекул смол в образовании ССЕ и дающих вклад в *Р*С. Сама *Т*РП, по-видимому, характеризует тот критический состав, при котором следует ожидать экстремальных изменений физико-механических свойств битума, когда объем сольватной оболочки уменьшается настолько, что можно уже говорить не о ССЕ в дисперсионной среде масел (мальтенов), а об упакованных кристаллизованных структурах с ближним упорядочением. Действительно, в этой области *Т*РП нами обнаружены экстремумы в зависимости дуктильности, пенетрации, температуры вспышки [18], которые в отличие от данных [28] не подчиняется линейным зависимостям.

 В ходе термообработки в ряду первичные асфальтены ⇒ вторичные асфальтены ⇒ карбены ⇒ кокс идет четко выраженный процесс структурно-динамического упорядочения (СДУ) и повышается содержание С, а содержание Н, S, О и N снижается. Процесс в виде ступенчатого фазового перехода сопровождается уменьшением массы и объема молекул, уплотнением и упорядочением трехмерной структуры в направлении образования столбчатой графитоподобной упаковки поли-конденсированных гексагональных карбоциклических пластин, с превращением в кокс с содержанием С = 1-2 % [29,30]. Упорядочение в результате сопряжения ядер ассоциатов через ковалентные связи приводит к образованию кокса, т.е. графитизации. Процесс является экзотермическим.

**4.Теоретическая интерпретация данных ЯМР- релаксации в НДС**

Таким образом, к выявленным в ходе исследований НДС отклонений ЯМР-параметров от значений, предсказываемых теориями ЯМР-релаксации [25-27] в молекулярных жидкостях относятся: неравенство времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации *Т*1i > *T*2i, невыполнение соотношения η*Т*1,2/*Т* = const, локальные перегибы в зависимостях *Т*1,2 от ρ, концентраций *Асф* и *См*, *Р*А,В от η, наличие температурных областей резких изменений *Т*1i и *T*2i и *Р*i, которым соответствуют разные энергии активации *Е*А, структурно-динамические фазовые переходы (ФП) между ними, не соответствующие критериям ФП первого и второго рода. В рамках существующих теорий ЯМР-релаксации эти аномалии не находят объяснения и не учитываются особенности релаксации, связанные со СД-упорядочением. Все они дают равенство времен *Т*1 = *Т*2 для высокотемпературного приближения ωоτс<<1, характерного для обычного состояния НДС.

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

1. Механизм релаксации, связанный с возможным формированием надмолекулярных структур как первичной стадии СД-упорядочения, что должно учитываться в теории ЯМР через неусредненные молекулярным движением члены (А и В) гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия [Chizhik ];

2. Наличие наиболее вероятных положений протонов или частиц в решеточной модели вязкой жидкости должно привести к новому виду парного потенциала межчастичных взаимодействий (ППМВ).

 3. ППМВ должен описывать обобщенную модель СД-превращений при переходах между видами НДС в ряду: УВ ⇔ НЕФТЬ ⇔ МАЗУТ ⇔ ГУДРОН ⇔ БИТУМ ⇔ КАРБЕНЫ ⇔ КОКС.

**4.1. Модель сложной структурной единицы НДС**

 На основе полученных экспериментальных результатов в НДС и теоретических расчетов в модельных системах нами предложена модель ССЕ, по которой:

1. Ядро ССЕ состоит из молекул асфальтенов обладающих максимальной энергией ППМВ, наличием свободных парамагнитных радикалов, минимальной подвижностью и удовлетворяющих условию «жесткой решетки» ω0τС >> 1;

2. Сольватная оболочка имеет, по меньшей мере двойную структуру:

* сольватная оболочка 1 из молекул смол и ароматики, обладающих вращательной подвижностью алифатических групп,
* сольватная оболочка 2 из молекул смол, ароматики и цикланов, способных обмениваться с молекулами дисперсной фазы.

3. В дисперсионной среде (media) имеет место интенсивная диффузия и обмен, приводящие к усреднению времен релаксации в соответствии с формулой:

*Т*1,2media-1 = ∑ *P*1,2i*Т*1,2comp-1  (15)

где *Т*1,2media-1, *Т*1,2comp-1  и *P*1,2i – усредненные скорость релаксации дисперсионной среды, скорость релаксации и населенность компонентов среды.

Для данной модели вклады в скорости релаксации от вращательного и поступательного движений в приближении ω0τс << 1 будут иметь вид:

 (*Т*1rot-1) = (*T*2rot-1) = 3γ4*h*2 *r*ij-6 τrot/2 (16)

 (*T*1tr)-1  = (*T*2tr)-1 = πγ4*h*2*N*j/2*aD*tr  (17)

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

*T*1-1 = *Р*S((3/2)γ4*h*2∑*r*ij-6 τrot)solv,media + *P*M((π/2)γI4*h*2Nj/*aD*tr)media (18)

*T*2-1= *P*N (9γ4*h*2∑*r*ij-6)nuc+*P*S((3/2)γ4*h*2*r*ij-6 τrot)solv,med +*P*M((π/2)γI4*h*2*N*j/*aD*tr)med (19)

 Данные формулы отражают тот факт, что для спин-решеточной релаксации должны учитываться вращательный вклад как для сольватной оболочки 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 ωτ <<1 в спин-спиновой релаксации кроме упомянутых вращательного и поступательного вкладов следует учитывать укорочение *Т*2 вследствие наличия “жесткой решетки” в пределах ССЕ и неусредненных диполь-дипольных взаимодействий.

 В нефти в среднем асфальтенов содержится *Асф* = 4%, смол *С* = 12%, и если основываться на представлениях о ядре ССЕ в виде цилиндра со средней длиной 20А и диаметром 15А, то расчет решеточной суммы с учетом межпротонных расстояний для ядер из асфальтенов в предположении обьемно-центрированной кубической решетки дает: (∑*r*ij-6)nucl= 0.058 A-6. От протонов на поверхности ядра с *r*ij= 8 A решеточная сумма будет равна ∑*r*ij-6 = 3.56⋅10-5 A-6 и соответственно время релаксации в «жесткой решетке» будет равно *Т*2rl = 0.59 мсек. Соответственно вращательные и поступательные вклады в скорость релаксации от протонов сольватной оболочки 1 с расстояниями *r*ij = 2.6 A, сольватной оболочки 2 с *r*ij = 2.2 A , cреды с *r*ij = 2.4 A будут:

(*Т*2-1)nucl = 1.69⋅103 с-1 c долей протонов в ССЕ c *Р*nucl = 6.9 %; (*Т*2-1)solv1 = ((3/2)γ4*h*2*r*ij-6τrot)solv1 = 74.73⋅1010⋅τrot c *Р*S1 = 20.77% , (*Т*2-1)solv2 = ((3/2) γ4 *h*2 *r*ij-6 τrot)solv2 = 1.56 ⋅107⋅τ rot c *Р*S2 = 72.3 %, (*Т*2-1)media = ((3/2) γ4 h2 *r*ij-6 τrot)med = 1.56⋅107τrot. Вклад (*Т*2 rl)-1  от “жесткой решетки:

 (*Т*2 rl)-1  = 2/√(3/4)γ4*h*2*I*(*I* + 1)∑*r*ij -6  (20)

так как для Гауссовой формы линии можно принять δω = √*M*2, где δω и *M* - соответствеено полуширина линии ЯМР и ее второй момент. В нефти среднее межпротонное расстояние можно принять равным *r*ij ≈ 2.4 А, тогда если в НДС возникает упорядоченная надмолекулярная структура в виде ССЕ с населенностью протонов *Р*SU и межпротонным расстоянием, уменьшенным в *у* раз т.е. *yr*ij (равным 2.2 А как в среднем в ароматике [12]), то в остальной *Р*med среде НДС *r*ij будет в *х* раз больше, т.е. *xr*ij , где *x* = (1- *у*3 *Р*SU)/*Р*Med т.к. (*yr*)3*P*SU + (*xr*)3*P*Med = *r*3, *P*Med = 1 - *P*SU. Тогда, поскольку в соотношения для времен релаксации входят *r*ij через решеточные суммы, то отношение экспериментальных значений *Т*1экс к теоретическим *Т*1 будет всегда >1 и будет описываться уравнением:

 *Т*1экс/*T*1 = *P*Med/[1 - *y*3(1 - *P*Med)] (21)

где экспериментальное *Р*1,2Med связано с вязкостью η нефти полученной нами эксперимепнтальной зависимостью [13], описываемой уравнением:

 *Р*1,2Med = exp(- η) + 0.63 exp(-η/264) (22)

Значения *Т*1, полученные из ур.(24) с учетом экспериментальных значений *Р*M дают весьма хорошее совпадение наших экспериментальных *T*1exp [13, 18] и рассчитанных *Т*1 с учетом перераспределения протонов в результате упорядочения в НДС с образованием ССЕ. При этом выполняется условие:

 η*T*1exp/*T* = 5.8/{*P*M/[1 - *y*3(1 - *P*M)]}- 6) (23)

Указывающее на зависимость параметра η*T*1exp/*T* от упорядочения в НДС.

 **4.2. Парный потенциал межатомных взаимодействий (ППМВ)**

 При расчетах межатомных взаимодействий обычно берется ППВ Лондона-Леннарда-Джонса (ЛЛД):

 *U*(*R*) = 4ϕo [(*D/R*)12 - (*D/R*)6] (24)

с *U*(*R*) = 0 при *R = D*, положением минимума при *R*m = 21/6*D*, где *D* - эффективный диаметр частиц, ϕo - глубина потенциальной ямы. В «решеточной жидкости», в которой атомы (или частицы) испытывают «структурно-динамическое упорядочение» (СДУ) в виде диффузии с радиальным распределением частиц ССЕ, повидимому, можно предположить наличие не одного, а нескольких минимумов в ППМВ, соответствующих наиболее вероятным межатомным расстояниям.

Такое предположение не является невероятным. На наличие второго минимума, соответствующего агрегации капель в водомасляной эмульсии, указывает теория Дерягина -Ландау-Фервека-Овервея (ДЛФО) [31]. В работе Wu [32] показано, что парная «делокализация» 8 порядка, с фиксированными позициями минимумов *U*С\* = -15/16εо(σi) является универсальным явлением для всех молекулярных кластеров σi. В теории Берри-Смирнова [33] для кластеров также предполагается множество минимумов поверхностного парного потенциала. Но эти предположения основаны на расчетах или компьютерном моделировании и нет экспериментального подтверждения данного явления.

 Для ССЕ предположим ППМВ, записанный в виде:

 *U*(*R*) = 4ϕo[(a/R)12 - (*А/R*)exp(- α*R*)|cos(β*R*)], (25)

сочетающем потенциал ЛД (в области отталкивания) и потенциал Кирквуда, полученный из общих принципов статистической механики:

 *U*(*R*) = 1 + (*А/R*)exp(- α*R*)|cos(β*R* +δ)] (26)

где *А* - постоянная, α, β и δ- подгоночные постоянные.

 Используя ППМВ можно вычислить многие физико-химические параметры, характеризующие гетерогенную систему: поверхностное натяжение, энтропию, вязкость и др. Для вычисления вязкости воспользуемся формулой Борна-Грина [34] для частиц массой *М*:

η = {сπ*n*2*M* 1/2/(3*kT*)1/2}∫{*R*3*dU*(*R*)/*dR*} [1 - *g(R)*]*dr* (27)

где *с* - константа, *n*- числовая плотность частиц, *R* - расстояние между ССЕ. Подставив ур.(26) в ур.(27) и структурно-динамическое упорядочение ССЕ в виде радиальной функции распределения (РФР) [18] при диффузии:

 0 для 0 < *R* < *d*

*g*(*R*) = {*v*∑*n*k δ(*R - R*k)/4π*R*k 2  для *d < R ≤ R*l (28)

1 для *R ≥ Rl*+1

где *v* = 1/*n* - обьем элементарной ячейки, *n* - число атомов в единице обьема, *n*k - число ядер в *к*-й координационной сфере, *R*k - радиус *к*-й координационной сферы, *d* – расстояние наименьшего сближения, получим:

η = {сπ*n*2 *M*1/2/(3*kT*)1/2}4ϕ0 ∫{*R*3*d*[(*D/R*)12 - exp(-α*R*)⋅|cos(β*R*)|]/*dR*}[1 - *g*(*R*)]*dR* =

= {10сπ*n*2)(2040/ρ-1.88)1/2(3kT)1/2}4ϕo ∫{*R*3*d*(*a/R*)12/*dR*- *Аd*[exp(-α*R*) ⋅|cos (β*R*)|]/*dR*}

⋅[1- *g*(*R*)]*dR* = {10сπ*n*2)(2040/ρ - 1.88)1/2(3kT)1/2}4ϕo [4*a*3/3 – *A*exp(-α*a*)|cos(β*a*)|+

+ 12*a*12 ∫(*g*(*R*)/*R*10)*dR* - *A*∫exp(-α*R*)*g*(*R*){α|cosβ*R* | + β|sinβ*R*|}] (29)

Интегрирование возьмем от *а* до расстояния *r*. Тогда ур.(32) примет вид:

η = {10аπ*n*2)(2040/ρ - 1.88)1/2(3kT)1/2}4ϕo[4a3/3 - Aexp(-αa)|cos(βa)| +

+ (12a2/4π*n*)∫(*N*k/*r*12)δ(*r-r*k)*dr*-(*A*/4π*n*)∫exp(-α*r*)(*N*k/*r*2)δ(*r-r*k){α|cosβ*r*|+β|sinβ*r*|}*dr*] = ={10аπ*n*2)(2040/ρ -1.88)1/2(3*kT*)1/2}4ϕo [4*a*3/3- *A*exp(-α*a*)|cos(β*a*)|-(*N*k/*nr*2)δ(*r-r*k))⋅

 [0.11*a*2/*r*9 - 0.08*A*exp(-α*r*)|cos(β*r*)|+0.08*A*[(α2- β2)/(α2+β2)]exp(-αa)|cos (βa)|}] =

= (-2.29 *с*ϕо1019)(2040/ρ - 1.88)1/2⋅[10-26 - *A*exp(-α*a*)| cos (βα)| +

+ 6.4⋅106*A*{exp(- α*r*)|cos (β*r*)|- (α2 - β2)/(α2 +β2 )exp (-α*a*) | cos (β*a*)|] (30)

или после пренебрежения малыми членами:

η = (-2.29*с*ϕо10 19)(2040/ρ -1.88)1/2 [- *A*exp(-αa )|cos(βα)| +

+ 6.4⋅106 *A*{exp(- α*r*)|cos (β*r*)| - (α2 - β2)/(α2 +β2) exp(-α*a*)|cos(β*a*)] (31)

 Ранее полученные нами экспериментальные зависимости дают основание предполагать, что при достижении нефтями значений вязкости η = 5-6 спуаз (плотности ρ = 850 кг/м3), что соответствует концентрации асфальтенов *Асф* = 1.5%, в нефтях происходят структурные изменения, приводящие к изломам в зависимостях как ЯМР-параметров, так и физико-химических свойств. Специфическая форма введенного ППМВ отражает наиболее вероятные межчастичные расстояния в решетке вязко-структурированной жидкости. Учтем это влияние на зависимости вязкости нефтей от плотности. При этом будем считать, что взаимодействие осуществляется между ядрами ССЕ, имеющими по [2] средний диаметр 20-22 А. Для вычислений вязкости воспользуемся формулой Борна-Грина [34], устанавливающей связь между вязкостью, ППМВ - *U*(*r*) и РФР - *R*(*r*) для молекул массой *М*. Поскольку мы ищем η(ρ), для *М*(ρ) воспользуемся эмпирической формулой, полученной нами экспериментально [5, 18]:

*M* (ρ) = 2040/ρ -1.88 (32)

 Расчеты в предположении ППМВ типа ЛД и равномерном распределении частиц ССЕ (что предполагает РФР *R*(*r*) = const < 1), дают:

η = {аπ*n*2*M*1/2/(3*kT*)1/2}∫{*r*3*d*[4ϕ0(*D/r*)12- 4ϕ0(*D/r*)6]/*dr*}[1 - *R*(*r*)]*dr* =

= *С*(- ϕо⋅10-27)(2040/ρ-1.88)1/2 (33)

т.е. повторяетcя зависимость массы от плотности *М*(ρ), качественно совпадающая с экспериментальной и в ней отсутствует излом, что и следует ожидать для УВ.

 Теперь предполагаем распределение частиц вокруг диффундирующей введя РФР и полагая, что при диффузии по меньшей мере для первой координационной сферы, сохраняется упорядоченная гексагональная плотноупакованная решетка, причем расстояние между ССЕ составляет *R*k = 65-90 A (концентрация асфальтенов *Асф* = 1-1.5%). Кроме того, в уравнение введем ППМВ, предполагая его вид (ур.26), учитывающий локальные минимумы на расстояниях наиболее вероятных (упорядоченных) положений ССЕ. Расчеты дают, что первый минимум ППМВ должен появиться на расстояниях *r* = 39-47 A, что соответствует максимальным значениям плотностей исследованных нефтей и концентрации асфальтенов *Асф* = 7%; второй минимум - на расстояниях *r* = 6.5-9 нм, при плотностях ρ = 850 кг/м3, вязкостях η = 5-6 сспуаз, *Асф* = 1-1.5%, т.е. в области излома зависимости ФХС и ЯМР-параметров от плотности нефти; третий минимум - на расстояниях *r* = 12.8-15 нм при *Асф* = 0.2%, при которой начинают возникать ассоциация асфальтенов.

Теоретический расчет вязкости η с учетом ур(26) сделан для расстояний *r* = 0.4 – 15 нм между ССЕ и значения ϕо = 4 ккал/моль, характерного для Ван-дер- Вальсового типа взаимодействия при подгоночных параметрах α = 107, *А* = 100. Теоретическая кривая, рассчитанная с использованием ур. (26, 28,31) демонстрирует излом при плотности ρ ≈ 850 кг/м3. Таким образом, введение ППМВ с набором минимумов и РФР, предполагающим упорядочение в НДС в виде дискретного распределения частиц ССЕ по наиболее вероятным координационным сферам вокруг диффундирующей, объясняет ход аномальной зависимости η(ρ).

**5. Обобщенная модель СД-превращений при переходах между видами НДС в ряду УВ ⇔ НЕФТЬ ⇔ МАЗУТ ⇔ БИТУМ ⇔ КОКС**

На основе структурно-динамического анализа, по полученным ЯМРР данным можно сформулировать обобщенную модель изменения степени структурного упорядочения (с ростом степени карбонизации) начиная от углеводородов и кончая твердыми битумами. На Рис.4 представлены отношения *Р*А/*Р*С населенностей протонов фаз дисперсионной среды *Р*А к фазе асфальтенового ядра *Р*С, совмещенные с отношениями *С/А* концентраций смол С к асфальтенам *А*. В Таблице 1 сведены ФХС и ЯМР-параметры разных видов НДС.

Рис.4. Отношения экспериментально полученных методом ЯМРР населенностей *Р*А/*Р*С (точки □), совмещенные с отношениями *С/А* концентраций смол *С* к асфальтенам *А* (точки ○). Точки ■ и ● - экспериментальные максимумы и минимумы *С/А*. Сплошная кривая – аппроксимация экспериментальных данных.

Аппроксимация экспериментальных зависимостей *Р*А/*Р*С и *С/А* от плотности ρ, приведенная в виде сплошной кривой на рис.4, дает зависимость *С/А* для максимумов с коэффициентом корреляции *R*2 = 0.973, ошибкой *S* = 0.53 и скачками плотности Δρ = 50, 60, 85, 50, 80 в виде:

*С/А* = 1706ехр(-0.006ρ), (34)

для минимумов *R*2 = 0.861, *S* = 0.39 c Δρ = 82, 60, 60, 50, 40:

*С/А* = 460ехр(-0.006ρ), (35)

 Зависимость отношения *Р*А/*Р*с и *С/А* на рис.4, указывает на наличие экстремальных значений *С/А* от плотности и температуры размягчения т.е. зависимости толщин сольватных оболочек при значениях плотности, вязкости и температур размягчения, совпадающих с аномальными точками. Кроме того, по мере увеличения вязкости НДС η, которая связана с ρ [5,18], наблюдается рост скорости релаксации *Т*2А-1 с аномалиями в виде изломов и экстремумов при η20 = 1.5 спз, η20 = 5-6 спз, η20 = 40 спз, η50 = 150 спз, η50 = 700 спз, η50 = 1000 спз и *Т*КР ≈ 45- 480С.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить модель структурных изменений в НДС при переходах УВ ⇔ легкие нефти ⇔ средние нефти ⇔ тяжелые нефти ⇔ мазут ⇔ гудрон ⇔ мягкий битум ⇔ твердый битум ⇔ карбены ⇔ карбоиды ⇔ кокс c аномалиями, проявляющимися в виде:

- первого I излома *Т*2А-1 и локального минимума *С/А*, которые наблюдаются при переходе от УВ с концентрацией асфальтенов *Асф* < 0.02% (когда выполняется условие η*Т*1,2/*Т* = соnst) 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 *Т*2А-1 и максимум *С/А*, которые наблюдаются при *Асф* = 1.5%, *См*  = 7%, η = 6 спз, при переходе от легкой нефти к средней при расстоянии между ССЕ *h* ≈ 7 нм, когда межчастичные взаимодействия уже достаточно велики и следует учитывать РФР при диффузии ССЕ;

- третьего излома III *Т*2А-1 и минимум *С/А* наблюдается при переходе к тяжелым нефтям c *Асф* > 7%, *См* > 22-24%, η20 > 40 спз, ρ > 900 кг/м3, межчастичными расстояниями *h* < 4нм. Область тяжелых нефтей перекрывается с областью мазутов, с характерными концентрациями *Асф* = 1.5-7.7%, *См* = 6-20% η50 = 170-800 спз;

- перехода IV к мазуту вызывает перегиб в η50(ρ) при ρ ≈ 950 кг/м3. При переходе к нефтяным остаткам, гудронам и битумам параметр η вязкости заменяется на температуру размягчения *Т*р. По [35] при переходе от тяжелых нефтей к битумам, соответствующим *Асф + См* = 35%, наблюдается излом *Т*1, что связывается автором [35] с переходом в критическое состояние с изменением размеров ССЕ;

- переход V к гудронам с *Асф* = 8-12%, *См* = 20-34% характеризуется экстремумом зависимости *Т*2А-1 и максимумом *С/А*,

- переход VI от гудронов к битумам с локальными максимумами *Т*2А-1 и *С/А* возникает при ρ ≥ 1000 кг/м3 и расстояниях *h* ≈ 4нм между ССЕ. Структура ССЕ существенно изменяется, появляется дальнее упорядочение с отсутствием (при комнатных температурах) трансляционной подвижности ССЕ (*Т*р = 26-270С);

- переход VII в битумах - аномалии в зависимостях *Т*2А-1, *Р*А/*Р*С и *С/А* наблюдаются в интервале температур размягчения *Т*КР ≈ 46 ± 2 0С, концентрации *Асф* ≈ 22.5%, расстоянии *h* ≈ 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 c *h* ≈ 2 нм;

- следующая стадия перехода к карбенам, повидимому наблюдается при *Т*Р > 720С. При этих температурах должна наблюдаться агрегация карбенов в карбоидные кристаллиты и сильное влияние парамагнитных центров свободных радикалов. Последнее нивелирует проявления структурных изменений на времена релаксации, что видно на экспериментальных зависимостях;

- переход к коксу cоответствует: пределу аппроксимации *Р*В → 100%; нулевому значению нормированной амплитуды *А*1/*А*1ст спин-эхо ЯМР, что характеризует практическое отсутствие атомов водорода в НДС, *h* < 2 нм температуре размягчения чистого асфальтена *Т*р ≈ 3000С или возгорания аморфного графита.

 Таким образом, переход от молекулярных УВ к коксу характеризуется 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. Действительно по результатам наших измерений (см.Таблицу 1.) времена релаксации *Т*2А и *Т*2В начиная с мазуто-гудронов практически стабилизируются на уровне *Т*2А = 2-4.7 мс и *Т*2В = 0.35-0.46 мс. Населенности протонов *Р*В 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 [36, 37], и для тяжелых нефтяных остатков мы можем говорить о гексагональной плотной упаковке (ГПУ) цилиндров ССЕ с тонкой прослойкой УВ смол толщиной ≈ 32 А для гудрона и ≈ 5 А для твердых битумов. Это согласуется с данными [8], по которым в состав оболочек ССЕ входят УВ состава С8Н18-С16Н34 с длиной УВ цепочек ~ 20-40 A, и можно говорить об их упорядочении.

 Экспериментальная зависимость отношений *С/А* (Рис.4) может быть аппроксимирована формулой (ρ - в кг/м3):

 *С/А* = 576.4exp(-0.006ρ)[1.8 + cos(-0.1ρ +299)] (36)

отражающая периодичность *С/А* с экстремумами в точках переходов между видами НДС и переменность радиуса *R* ССЕ, зависящего от толщины сольватного слоя. Как видно из рис.4, ур.(36) достаточно согласуется с экспериментом.

 Экспериментальные ФХС и ЯМР-характеристики НДС Таблица 1

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Пара-метры |  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*ССЕ (A)  | > 80  | > 80 | 60-80 | 40-70 | 40-70 | 40-60 | 40-50 | 35-45 |
| ρ (кг/м3) |  до 780 | 780-850 | 850-900 | 900-930 | 900-980 | 935-1060 | 1000- | >1100 |
| η20,50,80(спз) | η200.24-4 | η201.5-8.0 | η208-38 | η2034-140 | η80cp25 | η8011-157 |  - |  - |
| М.в.(а.е.м) | 50-200 | 50-200 | 200-260 | 250-450 | 450-670 | 600-680 | 680-900 | 900-1400 |
|  *С/А* | ∞-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 |
|  *Р*В (%) |  0 |  0-20  | 20-45 | 45-80 | 64-82 | 89 | 84-96 | 93-96 |
| *Т*2А (мс)  | 0.7-14 с |  0.3-1 с | 50-300 | 18-50 | 1.4-11 | 2.2 | 2-4.7 | 2.3-3.8 |
| *Т*2В (мс) |  -  | 20-90 | 10-20 | 0.5-10 | 0.45-3 | 0.46 | 0.3-0.4 | 0.3-0.4 |
| *Т*2rot (мc) | 600-900  | 300-1500 | 70-280 | 15-67 | 8.5 | 2.6 | 2.6 | 2.6 |

Для описания устойчивости таких дисперсных систем, как эмульсии чаще всего применяется теория Дерягина-Лондона-Вервея-Овербека (ДЛВО) [31], либо модификации на ее основе. Согласно теории, частицы подвергаются воздействию двух видов дальнодействующих сил: ван-дер-ваальсовых сил притяжения и отталкивания частиц. Притяжение действует на дальние расстояния по уравнением:

*U*пр *= - AD/*12*h* (37)

где *А* = π2n2β ≈ 0.5⋅10-12 ÷ 4\*10-12 эрг - константа Гамакера, *D* - диаметр частиц, *h* - расстояние между поверхностями частиц.

 В более общем виде суммарная (молекулярно-дисперсионная, электростатическая, структурная) энергия взаимодействия между двумя микрочастицами радиуса *r* определяется формулой [38]:

*U*(*h*)/*kT =* (*U*i+ *U*M + *U*S)*/kT,* (38)

*U*(*h*)/*kT =* {πεεo*r*ϕ2lg(1 + exp(-χ*h*)) – *AГr*/12*h* + π*rl*2*K*exp(-*h/l*)}/*kT* (39)

где *АГ*, ϕо, *l, K* – константа Гамакера, потенциал Штерна, размеры приповерхностного структурно-упорядоченного слоя воды, константа упругих свойств приповерхностного слоя; χ - параметр Дебая двойного электрического слоя (ДЭС), величина которого определяется ионной силой раствора электролита *I*, числом Фарадея *F*, диэлектрической постоянной среды ε, электрической постоянной εо, газовой постоянной *R*, температурой *Т* и величина которого антибатна приведенной толщине ДЭС λ:

λ = 1/χ = √εεо*RT*/2*F*2*I* (40)

Энергию парного межчастичного взаимодействия оценивают в единицах *kT.*

 На рис. 5. приведены рассчитанные зависимости ППМВ  *U*(*h*)/*kT* от расстояния *h* между поверхностями частиц ССЕ с постоянным радиусом ядра *r* = 1 нм и меняющейся толщиной *l* сольватного слоя в соответствии с *С/А* на рис.4.



Рис.5. Зависимости  *U*(*h*)/*kT* от расстояния *h* между поверхностями частиц радиуса *r* = 1.15-2.47 нм. *А* = 8.5⋅10-20 Дж; *К* = 5⋅106 н/м2, *l* = 0.15-1.47 нм.

Из графиков рис.5. видно, что *U*(*h*)/*kT* меняется в зависимости от *С/А*, т.е. в зависимости от радиуса ССЕ и толщины сольватного слоя *l*. При *С/А* < 4.7 минимум не проявляется, что можно интерпретировать как переход к твердой структуре.

 В таблице 2 сведены экстремальные значения *С/А* и соответствующие им значения радиусов *R*CCE (нм) ССЕ, межчастичные расстояния *h*min(нм) минимумов ППМВ плотности, толщины сольватных смолистых слоев *l*см(нм), межчастичные расстояния *h*пер(нм) переходов по расчетам из ЯМР-данных (см. выше и Табл.1), а также значения плотностей ρпер (г/см3), соответствующие экстремальным точкам *С/А* переходов между видами НДС. На рис.6 приведены *R*CCE, *l* , ρ и *h*min от *С/А.* Они описываются уравнениями:

*R*CCE = 1.27⋅(*С/А*)0.23  (41)

*l*см = 0.26⋅(*С/А*)0.69  (42)

*h*min = 0.28⋅(*С/А*)1.26  (43)

ρ = 1.05⋅ехр(-0.02*С/А*) (44)



Рис.6. Зависимости значений плотностей *R*CCE, *l* , ρ и *h*min от *С/А*

 Табл.5.2

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *С/А* | 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*см(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/м3) | 790 | 808 | 840 | 890 | 900 | 950 | 985 | 1010 | 1040 | 1060 | 1090 | 1100 | 1070 |
| Δρмах,кг/м3 | 50 | 60 | 80 | 65 | 50 | 80 |
| Δρмин,кг/м3 |  | 82 | 60 | 60 | 50 | 40 |

 Потенциал межчастичных взаимодействий *U*(*h*)⋅103/*kT*, представленный в виде суммы потенциалов на рис.7, имеет вид:



Рис.7. Суммарный парный потенциал межчастичных взаимодействий *U*(*h*)⋅103/*kT*

 Анализ Табл.2 и рис. 7 позволяет сделать вывод, что *h*min в ППМВ, полученные из экспериментальной зависимости *С/А* близки к значениям *h*пер из Табл. 1, полученным из данных ЯМР-релаксации. Это означает, что ППМВ в виде представленном на рис.7 и описываемый уравнением:

*U*(*h*)/*kT=*{–2.2⋅105 (*С/А*)0.23 + 5.18⋅105 (*С/А*)0.92exp(-3.846*h/*(*С/А*)0.69)}/*kT* (45)

отражает структурно-динамические переходы в ряду: УВ ⇔ НЕФТЬ ⇔ МАЗУТ ⇔ ГУДРОН ⇔ БИТУМ ⇔ КАРБЕНЫ ⇔ КАРБОИДЫ ⇔ КОКС.

 Для НДС гель-систем можно рассматривать диаметр ССЕ как переменную величину пропорциональную *С/А*, т.е. ППМВ можно представить в виде:

 *Uпр= -* 576.4*А*exp(-0.006ρ)[1.8 + cos(-0.1ρ +299)]*/*12*h* (46)

 Таким образом предположение о "тонкой структуре" ППМВ в виде набора минимумов, феноменологически введенного нами для НДС и позволившее описать экстремальные зависимости ФХС в нефтях и нефтяных остатках, находит теоретическое и экспериментальное подтверждение и позволяет описать динамику структурно-динамических изменений в нефтяных дисперсных системах.

**Выводы**

Учет процессов упорядочения в виде образования сложных структурных единиц в нефтяных дисперсных системах и модификация соотношений для расчета времен релаксации в теории ЯМР-релаксации на основе предложенной модели, дает хорошее согласование с результатами эксперимента и объясняет отклонение ηT1/Т от соnst для НДС.

 Для описания взаимодействий между структурными единицами (ССЕ) предложен парный потенциал межчастичных взаимодействий (ППМВ), в форме, раскрывающей причины структурно-динамического упорядочения в НДС через формирование и эволюции кластеров. Предложена обобщенная модель динамики структурных изменений при переходах в ряду УВ ⇔ НЕФТЬ ⇔ МАЗУТ ⇔ ГУДРОН ⇔ БИТУМ ⇔ КАРБЕНЫ ⇔ КОКС.

**Список литературы**

1. Р.З. Сафиева Физико-химия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. Под ред. Кошелева В.Н. Химия. Москва (1998). - 448 с.

2. D. Espinat, Revue de L’Institut Francais du Petrole. V.46. 775 (1991).

3. Н.Н.Красногорская, Ф.Г.Унгер, Л.Н.Андреева, А.Р.Габдикеева, Ю.Ф.Соков, Р.Н. Хлесткин, ХТТМ №5, 35 (1987).

4. З.Ш.Идиятуллин, А.Н.Темников, Р.С. Кашаев, ПТЭ, №5. 237 (1992).

5. Р.С. Кашаев, Аппаратура и методики ЯМР-анализа нефтяных дисперсных систем, Lambert Academic publishing, Saarbruken, Germany. 2012. – 92 с.

6. З.Ш.Идиятуллин, Р.С. Кашаев, А.Н.Темников, Патент РФ № 67719. Бюлл. №30 (2007).

7. З.Ш.Идиятуллин, Р.С. Кашаев, А.Н.Темников , Патент РФ № 2319138. Бюлл. №7 (2008)

8. A.H.Clark, P.J.Lillford, J.Magn.Res. 40,42 **(**1980).

9. S.W. Provencher, Comp.Phys.Comm. 27, 229 (1982).

10. Чижик В.И. Квантовая радиофизика. Изд. С.Пб университета, 689 (2004).

11. Вашман А.А., Пронин И.С., Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике, Наука, Москва, (1979) 235 с.

12. П.Пьетронеро, Э.Тозатти. в Сб. Тез. Докл VI Междунар. Симпозиума Фракталы в физике, Триест, Италия, 56 (1985).

13. Р.С. Кашаев, Структурно-динамический анализ нефтяных дисперсных систем. Казань, (1999), -122 с.

14. Р.С.Кашаев, И.Н. Дияров Импульсная спектроскопия ЯМР СД-анализа нефтяных дисперсных систем, Грандан, Казань. 2002. – 109 с.

15. Р.С. Кашаев, А.Ф.Keмалов, И.Н.Дияров, Р.З. Фахрутдинов, ХТТМ, в.2 (1999).

16. Р.С. Кашаев, Нефтехимия, № 40 (2000).

17. Р.С. Кашаев , ЖФХ. т.75, 2 (2001).

18. Р.С. Кашаев , Дисс. …докт. техн.наук, ИГИ РАН, Москва (2001).

19. Р.С. Кашаев , Нефтехимия, т.43, 2 (2003).

20. R.S.Каshaev, Abstr. Intern. Сonference “Modern development of magnetic resonance” Kazan. Sept. 24-29, (2007). P.176-177.

21. Р.С.Кашаев, И.Р. Хайруллина, Известия вузов. Проблемы энергетики, №3-4, (2008).

22. Р.С.Кашаев, Э.Г., ЖПС, №7-8 (2010).

23. Р.С.Кашаев, Э.Г. Газизов, Intern. J. of Applied and Fundamental Research (2011), #1, P.110.

24. R.S.Каshaev, N.R. Faskchiev , Applied Magnetic Resonancе (2011)V.41. i.1. P.31.

25. H.A.Resing, H.C. Torrey, Phys.Rev. (1963), V.131,- #3, P.1102.

26. D.Wolf, Phys.Rev. B, (1974) V.10, #7, P.2710, J.Magn.Res. (1975), V.17. P.1.

27. C.A. Sholl, J. Phys. C: Solid State Phys. (1974), V.7.P.3378; (1975), V.8, P.1737; (1976), V.9. P.4315.

28. Е.В.Ипполитов, Н.П.Федянин, И.В. Грудников, Нефтепереработка и нефтехимия, № 7, 24 (1998).

29. Б.Г. Печеный Битумы и битумные композиции,Химия, Москва (1990),-256 с.

30. Р.Н.Гимаев, И.Р.Кузеев, Ю.М. Абызгильдин, Нефтяной кокс, Химия, Москва, (1992),- 80 с.

31. Б.В.Дерягин, Л.Д.Ландау, ЖЭТФ, T.15, C.663 (1945).

32. Wu Jia-Lim, Natural Science. V.3, #7, 580-593 (2011).

33. Р.С.Берри, Б.М.Смирнов. УФН, т.179, №2, 147 (2009); Р.С.Берри, Б.М.Смирнов, УФН, т.175, №4, 367 (2005).

34. Г.И. Белащенко, Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках, Атомиздат, Москва (1970), -398 с.

35. А.Н.Ратов, РХЖ, №5, С.106, (1995).

36. R.Jonstrom, U.Olsson, W.Jr. O'Neil Parker, J.Chem.Phys., V.11, 61 (1995).

37. K.Fukuda, U.Olsson, U. Wurtz , Langmour, V.10, #9,3222 (1994).

38. В.Ю.Третиник, Т.С.Слипенюк, С.Д.Борук, А.С. Макаров, УХЖ, 77, 101 (2011).

АВТОРЕФЕРАТ

Статьи Кашаева Р.С.

**Парный потенциал межчастичных взаимодействий при**

**структурно-динамических фазовых переходах**

Методом ЯМР-релаксометрии (ЯМРР), ближней ИК-спектроскопии (БИК) и вискозиметрии экспериментально установлена и дано теоретическое объяснение тонкой структуре парного потенциала межчастичных взаимодействий (ППМВ), отличающегося наличием нескольких минимумов, определяющих фазовые переходы между видами нефтяных дисперсных систем в ряду УГЛЕВОДОРОДЫ ⇔ НЕФТЬ ⇔ МАЗУТ ⇔ ГУДРОН ⇔ БИТУМ ⇔ КАРБЕНЫ ⇔ КОКС. Структура ППМВ с несколькими минимумами ведет к полиэкстремальности зависимостей, фрактальности и квантованию изменений физико-химических свойств нефтяных дисперсных систем.

Учет процессов упорядочения в виде образования сложных структурных единиц (ССЕ) в нефтяных дисперсных системах и модификация уравнений для расчета времен релаксации в теории ЯМР-релаксации на основе предложенной модели, дает хорошее согласование с результатами эксперимента и объясняет отклонение ηT1/Т от соnst для НДС.