V. 86, N 5

JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY

SEPTEMBER — OCTOBER 2019

ЭКСПРЕСС-МЕТОДЫ ПРОТОННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЗОНАНСНОЙ РЕЛАКСОМЕТРИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ В НЕФТЯХ

Р. С. Кашаев*, Н. Т. Киен, Ч. В. Тунг, О. В. Козелков

УДК 539.551;665.6

Казанский государственный энергетический университет, 420066, Казань, ул. Красносельская, 55, Россия; e-mail: kashaev2007@yandex.ru

(Поступила 25 апреля 2019)

Методом протонной магнитной резонансной релаксометрии исследованы зависимости времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации $T_{1,2}$ от вязкости и концентрации асфальтенов+смол нефтей, в частности, месторождения Bach Ho (СП "Вьетсовпетро") и выведены связывающие их уравнения. Уточнена корреляция $\eta T_{1,2} = const/T$. Вязкость $v = \eta/\rho$ в данных нефтях экспоненциально пропорциональна концентрации асфальтенов+смол.

Ключевые слова: релаксация, вязкость, концентрация асфальтенов, корреляция $\eta T_{1,2} = const/T$.

The spin-lattice and spin-spin relaxation times $T_{1,2}$ depending on viscosity and concentration of asphaltenes+resins in oils have been studied using proton magnetic resonance relaxometry, in particular, for the Bach Ho (JV "Vietsovpetro") oil deposition, and the relating equations are deduced. The correlation $\eta T_{1,2} =$ = const/T has been refined. The viscosity $v = \eta/\rho$ in these oils is exponentially proportional to the concentration of asphaltenes+resins.

Keywords: relaxation, viscosity, concentration of asphaltenes, correlation $\eta T_{1,2} = const/T$.

Введение. Метод протонной магнитной резонансной релаксометрии (ПМРР) еще не нашел широкого применения в промышленности для анализа веществ и материалов, хотя контроль параметров технологического процесса — важнейший инструмент управления. Это особенно ощущается в нефтедобывающей и химической промышленности, которая испытывает потребность в датчиках и приборах, способных контролировать параметры качества нефти, многофазных жидкостей и органических смесей, не разделяя их на фазы и не используя реактивов. Так, по ГОСТ 8.615-2005 [1] требуется оперативный контроль расхода, концентрации воды, газа и плотности добытой скважинной жидкости. Однако погрешность измерения для высокообводненных нефтей с использованием существующих промышленных датчиков может достигать 15 % [2], в то время как при "бригадном учете" на промыслах требуется точность не хуже 2—3 %.

ПМРР — единственный экспресс-метод, способный одновременно контролировать в сырой нефти многие ее параметры во всем диапазоне их изменений [3]. К преимуществам ПМРР относятся универсальность и неразрушающий метод контроля, отсутствие контакта с исследуемой жидкостью и, следовательно, отсутствие разрушающего действия агрессивных сред на оборудование; большое число контролируемых параметров и показателей — скорости потока v (общей и покомпонентной), вязкости v (в диапазоне 1—600 мм²/с), плотности ρ (в диапазоне 400—1100 кг/м³), концентрации воды (W) (в диапазоне 0—98 %), парафина (П), асфальтенов (Асф) и смол (См) (в диапазоне 0—20 %), газонасыщенности (G), содержания водорода Н (0—100 %), фазового состава. Важно отсутствие потребности в расходных материалах, минимальное техническое обслуживание и отсутствие движущихся деталей, обеспечение взрыво-, токсической и пожарной безопасности.

EXPRESS-METHODS OF PMR-RELAXOMETRY FOR DETERMINATION OF VISCOSITY AND CONCENTRATION OF ASPHALTENES IN OILS

R. S. Kashaev^{*}, **N. C. Kien, T. V. Tung, O. V. Kozelkov** (*Kazan State Power Engineering University, 51 Krasnoselskaya Str., Kazan, 420066, Russia; e-mail: kashaev2007@yandex.ru*)

Добыча, подготовка и транспортировка вязкой нефти с высоким содержанием парафина, особенно с морских месторождений, сложны и затратны. Поэтому анализ ее физико-химических свойств, в частности вязкости и концентраций парафина, асфальтенов и смол, важен для решения проблем, связанных с добычей и транспортировкой. Кыулонгский бассейн (Вьетнам), разрабатываемый СП "Вьетсовпетро", включает в себя месторождения, крупнейшее из которых Bach Ho ("Белый тигр"). По данным [4], некоторые нефти данного месторождения имеют кинематическую вязкость, достигающую $v_{50} = 27.6 \text{ мм}^2/\text{с}$, содержат парафина 28.3 %, асфальтенов и смол 14 % и при комнатной температуре представляют собой ваксоподобное вещество. Это ведет к образованию асфальтено-смолистопарафиновых отложений в скважинных трубах и трубопроводах и осложняет ее транспортировку и подготовку.

Цель настоящей работы — изучение протонных магнитно-резонансных (ПМР) параметров нефтей Bach Но для определения причин их экстремальных физико-химических свойств и разработка экспресс-методов их контроля для принятия решений по способам обработки нефтей.

Эксперимент. В зависимости от месторождений нефтей "Вьетсовпетро" наблюдается существенная разница в их физико-химических свойствах (табл. 1). Исследованы три образца месторождения Bach Ho № 4, 3 и 2, существенно отличающиеся плотностью р, вязкостью v₅₀ и v₇₀, концентрациями парафинов и асфальтенов от общего массива образцов нефтей.

Свойства	Nº 4	Nº 3	Nº 2
Плотность 20 °С, р, г/см ³	0.8519	0.8678	0.879
Температура конденсации нефти, <i>Т</i> _{конд} , ^о С	35.5	34.5	38.5
Вязкость кинематическая v, мм ² /с:			
при 50 °С	12.83	14.67	27.57
при 70 °С	6.60	7.66	16.62
Содержание парафина, П, %	26.00	21.2	28.3
Температура плавления парафина, °С	58.7	58.9	60.5
Содержание асфальтены+смолы, %	7.21	9.06	14.04
Содержание серы, %	0.039-0.084	0.1	0.1
Молекулярная масса, а.е.м.	257.7—295.7	285.9	362.1

Таблица 1. Физико-химические свойства сырой нефти на месторождениях "Вьетсовпетро"

По результатам определения углеводородного (УВ) состава нефти образца № 4 методом D_{2892}/D_{5236} [5] в ней содержится (мас.%): *н*-парафинов 42.66, *изо*-парафинов 33.43, нафтенов 20.44, ароматики 3.46 %, причем парафины представлены в основном легкими молекулами в узком диапазоне чисел углеродных атомов С₄–С₈, циклопарафины — в диапазоне чисел С₅–С₇ и бензола С₆.

Для решения поставленной задачи использован разработанный нами по ТУ 25-4823764.0031-90 и изготовленный в конструкторском бюро резонансных комплексов портативный переносной, с питанием от аккумулятора релаксометр ПМР-NP1 [6].

Критерий, по которому оценивается амплитуда сигнала ЯМР на фоне шумов приемника, для портативного релаксометра ПМР составляет $K = v_0^2 D^3 = 2700 - 4150 \text{ M}\Gamma \text{u}^2 \cdot \text{cm}^3$, где v — резонансная частота, D — диаметр датчика (высота катушки датчика равна диаметру). Оценка по критерию K следует из отношения сигнал/шум (*S*/*N*) в приемном тракте [7]:

$$S/N = 4\pi sn\omega_0 M_0 Q\eta \cdot 10^{-2}/1.2 \cdot 10^{-6} (Z_0 \Delta v F)^{1/2}$$

где s — площадь витков приемной катушки; n — число витков; $\omega_0 = 2\pi v_0$ — угловая резонансная частота; $M_0 = (I+1)N_0\mu^2 B_0/3IkT$ — число спинов I в единице объема; N_0 — количество ядер в единице объема; μ — магнитный момент ядра; B_0 — индукция магнитного поля; k — постоянная Больцмана; T — температура, K; Q — добротность контура приемной катушки; η — коэффициент заполнения катушки; Z_0 — сопротивление контура на частоте резонанса; Δv — полоса пропускания; F — шумфактор приемника.

При оценке амплитуды сигнала по критерию *K* релаксометр близок к зарубежному аналогу — ЯМР-релаксометру Minispec Pc120 (Bruker, Германия). Минимальный интервал между импульсами $\tau = 100$ мкс, максимальное количество импульсов N = 10000, число накоплений до n = 100. Задание параметров импульсных последовательностей осуществляется через клавиатуру ноутбука и высвечивается на мониторе. Время измерения в среднем ≤ 2 мин. По показателю чувствительности $K = v_0^2 D^2 = 2285$ МГц² · см³ релаксометр ПМР-NP1 близок к зарубежному аналогу Minispec Pc120.

Термостатирование образца осуществлялось в датчике ПМР [8], отличающемся малым температурным градиентом и низким уровнем электромагнитных шумов. В датчике термоэлементы на эффекте Пельтье в зависимости от направления тока охлаждали или нагревали образец в диапазоне $-15^{\circ} \div +100$ °C с точностью ± 0.5 °C.

В методе ПМРР зависимости огибающей амплитуд *A*_e спин-эха, как правило, многоэкспоненциальные:

$$A_{\rm e} = 1 - A_{\rm o} \sum [P_{1i} \exp(-t/T_{1i})], \tag{1}$$

$$A_{\rm e} = A_{\rm o} \sum [P_{2i} \exp(-t/T_{2i})], \qquad (2)$$

где A_0 — суммарная амплитуда сигнала; P_{1i} и P_{1i} — относительное число протонов с разной степенью молекулярной подвижности; T_{1i}, T_{2i} — времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации протонных фаз i = A, B, C с населенностями (концентрациями спинов в долях от единицы) P_{Ai} , P_{Bi} и P_{Ci} . Определение T_{1i} осуществлялось по (1) с использованием последовательности 90°- τ -90° - τ_0 -180° Хана, где $\tau = 30$ —70 мс, $\tau_0 = 300$ мкс; T_{2i} — многоимпульсной последовательности 90°- τ_1 -180°-2 τ_1 -180°-2 τ_1 -180° ... Карра—Парселла—Мейбум—Гилла [3], где $\tau_1 = 300$ —500 мкс, устраняющей влияние диффузии и неточности установки длительностей импульсов. Погрешность амплитуды ПМР-сигнала при 8-разрядном АЦП $\gamma_B = \pm 0.2$ %. Линейность детектора >40 Дб. Погрешности однократных измерений времен релаксации ± 3 —4 %, амплитудных ± 2 % и могут быть снижены в $n^{1/2}$ раз путем n накоплений амплитуд сигналов спин-эха ПМР.

Определение ПМР-параметров осуществлялось построением огибающей в полулогарифмическом масштабе от времени и графоаналитическим разделением полиэкспоненциальной огибающей на три компоненты [7]. После логарифмирования амплитуд спин-эха через точки, соответствующие большим временам и описываемые линейной зависимостью, проводится прямая, в полулогарифмическом масштабе описываемая уравнением $\ln(A_t/A_0) = -t/T_{2i} + \ln A_i$. Последовательным вычитанием из экспериментальных точек данной и последующих прямых, соответствующих компонентам, получают $T_{1,2i}$ и $A_0P_{1,2i}$ для протонных фаз. За постоянную $T_{1,2i}$ для каждой прямой принимается время, в течение которого амплитуда сигнала спин-эха уменьшается в *e* раз. Огибающие разлагаются на три компоненты *i* = *A*, *B*, *C* при различии времен релаксации в 4—10 раз.

Результаты и их обсуждение. Исследования нефтей "Вьетсовпетро" стандартными методами. Зависимость вязкостей v_{50} и v_{70} от содержания парафина для всего массива нефтей имеет большой разброс значений (коэффициент корреляции $R^2 < 0.2$) и сложный характер. Зависимости вязкости v_{50} и v_{70} от содержания асфальтенов представлены на рис. 1.

Зависимости кинематических вязкостей v (мм²/с) нефтей № 4, 3 и 2 при 50 и 70 °С от концентрации асфальтенов и смол описываются с коэффициентами корреляции $R^2 = 0.98$ и среднеквадратической ошибкой S = 0.5:

$$v_{50} = 5.41 \exp(0.115 C_{Acb} C_{CM})$$
 при 50 °C, (3)

$$v_{70} = 2.31 \exp(0.1394 C_{Ac\phi} C_{CM})$$
 при 70 °C, (4)

в то время как вязкости v_{50} (мм²/с) для всего массива нефтей "Вьетсовпетро" описываются с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.549$ и S = 3.3:

$$v_{50} = 4.5 \exp(0.047 \ C_{Ac\phi} C_{CM}). \tag{5}$$

Из рис. 1 и уравнений (3)—(5) видно, что v_{50} и v_{70} экспоненциально пропорциональны концентрации асфальтенов и смол.



Рис. 1. Зависимости кинематических вязкостей нефтей № 4, 3 и 2 (Bach Ho) при 50 (*1*) и 70 °С (*2*) от концентрации асфальтенов на фоне вязкостей нефтей "Вьетсовпетро" при 50 °С (*3*)

Исследования нефтей "Вьетсовпетро" методами ПМРР. Полученные данные требуют дальнейших исследований, в том числе квантово-механическим методом ПМРР. Возможно, на изменение физико-химических свойств влияет температура. Как отмечено в [9], по исследованиям *н*-парафинов в [10] с точностью ± 2 % при температуре 295 °C впервые получена корреляция между вязкостью, временами спин-решеточной релаксации T_1 и температурой T, впоследствии принятая как "стандарт парафиновой линии" (standard alkali-line), т. е. $\eta T_{1,2}/T$ — корреляция для *н*-алканов:

$$T_1 = (2.712/\eta)(T/298) = (2.712/\nu\rho)(T/298).$$
(6)

Уравнение (6) следует из зависимости скоростей $R_{1,2} = (T_{1,2})^{-1}$ протонной релаксации [11] от среднего молекулярного диаметра a_0 , среднего межпротонного расстояния r_{ij} , времен корреляции вращательного и трансляционного движений τ_R и τ_D ($\tau_D = a_0/12D$), коэффициента самодиффузии D:

$$R_{1,2} = (T_{1,2})^{-1} = 3\gamma^4 h^2 \tau_{\rm R} / 8\pi^2 \sum r_{ij}^6 + \pi \gamma^4 h^2 N_I \tau_{\rm D} (1 + 2a_0 / 5D\tau_{\rm D}) / 4a_0^3, \tag{7}$$

где $\gamma/2\pi = 4256$ рад/с · Гс — гиромагнитное отношение; $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж/с — постоянная Планка; $N_I = 6.75 \cdot 10^{28}$ м⁻³ — число спинов. Вследствие аррениусова характера зависимости времен корреляции $\tau_{\rm R}$ и $\tau_{\rm D}$ от температуры *T*:

$$\tau_{\rm c} = \tau_{\rm o} \exp(E_{\rm A}/k_{\rm B}T),\tag{8}$$

где E_A — средняя энергия активации молекулярного движения; k_B — постоянная Больцмана; $\tau_0 = 1/v_0$ — предэкспоненциальный множитель, $v_0 = \tau_0^{-1}$ соответствует вибрационной частоте колебаний атомов между скачками.

В высокотемпературном приближении $2\pi\nu\tau_R <<1$ можно учитывать только $R_{2i} = (T_{2i})^{-1}$ от внутримолекулярного движения цепей и диполь-дипольного взаимодействия молекулярных ассоциатов. Тогда при $\eta = \nu\rho = BT \exp(E_A/RT)$, где B — постоянная, подстановкой (8) в (7) получим:

$$\eta T_{1,2}/T = v \rho T_{1,2}/T = \text{const}/\Sigma r_{ii}^{-6}, \tag{9}$$

т. е. постоянство r_{ij} должно приводить к постоянству $\eta T_2/T = \text{const}$, что подтверждается для VB и легких нефтей [10]. Однако при переходе к тяжелым асфальтеновым и парафинистым нефтям равенство (9) не выполняется и наблюдаются зависимости скоростей релаксации $R_{1,2} = (T_{1,2i})^{-1}$ от $10^3/T$ с увеличивающейся крутизной при понижении температуры [12], что свидетельствует об изменениях энергий активации E_{Ai} молекулярного движения.

Нефтяная промышленность нуждается в $\eta T_{1,2}/T$ -корреляциях в расширенном диапазоне физикохимических свойств для тяжелых асфальтеновых и парафинистых нефтей. В то же время ощущается недостаток в фундаментальном понимании механизмов, управляющих молекулярной организацией нефтяных дисперсных систем при высоких вязкостях, концентрациях парафинов и асфальтенов.

٠	1	1		
	ПМР NP-2	ЯМР 08/РС	Minispec Pc 120	UNIX ST 500
Технический параметр	(КБРК, Казань)	(КБРК, Казань)	(Bruker, Германия)	(UNIX Instr.)
Относительная ошибка измере-	3/2	4/2	3	3
ний времен релаксации/амплитуд				
спин-эха, %				
Критерий $K = v_0^2 V$, МГц ² ·см ³	2700-4150	1344	1600—6400	1070
Резонансная частота, МГц	14.32	5—8	10—40	5—25
Диаметр ампулы датчика, мм	10—30	30	10—40	10—35
Питание, В	12, ≈220	≈220	≈220	≈220
Потребляемая мощность, Вт	15	60	300	40
Габариты, см:				
электронного блока	4×25×30	32×20×39	106×54x43	45×25×45
магнита	20×15×10	20×15×10	106×54×43	15×17×15
Масса, кг	<18	20	80	17

Таблица 2. Технические характеристики ПМР NP2 в сравнении с лабораторными аналогами

В [13] по анализу 66 образцов установлена корреляция для нефти в виде

$$T_{1,2} = 1.2/\eta^{0.9}$$
, или $\eta^{0.9}T_{1,2} = 1.2$,

модифицированная в [14] включением температуры Т (К):

$$T_{1,2} = (1.2/\eta)(T/298)$$
, или $\eta^{0.9}T_{1,2} = 1.2(T/298)$

В [15] отмечено влияние на указанную корреляцию растворенного в нефти воздуха и введена степень 0.9 не только при η, но и при *T*/298. В [16] определена корреляция для дегазированных живых нефтей:

$T_{1,2} = (2.848/\eta) (T/298).$

По результатам [17] корреляции T_{1A} и T_{2A} от T и $\eta = v\rho$ для разных диапазонов вязкостей ($\eta = 0.7$ —6 и 6—60 мПа·с) описываются уравнениями:

$$T_{1A} = (1.07/\rho^{0.3}v^{0.3})(T/298)$$
 для $\eta = 0.7$ —6.0 мПа·с, (10)

$$T_{1A} = (2.78/\rho^{0.85})(T/298)$$
 для $\eta = 6-60$ мПа·с, (11)

$$T_{2A} = (0.68/\rho^{0.4}v^{0.4})(T/298)$$
 для $\eta = 0.7$ —6.0 сРа, (12)

$$T_{2A} = (1.12/\rho^{0.8}v^{0.8})(T/298)$$
 для $\eta = 6$ —60 сРа. (13)

Преобразуя (11) и (13) для высоких вязкостей, получаем зависимости $\eta(R_{1,2A})$ (рис. 2) или с учетом $\nu = \eta/\rho$ с $R^2 = 0.99$, S = 2 имеем простые уравнения для $\nu(R_{1,2A})$:

$$v = (3.33/\rho)(R_{1A})^{1.16},$$

 $v = (1.2/\rho)(R_{2A})^{1.21}.$

На рис. 2 представлены зависимости концентраций асфальтенов от времен T_{2A} для нефтей Bach Ho, а также для нефтей Поволжья и Западной Сибири, которые с коэффициентами корреляции $R^2 = 0.956$ и S = 0.7 описываются уравнениями:

$$C_{\rm Ac\phi} = 3.48 \ln(T_{1\rm A}) + 24,$$
 (14)

$$C_{\rm Ac\phi} = 2.2\ln(T_{2\rm A}) + 14.3,$$
 (15)

$$C_{\rm Ac\phi} + C_{\rm CM} = 16.6\ln(T_{2\rm A}) + 111.$$
(16)

Уравнения (14), (15) справедливы для отечественных нефтей Поволжья и Сибири, (16) — для нефтей Васh Ho. С применением разработанной портативной автономной аппаратуры уравнение (16) может быть использовано в качестве экспресс-метода определения вязкости и асфальтенов в нефти в процессе ее добычи и транспортировки на месторождениях "Вьетсовпетро".



Рис. 2. Зависимости концентраций асфальтенов от измеренных времен T_{1,2A} для нефтей Поволжья и Западной Сибири (1 и 2) и Bach Ho (3)

Заключение. Методами протонной магнитной резонансной релаксометрии исследованы образцы № 4 и 2 MSP-10 месторождения Bach Ho, существенно отличающиеся от отечественных нефтей вязкостью, плотностью, концентрациями парафинов и асфальтенов. Установлено, что на вязкость влияет концентрация асфальтенов в нефти. Корреляции для нефтей не могут быть интерпретированы по "стандарту парафиновой линии", сделано уточнение термина "стандарт" для вязких нефтей. Получены корреляции между вязкостью и концентрацией асфальтенов от скоростей и времен ПМР-релаксации отдельно для нефтей Bach Ho и отечественных нефтей.

[1] ГОСТ 8.615-2005 "Государственная система обеспечения единства измерений. Общие метрологические требования"

[2] S. L. Scott. The American Oil & Gas Reporter (2001) 68-73

[3] **Р. С. Кашаев.** Аппаратура и методики ЯМР-анализа нефтяных дисперсных систем. Lambert Academic Publ. (LAP), Saarbruken (2012)

[4] Е. Ю. Горюнов, М. Х. Нгуен. Нефть Газ, 4, № 64 (2018) 18

[5] **Quang Ngai.** Crude Oil Assays Report 02/2016. Bach Ho Crude Oil. Viet Nam National Oil and Gas Group "Binh Son Refining& Petrochemical Co., Ltd" (2016)

[6] **3.** Ш. Идиятуллин, Р. С. Кашаев, А. Н. Темников. Портативный релаксометр ЯМР G01N24/08, патент РФ № 67719 (2007)

[7] В. И. Чижик. Ядерная магнитная релаксация, Санкт-Петербург, СПбГУ (2004)

[8] Р. С. Кашаев, З. Ш. Идиятуллин, А. Н. Темников. Устройство тестирования образа в датчике магнитного резонанса, патент РФ № 2319138 (2008)

[9] I. Shikhof, C. H. Arns. Appl. Magn. Res., 47 (2016) 1391; doi:10.1007/s00723-016-0830-4

[10] Р. С. Кашаев, Б. Ле, М. З. Зинятов. Докл. АН СССР, 157, № 6 (1964) 1438

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

[12] Р. С. Кашаев. Научные основы структурно-динамического анализа НДС методом ЯМР, автореф. дис. ...д-ра тех. наук, Москва, ИГИ РАН (2001)

[13] C. Morris, R. Freedman, C. Straley, M. Johnson, H. Vinegar, P. Tutunjian. SPWLA 35-th Ann. Logging Symp., 1 (1994) 1-24

[14] H. Vinegar. SPWLA 36-th Ann. Logging Symp., 1 (1995) 1-24

[15] Q. Zhang, S.-W. Lo, C. C. Huang, G. J. Hirasaki, R. Kabayashi, W. V. House. SPWLA 39-th Ann. Logging Symp., 1 (1998) 1—14

[16] S.-W. Lo. Dissertation, Rice University (2002)

[17] R. S. Kashaev. Appl. Magnet. Resonance, 49 (2018) 309; https://doi.org/10.1007/s00723-018-0977-2