

Р.С. Кашаев¹, С.Ф. Малацон¹, Ф.М. Самигуллин², В.Л. Матухин¹

¹Казанский государственный энергетический университет

²Казанский государственный технологический университет
zamilid@kstu.ru

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И МЕТОДИКА ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОПЛИВНЫХ ВОДО-БИТУМНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЯМР)

Введение

Мировая энергетика все в большей степени делает ставку на водо-битумные и водо-мазутные эмульсии как альтернативу нефтяным остаткам (мазуту) в качестве топлива для тепловых электростанций. В частности, за рубежом нашли широкое применение водные эмульсии на основе природного битума. Использование водо-битумных эмульсий в качестве котельных топлив дает ряд преимуществ, к которым относятся: высокая теплотворная способность, которая несколько ниже, чем у тяжелого котельного топлива, но значительно выше, чем у угля; быстрое и практически полное сгорание эмульсии и конверсия углерода; возможность сжигания эмульсий при малых концентрациях кислорода; низкая температура предварительного подогрева ее перед сжиганием - 60-65°С; низкая температура пламени, что приводит к снижению образования вредных выбросов, в частности, окислов азота NO_x на 65-80%; концентрация золы после использования эмульсии составляет всего 0.07% вес., при этом зола на 95% растворима в воде и может быть использована в качестве источника металлов V и Ni, концентрация которых 260 мг/кг и 55 мг/кг, что в несколько раз больше, чем в золе мазута.

Республика Татарстан располагает огромными запасами природных битумов, из которых 850 млн т запасов уже могут быть введены в разработку. Перспективные ресурсы составляют 2.8 млрд т. Это огромный потенциал. Венесуэла, располагающая ресурсами природных битумов в 490 млн т, ежегодно добывает 6.5 млн т битума, который идет на производство водо-битумной топливной эмульсии и экспортируется во все страны.

Оптимизация технологии использования водо-битумных эмульсий требует тщательного изучения на молекулярном и атомарном уровне изменений их физико-химических свойств (ФХС) при нагреве. Механизм структурных превращений в данном альтернативном топливе в ходе температурного воздействия остается еще не раскрытым, и на настоящий момент не существует их физико-химической модели. Методы структурно-группового анализа (рентгено-структурный анализ, ИК-спектроскопия, ЯМР высокого разрешения) не дают об этом полной информации, т.к. не рассматривают протекающих процессов в динамике. В то же время есть основания полагать, что определяющая роль здесь принадлежит структурно-динамическим кооперативным эффектам при диффузии их компонентов и образованию надмолекулярных структур на границах раздела фаз вода/углеводород (битум, мазут). Изучение этих процессов может способствовать разви-

тию теории жидкого и твердого состояния, поскольку природа кооперативных явлений определяется статистическими свойствами многих частиц и объединяет такие несхожие многофазные гетерогенные высокоэнергетические системы, как нефти и нефтяные остатки, твердые топлива, угольные суспензии и водонефтяные эмульсии.

Метод импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является мощным инструментом анализа параметров молекулярного движения и кооперативных процессов. Метод дает информацию о физико-химических свойствах веществ при наличии установленных корреляций с параметрами ЯМР. Современные технологические процессы использования энергоресурсов требуют также внедрения новых методов экспресс-анализа топлив по широ-

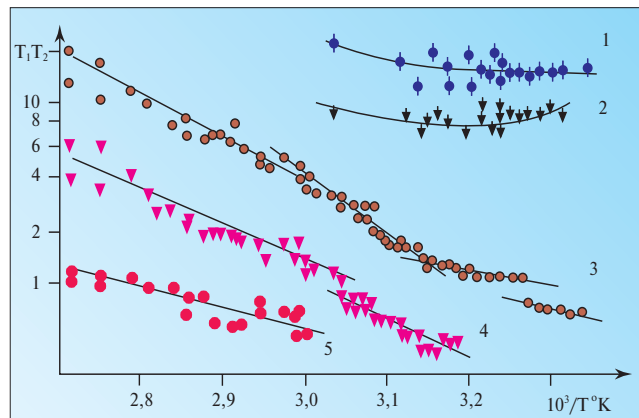


Рис. 1. Температурная зависимость времен релаксации в венесуэльском битуме (месторождение «Ориноко»): 1, 2 – времена спин-решеточной релаксации T_{1D} , T_{1E} , 3, 4, 5 – времена спин-спиновой релаксации T_{2D} , T_{2E} , T_{2F} соответственно.

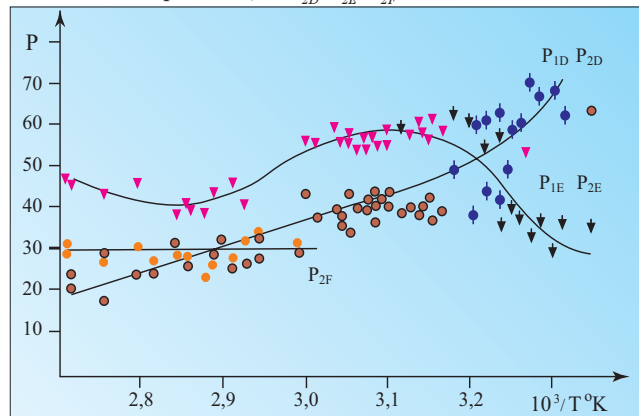


Рис. 2. Температурная зависимость населенностей протонов P_{1D} , P_{2D} , P_{1E} , P_{2E} , P_{2F} в венесуэльском битуме («Ориноко»).

кому набору показателей как инструмента управления процессом их использования. Экспресс-контроль важен для предупреждения техногенных аварий, рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды. К таким современным способам технологического контроля и относится импульсный ЯМР, поскольку является экспрессным, неразрушающим, неконтактным методом, не требующим подготовки пробы и легко автоматизируемым. Однако отечественной промышленностью релаксометры ЯМР, а также промышленные анализаторы, основанные на данном явлении, не выпускаются. Поэтому методики экспресс-анализа на основе ЯМР на настоящий момент практически отсутствуют.

В данной работе ставилась задача применения разработанного нами ЯМР-анализатора к исследованиям изменений молекулярных структурно-динамических параметров водо-битумной эмульсии в ходе ее нагрева до температур, близких к кипению водной фазы. С другой стороны, ставилась задача разработки экспресс-методик для анализа ФХС данного альтернативного топлива.

Аппаратура, образцы и методики исследований

Исследования проводились на одном из разработанных нами (Идиятуллин и др., 1992; Кашаев и др., 1993) релаксометров ЯМР 03-08БК/РС, которые изготавливаются в КБ Резонансных комплексов по ТУ 25-4823764.0031-90 (zamilid@kstu.ru, kashaev1@fromru.com) и предназначены для измерения структурно-динамических параметров - времен спин-решеточной T_1 и спин-спиновой релаксации T_2 , населенностей (концентраций) фаз, анализа нефтяных и гетерогенных систем: концентрации воды в топливах, сырой нефти и битуме, эксплуатационных параметров дорожных битумов, загрязненности почв нефтью и др.

Анализатор данного типа не требует подготовки образца и использования химических реактивов. Разработан также взрывозащищенный проточный промышленный полевой вариант ЯМР-анализатора.

Задание параметров импульсных последовательностей осуществляется через клавиатуру ЭВМ. Время измерения в среднем не более 2 минут. Чувствительность приемника не хуже 2 мкВ при отношении сигнал/шум = 2 и при диаметре ампулы образца $D = \varnothing 30$ мм, Коэффициент чувствительности $K = \nu_0^2 \cdot D^3$ [МГц²см³], характеризующий релаксометр, составляет 1140 МГц²см³ (где $\nu_0 = 5.65$ МГц – частота протонного магнитного резонанса), что по резонансной частоте и ряду других параметров цены/качества выше характеристик ближайшего зарубежного аналога - “Maran” (Oxford Instruments, США) с $\nu_0 = 2.2$ МГц. Габариты электронного блока 175x200x400 мм, магнита – 150x180x300 мм³, общая масса < 15 кг. Особенность прибора – применение в качестве программатора многоканального генератора синхроимпульсов, управляемого в режиме реального времени персональным компьютером. Это расширяет возможности прибора, поскольку позволяет возлагать на программное обеспечение полную статистическую обработку и закладывать в него отработанные методики. Датчик размещен в зазоре малогабаритного постоянного магнита и соединен с приемопередатчиком одним радиочастотным кабелем. Динамический диапазон активного амплитудного детектора – не менее двух порядков. Настройка осуществляется с помощью ручек, выведен-

ных на переднюю панель: ω_0 - подстройки частоты задающего генератора и H_1 регулировки амплитуды радиочастотных импульсов. Задание параметров импульсных последовательностей: T – периода запуска, τ - временного интервала между 90° и 180° импульсами, N – числа 180° импульсов, n – числа накоплений осуществляется через клавиатуру ЭВМ и высвечивается на мониторе. Минимальный интервал между импульсами - 100 мксек, максимальное количество импульсов 10000, разрядность АЦП-8.

В качестве образцов для исследований использовались венесуэльский природный битум месторождения Ориноко и коммерческая водо-битумная эмульсия Orimulsion на его основе. Изучение их под микроскопом показало, что последний образец представляет собой двойную эмульсию, содержащую плотноупакованные с водной прослойкой частицы природного битума диаметром $\approx \varnothing 100$ мкм, в которых распределены мелкодисперсные капельки воды. Характеристика Orimulsion в сравнении с тяжелым котельным топливом (мазутом) и битуминозным углем (по данным производителя PDVSA) приведена в табл. 1.

Состав выбросов при сжигании Orimulsion-400 в сравнении с мазутом (в мг/кг выбросов) по данным университетов Урбино, Сассари, Volpe National Transportation Systems, Battele Ocean Sciences, Duxbury, MA, USA приведены в табл. 2.

Для анализа образцов методом импульсного ЯМР (релаксационная спектроскопия) использованы методики измерений времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации Карра-Парселла-Мейбум-Гилла и Хана (Bloembergen, 1948). $90^\circ\text{-}\tau\text{-(}180^\circ\text{-}2\tau\text{)}_N$, где N - число 180° импульсов. Измерения времен спин-решеточной релаксации T_{1i} осуществлялись с использованием метода насыщения $90^\circ\text{-}\tau\text{-}90^\circ\text{-}\tau_0\text{-}180^\circ$. Применялись режимы измерений: период запуска $T = 6$ с, интервал между 90° и 180° импульсами $\tau = 200$ мкс – 400 мкс, числа 180° импульсов $N = 5000$, число накоплений $n = 3$ при измерениях водной фазы эмульсии. Параметры эксперимента $T = 200$ мс, $\tau = 200$ мкс, $N = 100$, $n = 50\text{-}100$ использовались при измерении в эмульсии битума и битумной фракции. Так, путем частой подачи импульсных последовательностей производилось насыщение водной фазы и наблюдался сигнал от фазы битума. Для температурных измерений использовался датчик ЯМР с термостатом с диапазоном температур нагрева до + 200°С.

Для исследований коэффициента самодиффузии (КСД), эмульсий нефти и воды применена методика, сочетающая Фурье-спектроскопию ЯМР и импульсный гра-

Показатели	Orimulsion 400	Мазут	Уголь
Теплотворная способность, МДж/кг	27.5	40	25-28
Углерод, вес. %	60	86	60-65
Водород, вес. %	7	11	3-4
Сера, вес. %	2.8	1-4	0.4-2.5
Азот, вес. %	0.5	0.2-0.4	1-1.5
Зола, вес. %	< 0.1	< 0.1	5-20
Концентрация воды, вес. %	29	0.3	5-20
Средние размеры капель, мкм	13-15	-	-
% капель с диаметром выше 100 мкм	< 1	-	-
Плотность (15°С), г, мл	1.00 – 1.02	0.93-1.03	-
Вязкость, мПа с при 30°С	200 – 350	2400	-
при 70°С	70 – 90	150	-
Температура вспышки, °С	> 65 (> 100°С)	> 60	-
Температура плавления, °С	3 + - 3	30	-
Концентрация ПАВ в эмульсии, %	0.2	-	-
Площадь раздела фаз, м ² /дм ³	500	-	-

Табл. 1. Физико-химические характеристики исследованного образца.

диент магнитного поля (Архипов, Идиятуллин, 1997). Измерения спектров ЯМР и КСД производились Идиятуллин З.Ш. на спектрометре ЯМР ВР BS-567 (Tesla) 100 МГц.

Измерения вязкости проводились на усовершенствованном капиллярно-поршневом вискозиметре ВКПП-1 (Самигуллин и др.). Технические характеристики прибора не уступают ротационным, а по точности (0.3%) превосходят их на порядок. Диапазон напряжений сдвига на стенке капилляра составляет $\tau_R = 0.1 - 100$ Па, диапазон скоростей сдвига $\gamma_R = 1 - 10^3$ с⁻¹, диапазон измеряемой вязкости $10^{-3} - 10^2$ Па·с перекрывается применением капилляров с радиусами $R = 0.228, 0.391, 0.840$ мм при длине $L = 53 \cdot 10^{-3}$ м. Объем исследуемого образца составляет $V = 3 - 10$ см³.

Погрешности измерений могут происходить от нестабильности образцов и условий эксперимента, погрешностей аппаратуры и обработки данных.

Деструкцией битума и нестабильностью эмульсии, по видимому, можно пренебречь, поскольку по паспортным данным стабильность водо-битумной эмульсии (Ogilulsion 400) составляет 90-115 дней, а максимальные температуры измерений, как правило (кроме отдельных высокотемпературных измерений в битумах до 180°C, после которых образцы уже не использовались), не превышали 90°C, что гораздо ниже температуры деструктивных процессов. Повторяемость амплитудных измерений при линейности амплитудного детектора 40 Дб составляла не менее 1%. Неоднородность поля H_1 минимизировалась использованием рулонной катушки датчика, которая имеет в 75% объема неоднородность $\delta H_1 < 2\%$. Погрешность от нестабильности поля H_1 не превышала $\delta_{H1} = 0.5\%$. Погрешность от расстройки контура в резонанс легко устранялась путем подстройки резонансных условий перед каж-

дым измерением, а расстройка в ходе эксперимента была минимальной, т.к. ширина полосы датчика $\Delta f = 30$ кГц. Стабильность длительностей импульсов обеспечивалась цифровым способом их формирования. Стабильность питающих напряжений составляла $\pm 0.2\%$. Стабильность температуры в термодатчике поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Учитывая диапазон измерений, погрешность от нестабильности температурных условий нами оценена в $\delta_T = \Delta T/T = 2\%$. Средний температурный коэффициент поля магнита составляет $\delta_{Tно} = -4 \cdot 10^{-4}$ и при перепадах комнатной температуры $\pm 5^\circ\text{C}$ составляет ± 20 кГц и не сказывается на настройке контура ЯМР. Таким образом, погрешность измерений не превышала $\pm 3\%$. Ошибка в определении энергий активации E_a состояла из ошибок в определении τ_c и T ; она составила

$$\delta_E = \Delta E_a / E_a = \Delta \lg \tau_c / \lg \tau_c + \Delta T^{-1} / T^{-1} = \pm 6\%$$

Результаты исследований и теоретическая интерпретация

Результаты исследований температурных зависимостей времен спин-спиновой T_{2D}, T_{2E}, T_{2F} , спин-решеточной T_{1D}, T_{1E} релаксации и населенности протонов (концентраций протонов фаз с разной молекулярной подвижностью, характеризуемой временами релаксации T_{2D}, T_{2E}, T_{2F}) P_{2D}, P_{2E} и P_{2F} для битума представлены на рис. 1 и 2, для времен $T_{2A}, T_{2B}, T_{2C}, T_{2D}, T_{2E}$, водной и битумной фаз в водо-битумной эмульсии приведены на рис. 3. На рис. 4 для нее представлена зависимость вязкости от $T^\circ\text{C}$.

Огибающая спада сигналов спин-эхо в методике КПИМГ для битума может быть разделена на три компоненты и описана формулой:

$$A = \sum A_{oi} \exp(-t/T_{2i}) \quad (1)$$

Согласно общепринятой концепции строения нефтяных дисперсно-коллоидных систем фаза D может быть отнесена к маслам, E – к сольватной оболочке сложных структурных единиц (ССЕ) битума, фаза F – к ядру ССЕ.

Для полученной на его основе водо-битумной эмульсии в результате использования нескольких режимов измерений наблюдались пять компонент $T_{2A}, T_{2B}, T_{2C}, T_{2D}, T_{2E}$. Первые две компоненты отнесены нами к свободной воде и воде в виде капелек, третья фаза T_{2C} , по-видимому, относится к протонам воды и ПАВ на межфазной поверхности вода/битум. Компоненты T_{2D} и T_{2E} , полученные после насыщения сигнала от водной фазы, определено относятся к протонам битума водо-битумной эмульсии.

Битум

Исследования температурных зависимостей времен релаксации битума (Рис. 1) показывают, что от комнатной температуры и выше в образце наблюдается две фазы, а начиная с 60°C – три фазы протонов, различающиеся разной степенью молекулярной подвижности, характеризуемые временами релаксации T_{2D}, T_{2E}, T_{2F} и населенностями протонов P_{2D}, P_{2E} и P_{2F} . Температура, при которой начинает проявляться фаза F от протонов асфальтенов (молекулярная частота колебаний протонов наиболее “замороженной” F фазы становится сравнимой с частотой ядерного магнитного резонанса), составляет 60°C. По данным времен спин-решеточной релаксации T_{1D} и T_{1E} в интервале 24 – 60 °C также наблюдается две фазы D и E.

Параметры ЯМР	T_{1i}, T_{2i} (мсек)					
	Битум			Водо-битумная эмульсия		
	$10^3/T^0K (^\circ\text{C})$					
	3.35 (25)	3.155 (44)	3.04 (56)	3.4 (21)	3.155 (44)	3.0 (60)
T_{1A}	-	-	-	1586	1541	851
T_{2A}	-	-	-	1278	907	627
T_{1B}	-	-	-	767	651	-
T_{2B}	-	-	-	488	339	210
T_{2C}	-	-	-	380	36	19
T_{1D}	18	18	3	30	45	45
T_{2D}	0.8	1.5	1.3	0.8	6	25
T_{1E}	10	8	13	-	15	15
T_{2E}	0.2	0.5	3	-	1.6	3.5
$\rho_2 \cdot 10^6$ (м/с)	-	-	-	0.183	2.21	3.76
$\epsilon \cdot 10^6$ (м)	-	-	-	0.064	0.077	0.68
P_{2C} (%)	-	-	-	4.1	4.7	4.9
	T_1/T_2					
T_{1A}/T_{2A}	-	-	-	1.24	1.7	1.36
T_{1B}/T_{2B}	-	-	-	1.57	1.92	-
T_{1D}/T_{2D}	22.5	12	2.3	37.5	7.5	1.8
T_{1E}/T_{2E}	50	16	4.3	-	9.4	4.3
Фазы эмульсии	$E_a, \text{кДж/моль (ккал/моль)}$ в водо-битумной эмульсии					
	$\Delta(10^3/T^0K) (^\circ\text{C})$					
	3.31-3.28 (26-32)	3.27- 3.15 (33-44)	3.15-3.0 (44-60)	3.4-3.3 (21-30)	3.3-3.15 (30-44)	3.15-3.0 (44-60)
A (по T_{1A})	-	-	-	-	-11.07 (-2.65)	-
A (по T_{2A})	-	-	-	-	- 19.9 (-4.76)	-
B (по T_{2B})	-	-	-	-	-21.52 (-5.15)	-
C (по T_{2C})	-	-	-	-117.3 (-28.1)	- 62.6 (-15.0)	-46.4 (-11.1)
						-14.13 (-3.38)
D (по T_{2D})	22.42 (5.36)	18.45 (4.40)	63.69 (15.24)	-	69.02 (16.51)	-
E (по T_{2E})	33.28 (7.96)	33.28 (7.96)	47.41 (11.34)	-	52.73 (12.61)	-
F (по T_{2F})	-	-	21.02 (5.03)	-	-	-

Табл. 2. Экспериментальные структурно-динамические параметры образца.

С увеличением температуры наблюдается рост времен спин-спиновой релаксации, что свидетельствует о возрастании интенсивности молекулярного движения, приводящего к росту T_{2D} , T_{2E} , T_{2F} . Времена спин-решеточной релаксации T_{1D} и T_{1E} меняются слабо и их температурную зависимость можно идентифицировать с широким минимумом при $10^3/T = 3.25$ (35°C) для T_{1D} и $10^3/T = 3.15$ (44°C) для T_{1E} . В минимуме T_1 , согласно теории ядерной магнитной релаксации (Вашман, Пронин, 1979), величина $2\pi\nu\tau_c = 1$, где τ_c – время корреляции (жизни протона в определенной позиции). Следовательно, можно говорить, что в битуме время корреляции $\tau_c = 2.8 \cdot 10^{-8}$ с для фазы D достигается при более низких температурах (35°C), чем для фазы E (44°C).

Температурную зависимость времен релаксации в битуме приблизительно можно разделить на три температурных интервала $\Delta(10^3/T^\circ\text{K})$ ($^\circ\text{C}$) с критическими точками фазовых переходов второго рода изменений структурно-динамическими параметрами при $10^3/T \approx 3.15$ (44°C) и 3.04 (60°C). Действительно (см. табл. 3), на границах температурных интервалов $25 - 44^\circ\text{C}$, $60 - 44^\circ\text{C}$ и $60 - 95^\circ\text{C}$ меняются энергии активации и отношения T_1/T_2 . Значения энергий активации E_A молекулярного движения в табл. 3 получены с использованием ф-лы (2) (Вашман, Пронин, 1979) в предположении Аррениусовой зависимости для времен корреляции $\tau_c = \tau_0 \exp(E_A/RT)$, где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная:

$$E_A = 19.13 \left[\frac{T^{(1)}T^{(2)}}{T^{(2)}-T^{(1)}} \ln \left(\frac{T_2^{(2)}}{T_2^{(1)}} \right) \right] \quad (2)$$

где $T^{(1)}$, $T^{(2)}$ – температуры, при которых определяются времена релаксации $T_2^{(2)}$ и $T_2^{(1)}$. Учитывался лишь внутримолекулярный вклад в релаксацию, обусловленный диполь-дипольными взаимодействиями от вращательной диффузии, который в обычно выполняющихся для нефтяных дисперсных систем условиях высокотемпературного приближения $\omega_0 \tau_c \ll 1$, где $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ для протонов со спином $I=1/2$ и межпротонным расстоянием r_{ij} записывается в виде:

$$(T_{2BH})^{-1} = 3 \gamma^4 h^2 \tau_c / 2 \sum r_{ij}^6 \quad (3)$$

где γ – гиромагнитное отношение, h – постоянная Планка. Результаты расчета значений E_A свидетельствуют о значительной заторможенности вращательного движения алифатических цепочек даже при достаточно высоких температурах. При этом максимальные E_A близки к значениям, характерным для потенциальных барьеров при стерических затруднениях молекулярного движения длинноцепочечных полимеров типа полиэтилена с $E_A \approx 12-14$ ккал/моль (Самигуллин и др.). E_A сравнительно низко лишь при комнатных температурах, когда вся релаксация, по-видимому, обусловлена вращением концевых CH_3 – групп.

Населенности протонов с ростом температуры также меняются. Для фазы битума D населенность P_{2D} падает от 65% при комнатной температуре до 20% при 95°C . Для фазы E P_{2E} до температуры в 35°C вначале растет от 35% до 60%, а затем падает до 40-45%, в результате роста вклада от протонов внутренних слоев сольватной оболочки

$10^3/T^\circ\text{K}$ ($^\circ\text{C}$)	3.51 (12)	3.47 (15)	3.41 (20)	3.30 (30)	3.195 (40)	3.09 (50)	2.915 (70)	2.83 (80)
Вязкость η_B , спуз	189.2	136.1	95.6	77.31	62.43	52.0	42.5	37.34
E_A Ккал/моль	-	12.42	12.42	4.46	4.46	4.46	3.13	3.13

Табл. 3. Температурная зависимость значений вязкости эмульсии.

(фаза F). То есть падение P_{2E} связано с проявлением при температуре 55°C вклада в населенности от “размороженных” протонов фазы F. Населенность P_{2F} во всем температурном интервале не меняется, что понятно, поскольку фаза F битума нами относится к протонам на поверхности ядра CSE, не подверженным “таянию”.

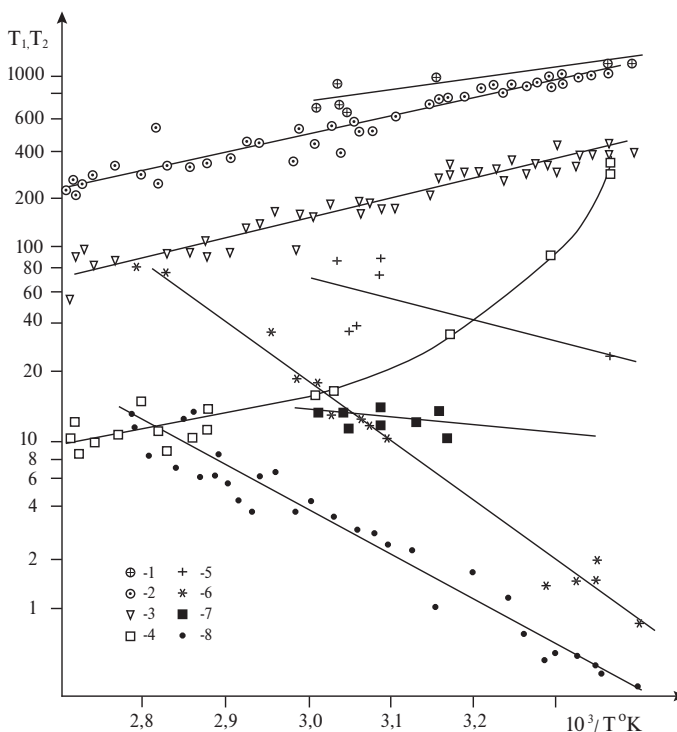


Рис. 3. Температурная зависимость времен релаксации в водобитумной эмульсии: 1- T_{1A} 2- T_{2A} 3- T_{2B} 4- T_{2C} - времена релаксации водной фазы, 5- T_{1D} 6- T_{2D} 7- T_{1E} 8- T_{2E} - времена релаксации битумной фаз.

Водо-битумная эмульсия

В двойной водо-битумной эмульсии (Orimulsion 400), полученной на основе венесуэльского битума, вода в виде капелек $\varnothing 10-15$ мкм в основном содержится в каплях битума, между которыми имеется прослойка свободной воды. Это обеспечивает существенно меньшие значения вязкости 200-350 мПа по сравнению с 2400 мПа в мазуте. Измерения вязкости показали (Рис. 4), что кривые течения $\gamma = f(\tau)$ эмульсии при всех температурах позволяют отнести ее к бингамовскому типу неньютоновских жидкостей. Реологическое уравнение для них можно записать в виде $\tau_R - \tau_Y = \eta_B \gamma_R$, $\tau_R > \tau_Y$, где η_B – бингамовская пластическая вязкость, τ_Y – предельное напряжение сдвига (предел текучести), τ_R – напряжение сдвига на стенке капилляра, γ_R – скорость сдвига на стенке капилляра. Предельное напряжение сдвига слабо зависело от температуры и в среднем составляло $\tau_Y \approx 0.5$ Па. Таким образом, измеренные вязкости представляли собой бингамовские вязкости, которые в зависимости от температуры менялись, снижаясь с ее ростом (см. табл. 4).

Табл. 4.

Параметры дисперсного распределения капель воды в эмульсии по данным измерений методом Фурье-преобразования спин-эхо в ИГМП.	1	2	3	4
КСД (D), м ² /с	$2 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$9.2 \cdot 10^{-10}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$
P, %	7.7	2.6	45.1	44.6
$\langle r^2 \rangle \cdot 10^{12}$, м ²	0.01	2.50	46	120
$\varnothing \cdot 10^6$, м	0.2	3.16	13.4	22

Анализ вязкости η_B показал, что при комнатных температурах энергия активации макромолекулярного движения $E_{AM} = 12.42$ ккал/моль в водо-битумной эмульсии практически совпадает с энергией активации молекулярного движения алифатических цепочек протонов $E_{AE} = 12.61$ ккал/моль (табл. 3) в сольватной оболочке сложных структурных единиц (ССЕ) битума (фаза Е). Это свидетельствует о том, что бингамовская вязкость η_B определяется степенью молекулярной подвижности в сольватных оболочках ССЕ битума. При 20 - 50 °С значения энергии активации макромолекулярного течения снижаются до $E_{AM} = 4.46$ ккал/моль, т. е. становятся близкими к $E_{AD} = 4.40$ ккал/моль дисперсионной среды битума (фаза D). При более высоких температурах η_B снижается еще больше, но начинается кипение эмульсии, которое в полной мере проявляется уже при 80°С. Среднее значение энергии активации составляет $E_{Acp} = 18.01$ кДж/моль (4.31 ккал/моль).

Температурная зависимость времен спин-спиновой релаксации воды (фазы А, В и С) показывает снижение времен при росте температуры. Такой ход зависимости может найти объяснение в рамках кооперативных корреляционных эффектов вблизи границ раздела фаз, которая имеет площадь 5000 м²/кг и толщину ≈ 20 -30 А и представляет собой прямую микроэмульсию типа битум в воде.

В пользу наличия процессов структурно-динамического упорядочения молекул воды в каплях эмульсии свидетельствует то, что отрицательный наклон температурной зависимости времен релаксации возможен под влиянием эффектов корреляции. Подобные корреляции в диффузии имеют место в упорядоченной, кристаллоподобной фазе и/или в фазе под высоким давлением и, рассматривая спин-спиновую релаксацию как результат модуляции диполь-дипольных взаимодействий при диффузионных скачках, следует ввести корреляционный множитель f , учитывающий тот факт, что перескоки атомов и молекул координированы, и всегда существует вероятность, что они вернуться в исходные позиции. Для простейшего случая, когда каждый скачок коррелирует с предшествующим, скачки изотропны и имеют одинаковую длину (Маннинг, 1971), фактор будет:

$$f = (1 + \langle \cos \theta \rangle) / (1 - \langle \cos \theta \rangle) \quad (4)$$

где θ - угол между направлениями последовательных скачков. Если $\theta = 180^\circ$, т.е. атом, перескочив в новую позицию, вернулся обратно, то $f = 0$, эффект корреляции максимальный. Если углы скачков равновероятны, то эффект корреляции отсутствует, $f \approx 1$. Тогда реальная частота скачков $v_{eff} = f v_c$ будет меньше частоты v_c случайного равновероятного перескока, а следовательно, эффективное время корреляции τ_{eff} будет в f^{-1} раз больше, чем τ_c для случая некоррелированного движения, поскольку $\tau_{eff} = 1/v_{eff} = \tau_c/f$.

Соответственно изменятся и уравнения для времен спин-спиновой релаксации (для случая Аррениусова характера функции корреляции):

$$T_2^{-1} = (2/5) \gamma^4 h^2 I(I+1) [3\tau_c/2f + 5\tau_c f / (f^2 + \omega_0^2 \tau_c^2) + \tau_c f / (f^2 + 4\omega_0^2 \tau_c^2) / \sum r_{ij}^6] \quad (5)$$

Для случая высокотемпературного приближения $\omega_0 \tau_c \ll 1$ (который, очевидно, имеет место в нашем случае) получаем:

$$T_2^{-1} = (3/2) \gamma^4 h^2 \tau_c / f \cdot \sum r_{ij}^6, \quad (6)$$

что дает значения времен релаксации меньше по сравнению с тем, когда фактор корреляции не учитывается.

Коэффициент корреляции зависит от температуры, т.к. зависит от отношения частоты скачка примеси (молекул воды) к частоте скачков молекул растворителя (нефти), а каждая из этих частот имеет свою температурную зависимость. Это приводит к тому, что энергия активации диффузии определяется не по формуле случайной диффузии

$$E_{AC} = -k [\Delta(\ln D) / \Delta(1/T)], \quad (7)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, а по Фелле:

$$E_A = E_{AC} - k [\Delta(f) / \Delta(1/T)] \quad (8)$$

Используя соотношение (8) можно оценить коэффициент корреляции для водонефтяной эмульсии. Для изотропной случайной диффузии молекул углеводородов в нефти по нашим данным соответствует энергия активации $E_{AC} = 3.57$ ккал/моль, а водной фазе эмульсии наблюдаемая $E_A = -1.82$ ккал/моль. Отсюда из (8) получим $f = 0.272$, что находится в области значений коэффициентов корреляции для двумерной структуры, имеющей степень упорядоченности между решеткой типа медовых сот ($f = 0.333$) и неупорядоченной средой ($f = 0$). Таким образом, отрицательный наклон зависимости T_{2A} , T_{2B} и T_{2C} для воды в водонефтяной и водобитумной эмульсии можно объяснить возникновением и нарастанием эффектов корреляции (кооперативности) диффузии в структуре раздела фаз.

Процессы структурно-динамического упорядочения молекул воды в виде групповой диффузии и структурирования на границах раздела фаз в каплях эмульсий, на наш взгляд, ответственны за “парадоксальное”, с точки зрения авторов работы (Godefroy et al., 1999), уменьшение времен релаксации с ростом температуры и наблюдаемые отрицательные значения энергии активации $E_A = -2 \div -2.8$ ккал/моль, которые они наблюдали для воды в порах $\varnothing 8 \div 140$ мкм и которое объясняют наличием неких специфических протонов и таянием с температурой кластеров воды.

По-видимому, основной причиной отрицательного наклона температурной зависимости времен релаксации с отрицательными наблюдаемыми энергиями активации ($E_{AA} = -2.65 - 4.76$ ккал/моль, $E_{AB} = -5.15$ ккал/моль и $E_{AC} = -3.38 - 28$ ккал/моль) для диффузии молекул воды является проявление механизма коррелированного движения молекул в каплях и, особенно, на границе раздела фаз.

Структурно-динамическим упорядочением воды в каплях можно объяснить также факт наблюдавшегося нами в эмульсиях значительного отличия ($T_1/T_2 = 1.24-1.92$) времен спин-спиновой релаксации от спин-решеточной, даже в наиболее высокотемпературной области, где должно работать условие высокотемпературного приближения $\omega_0 \tau_c \ll 1$, при котором согласно всем существующим теориям магнитной релаксации $T_1 = T_2$. Очевидно, в капле и, особенно, на границе раздела фаз, даже при высоких температурах осуществляется кооперативная (парная и групповая) диффузия и не усредняются в полной мере диполь-дипольные взаимодействия между протонами.

Температурная зависимость населенностей протонов фаз воды в эмульсии показывает, что с ростом T от 21 до 80 °С наблюдается некоторое перераспределение концентраций фаз молекул воды в капле. В частности, P_A падает от 60 до 38%, P_B вначале растет от 40 до 50%, затем падает до 10%, P_C растет от 2 до 52%.

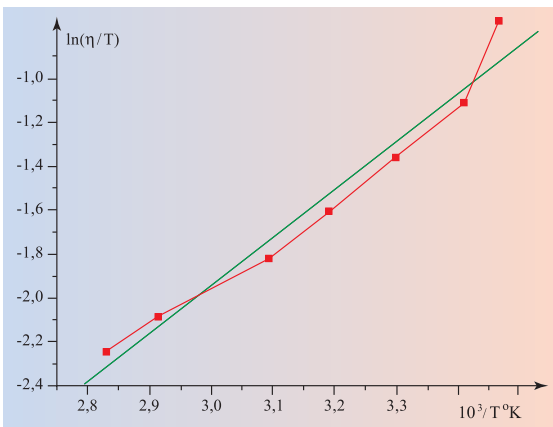


Рис. 4. Температурная зависимость логарифма отношения вязкости к температуре h_b/T в водо-битумной эмульсии.

Таким образом, при высоких температурах резко набухает граница раздела фаз в каплях. Для населенностей протонов фракций D и E битума мы наблюдаем уменьшение населенностей P_D от 50 до 10 %, за счет фазы с P_E , возможно, связано с переходом парафиновых и нафтеновых молекул битума в структуру границы раздела фаз.

Методики определения дисперсного распределения капель воды в эмульсии

Значения времен релаксации позволяют оценить параметры дисперсного распределения капель в эмульсии путем использования зависимостей полученных нами для нефти в диапазоне плотностей $\rho = 873-901 \text{ кг/м}^3$ (Кашаев, 1999). Значения среднearифметического диаметра $D_{ca} = \sum N_i D_i / \sum N_i$, по полученным временам спин-спиновой релаксации T_{2B} нами оцениваются равными: $D_{ca} = 6 \pm 1.5 \text{ мкм}$.

Для анализа водонефтяных эмульсий мы использовали метод, сочетающий импульсную Фурье-спектроскопию и импульсный градиент магнитного поля (ИГМП), алгоритм которого заключается в следующей последовательности: 1. Включения в интервал 90° - 180° двух импульсов градиента магнитного поля в пределах интервала спада свободной индукции ССИ- 180° и 180° -спин-эхо, с меняющимся градиентом G_{ZN} в соответствии с $G_{ZN} = 0.0098 (54.6533 N + 270808)$, где N - число шагов; 2. Фурье-преобразовании правой части сигнала спин-эхо в зависимости от величины градиента; 3. Измерении зависимости площади $S(2\tau)$ пика линии спектра соответствующей компоненты в спектре, позволяющей отделять анализируемую компоненту от остальных пиков; 4. Анализе зависимости $\ln[S_i(2\tau)/S(0)]$ от $K = \gamma^2 \delta^2 (\tau - \delta/3) G_{ZN}^2 10^5$, где δ - длительность ИГМП, $\tau = 50 \text{ мс}$ - интервал между импульсами.

Анализ данной зависимости для исследованной водо-битумной эмульсии позволил различить четыре компоненты с КСД и соответствующими населенностями, сведенными в табл. 5. Используя известное соотношение между КСД D_i , временем измерения $\tau = 50 \text{ мс}$ и среднеквадратичным расстоянием $\langle r^2 \rangle$ перемещения молекулы воды за время измерения $\langle r^2 \rangle = D \tau$ и предполагая, что $\langle r^2 \rangle$ будут определяться размерами капель, могут быть определены диаметры капель (табл. 5). Как мы видим, 89.7% капель имеют диаметры в диапазоне 9.6 – 15.4 мкм, что несколько отличается от рекламных параметров $\varnothing 13-15 \text{ мкм}$ для 100% капель в "Orimulsion".

Выводы

Температурную зависимость времен релаксации в Венесуэльском битуме можно разделить на три температурных интервала $\Delta(10^3/T^\circ\text{K})$ ($^\circ\text{C}$) с точками фазовых переходов второго рода и разными энергиями активации молекулярного движения. Это указывает на структурно-динамические изменения в битуме в ходе нагрева.

Это приводит к температурной зависимости бингамовской вязкости η_B , определяемой степенью молекулярной подвижности в сольватных оболочках сложных структурных единиц битума.

В каплях воды в эмульсии имеют место процессы структурно-динамического упорядочения молекул, о чем свидетельствует факт отрицательного наклона температурной зависимости времен релаксации, который возможен под влиянием эффектов корреляции. Подобные корреляции в диффузии имеют место в упорядоченной, кристаллоподобной фазе и/или в фазе под высоким давлением.

Предложены методики определения дисперсного распределения капель воды в эмульсии: а) по значениям времен релаксации и б) сочетающие импульсную Фурье-спектроскопию и импульсный градиент магнитного поля. Сравнение полученных данных с паспортными для водобитумной эмульсии указывает на некоторое отличие, тем не менее не умаляющие их значение ввиду экспрессности метода.

Литература

- Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш. Определение размеров микрокапель по данным самодиффузии отдельных компонент микроэмульсий. *Структура и динамика полимерных систем*. Ч.1. 1997. 55-57.
- Вашман А.А., Пронин И.С. *Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике*. М. Наука. 1979.
- Идиятуллин З.Ш., Темников А.Н., Рыбаков О.В., Кашаев Р.С. Автоматизированный малогабаритный релаксометр ядерного магнитного резонанса. *Приборы и техника эксперимента*. № 5. 1992. 237-238.
- Кашаев Р.С., Тарасов В.Ф., Идиятуллин З.Ш., Закиров А.И., Федоров С.Б., Фарахов Т.И., Валеев Ф.Ш., Халилов А.Ф., Гайсин И.С., Стекольников И.Р. Малогабаритные автоматизированные релаксометры ЯМР-002РС и ЯМР-3Z80. *Приборы и Техника Эксперимента*. № 1. 1993. 242-243.
- Кашаев Р.С. *Структурно-динамический анализ импульсным методом ЯМР (нефтяных дисперсных систем)*. Казань. Изд. Грандан. 1999.
- Маннинг Дж. *Кинетика диффузии атомов в кристаллах*. М. 1971.
- Самигуллин Ф.М., Нефедьев Е.С., Идиятуллин З.Ш., Малайон С.Ф., Черкас М.А. Лабораторный капиллярно-поршневой вискозиметр для изучения свойств неньютоновских жидкостей. *Тез. VII конф. "Современный физический практикум"* М. Изд. Дом МФО.
- Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.* Vol.73. 1948.
- Godefroy S., Korb J.P., Perit D., Fleury M. *Proc. of the Int. Symposium of Society of Core Analysis*. 1-5 Aug. 1999. Denver. USA.

Руستم Султан-Хамитович Кашаев
Д.т.н., профессор кафедры электроприводов и автоматизации промышленных установок и технологических линий КГЭУ. Председатель Респ. Углеродного общества. Область научных интересов: ядерный магнитный резонанс в нефтяных дисперсных системах – нефтях, нефтепродуктах, эмульсиях, жидкостях и твердых телах; создание лабораторных и промышленных проточных анализаторов ЯМР и ИК-спектроскопии. Автор более 100 научных трудов, 4 монографий, авторских свидетельств и патентов.

