

Особенности корреляции динамической вязкости и релаксационных характеристик в бинарной системе МАСЛО+СМОЛА

Д.С. Иванов,
А.С. Александров,
М.М. Дорогиницкий
(Казанский (Приволжский)
федеральный университет)

Адрес для связи: f.ma.dima@mail.ru

Zag

Autor

E-mail: f.ma.dima@mail.ru

Key words: key word

Annotacie

Ключевые слова: нефть, ядерно-магнитный резонанс (ЯМР), релаксация, вязкость

Одной из важнейших характеристик, определяющих дальнейшее использование добытой нефти, является вязкость. Поэтому исследование влияния на нее компонентного состава нефти весьма актуально [1, 2]. В то же время вязкость, измеренная классическими методами, зависит от условий эксперимента (напряжение сдвига, температура, давление), а непосредственное ее измерение общепринятыми методами в местах локализации нефти – скважине – практически невозможно.

В связи с этим необходим поиск методик, позволяющих судить о вязкости системы на основании косвенных методов измерения путем установления соответствующих корреляционных зависимостей. Одним из перспективных подходов является использование результатов метода ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), позволяющего получать информацию о спектрах времен спиновой и спин-решеточной релаксации для молекул жидкости, в том числе нефти, непосредственно в сква-

жине (ядерно-магнитный каротаж) с последующим вычислением вязкости на основе корреляционных зависимостей времени релаксации – вязкость. При этом главная проблема заключается в получении корректной связи между данными метода ЯМР и реологическими характеристиками такой сложной молекулярной системы, как нефть. Как правило, такие корреляционные зависимости получают на основе исследования ЯМР-характеристик и вязкости серии образцов нефти, извлеченной из разных скважин. При этом молекулярный и компонентный составы нефти могут варьироваться достаточно произвольно и в большинстве случаев не анализируются. В связи с указанным в настоящее время не существует однозначных связей ЯМР-характеристик и реологических свойств нефти [3], несмотря на их значимость. Особенно это касается трудноизвлекаемых высоковязких нефтей.

По мнению авторов, существенный импульс развития в данной области можно было бы получить в случае реализации модельного ряда образцов нефти с задаваемым и, следовательно, контролируемым компонентным составом для установления основных факторов, определяющих реологические и магнитно-резонансные характеристики нефти, и механизма их действия.

Целью данной работы является установление некоторых закономерностей, связывающих компонентный состав нефти с характеристиками ядерно-магнитной релаксации и динамической вязкостью на примере изучения смесей масло – смола.

Экспериментальная часть

Преобладающее содержание смолы и масла в нефти является установленным фактом [1], в связи с этим модельная система масло+смола, по мнению авторов, перспективна для исследования влияния компонентного состава нефти на динамическую вязкость η и среднюю скорость спин-спиновой релаксации $\langle 1/T_2 \rangle$.

В качестве исходного образца использовалась нефть Елховского месторождения Республики Татарстан. Из этой нефти в лаборатории ИОФХ имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН согласно стандарту SARA были получены компоненты: масло, смола, парафины, асфальтены. При этом масло содержало 7 % твердых парафинов.

Измерения проводились на ядерно-магнитном релаксометре с резонансной частотой на протонах $^1\text{H} = 20$ МГц, длительность 90° -го импульса радиочастотного импульса – 2,5 мкс, время «парализации» приемного тракта $\tau_p = 10$ мкс.

Для измерения времен поперечной (спин-спиновой) релаксации T_2 использовалась многоимпульсная последовательность Карра – Парселла – Мейбума – Гилла (КПМГ) [4] и последовательность Solid-Echo [5]. Использование двух этих последовательностей дает возможность охватить весь диапазон времен спин-спиновой релаксации, начиная от самых коротких – порядка «времени парализации» τ_p , измеренных методом Solid-Echo, заканчивая достаточно длительными временами релаксации (до нескольких секунд), которые для исследуемой системы можно соотносить с жидкофазной составляющей образца.

Импульсная последовательность КПМГ является модификацией последовательности Карра-Парселла. Она дает возможность в момент времени $t = 2n\tau$ (τ – время между 90° -м и 180° -м импульсами) получить отклик от исследуемой системы в виде «спинового эха». Модификация, внесенная Мейбумом и Гиллом, нивелирует влияние эффекта самодиффузии [5].

Как было отмечено выше, импульсная последовательность Solid-Echo чувствительна к временам поперечной релаксации порядка времени «парализации» приемного тракта τ_p . За счет частичного обращения затухания поперечной намагниченности, обусловленного диполь-дипольным взаимодействием, к моменту времени 2τ удается восстановить амплитуду сигнала твердотельного эха. Таким образом, сигнал твердотельного эха описывается выражением

$$\begin{aligned} A(t) &= p_s A_s(t, \tau) + p_l A_l(t, \tau), \\ A_s(t, \tau) &= A_s(t=0) \times \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2s}}\right)^2\right), \\ A_l(t, \tau) &= A_l(t=0) \times \exp\left(-\frac{t}{T_{2l}}\right), \\ p_s + p_l &= 1, \end{aligned} \quad (1)$$

где $A(t)$ – функция, описывающая сигнал твердотельного эха; p_s – населенность твердотельного компонента; $A_s(t, \tau)$ – амплитуда твердотельного компонента; p_l – населенность жидкофазной части; $A_l(t, \tau)$ – функция, опи-

сывающая поведение жидкофазной части сигнала твердотельного эха; T_{2s} – время поперечной релаксации твердотельной компоненты; T_{2l} – время поперечной релаксации жидкофазного компонента [6].

Измерения релаксационных характеристик проводились при температуре 40°C . Содержание смолы в исследуемой смеси масло – смола варьировалось от 0 до 100 %.

Обсуждение полученных результатов

Для однозначной интерпретации влияния некоторого компонента (в рассматриваемом случае смолы) на динамическую вязкость η и среднюю скорость спин-спиновой релаксации $\langle 1/T_2 \rangle$ был исследован модельный образец масло+смола. Исходно полученные релаксационные затухания для данной системы имеют неэкспоненциальный вид, что обусловлено многофазностью системы. Таким образом, одной из задач является выбор корректного способа перехода от спектра времен релаксации к значению динамической вязкости, которая обычно решается операцией усреднения спектра. Вопрос о том, какую усредненную по спектру времен релаксации величину корректно использовать, на сегодняшний день остается дискуссионным [7, 8]. Наиболее простым и обоснованным с физической точки зрения вариантом считается нахождение средней скорости спин-спиновой релаксации [7, 9].

$$\left\langle \frac{1}{T_2} \right\rangle = \sum_i \frac{p_i}{T_{2i}}, \quad (2)$$

где T_{2i} – парциальное время спин-спиновой релаксации i -й компоненты с населенностью p_i .

На рис. 1 представлена зависимость средней скорости спин-спиновой релаксации от содержания смолы ϕ , полученная из исходных релаксационных затуханий при помощи методики КПМГ.

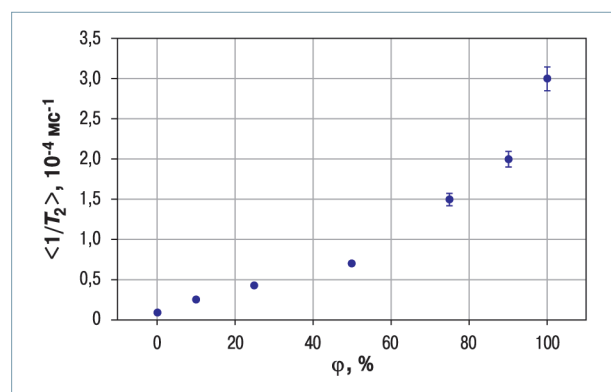


Рис. 1. Зависимость средней скорости спин-спиновой релаксации $\langle 1/T_2 \rangle$ от содержания смолы в модельной системе: $\phi = 0\%$ – масло с 7% парафина и $\phi = 100\%$ – чистая смола

Зависимость, полученная при помощи методики КПМГ, дает возможность оценить влияние смолы, содержащейся в модельной системе, на среднюю скорость спин-спиновой релаксации жидкой фазы. Из рис. 1 видно, что при увеличении доли смолы скорость релаксации в исследуемой системе возрастает, причем не линейно, что может быть связано с образованием надмоле-

кулярных структур. Установленная зависимость может использоваться для возможности прогнозирования релаксационных характеристик в зависимости от содержания смолистых фракций в нефти.

С другой стороны применение методики Solid-Echo, как было отмечено ранее, позволяет получить информацию о коротких временах релаксации (менее 100 мкс). Присутствие таких времен релаксации в системе может свидетельствовать о наличии твердотельного компонента. Для полученных экспериментальных данных доля твердотельного компонента p_s рассчитывалась по формуле

$$p_s = \frac{A_s(t=0)}{A(t=0)} \cdot 100 \% \quad (3)$$

На рис. 2 представлено изменение доли твердотельной компоненты p_s в зависимости от содержания смолы, полученное из релаксационного затухания при помощи метода Solid-Echo.

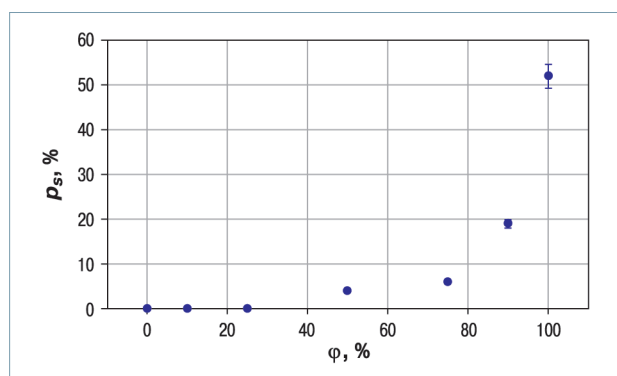


Рис. 2. Изменение доли твердотельного компонента в модельной системе масло+парафин+смола в зависимости от содержания смолы ϕ , полученное при использовании метода Solid-Echo: $\phi = 0\%$ – масло с 7 % парафина, $\phi = 100\%$ – чистая смола

Реализация идеи модельных образцов дает возможность выявить влияние смолы не только на среднюю скорость спин-спиновой релаксации, но и на долю твердотельного компонента p_s . Из рис. 2 видно, что p_s в зависимости от содержания смолы так же, как и средняя скорость спин-спиновой релаксации, возрастает не линейно. Фактически твердотельный компонент в исследуемой смеси появляется при содержании смолы более 25 %. Данный эффект можно объяснить растворением смолы в масле при низких концентрациях в системе и формированием твердотельных образований выше данной концентрации.

По мнению авторов, очень важным результатом, который был получен благодаря реализации идеи модельных образцов, является обнаружение линейной зависимости между динамической вязкостью η и амплитудой твердотельного компонента A_s (рис. 3). Ранее авторами было отмечено, что вязкость – одна из важнейших характеристик нефти для ее добычи, транспорта и переработки. Поэтому прогнозирование реологических свойств нефти исходя из ее компонентного состава весьма актуально. Модельный ряд образцов с варьируемым содержанием смолы дает возможность оценить влияние содержания смолы на динамическую вязкость и исполь-

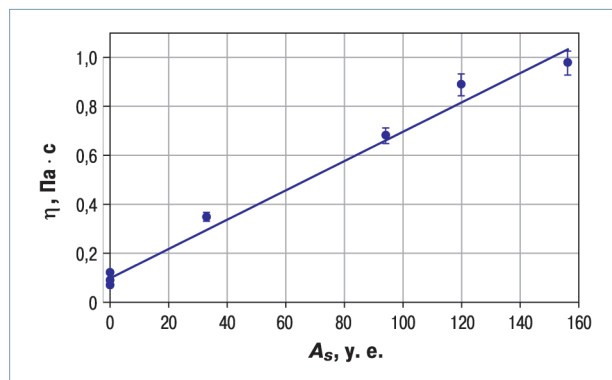


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости η от амплитуды твердотельного компонента A_s при изменении концентрации смолы в модельной системе от 0 до 100 %

зовать в дальнейшем данную информацию для оценки динамической вязкости нефти. Исходя из работы [10] и полученной линейной зависимости можно заключить: значение A_s твердотельного компонента в исследуемой системе взаимосвязано с содержанием смолы.

На рис. 4 показана корреляционная зависимость между $\langle 1/T_2 \rangle$ и η для исследуемой системы. Из анализа полученного результата видно, что для первых трех образцов с содержанием смолы меньше 25 %, наблюдается линейная зависимость между средней скоростью спин-спиновой релаксации $\langle 1/T_2 \rangle$ и динамической вязкостью η . Однако в целом, корреляционная зависимость не линейна. Полученная авторами зависимость между η и $\langle 1/T_2 \rangle$ для модельной системы масло+смола схожа по своей форме с корреляционной зависимостью, получаемой для нефти [3]. Этот результат может свидетельствовать о достаточно сильном влиянии на релаксационные характеристики и динамическую вязкость системы соотношения компонентов масла и смолы. С другой стороны, из него же следует принципиальная возможность использования модельных систем для изучения влияния на реологические свойства нефти ее компонентного состава.

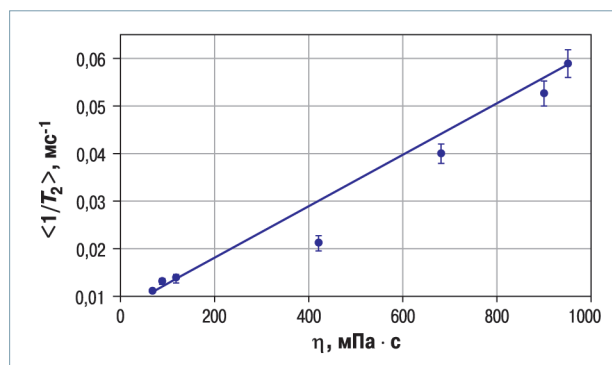


Рис. 4. Корреляционная связь средней скорости спин-спиновой релаксации $\langle 1/T_2 \rangle$ и динамической вязкости (сплошной линией показана линия, отвечающая аддитивному закону)

Нелинейность зависимостей, полученных при исследовании модельной системы, подчеркивает сложность взаимодействия даже для компонентов, выделенных из одной нефти. Данный результат, по мнению авторов, косвенно подтверждает, что построение корреляционной зависимости между релаксационной характеристикой $\langle 1/T_2 \rangle$ и динамической вязкостью η для нефтей, из-

влеченных из разных скважин и обладающих различным компонентным составом, некорректно.

Таким образом, на примере исследования методом ЯМР системы масло+смола продемонстрирована принципиальная возможность и перспективность использования модельных образцов для изучения влияния компонентного состава на релаксационные характеристики и динамическую вязкость.

Список литературы

1. Klaus H. Altgelt Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. – Boca Raton: CRC Press, 1993, 512 p.
2. Влияние структурирующих компонентов на вязкость нефтей/ Н.А. Аббакумова, Л.М. Петрова, Т.Р. Фосс (и др.)// Технологии нефти и газа. – 2011. – № 1 (72). – С. 3–6.
3. Practical Downhole Dielectric and Diffusion-Based NMR Workflow Viscosity Measurement in a Viscous Shaly Sand Reservoir Laboratory Calibration/ A. Khalid, M.A. Rampurawala, B. Nicot (et al.)// A Case Study from Kuwait/ World Heavy Oil CongressWHOC12. – P. 397–408.
4. Powles J.G., Manseld P. Double-pulse nuclear-magnetic resonance transients in solids // Phys. Lett. – 1962. – V. 2. – No 2. – P. 58–59.
5. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия. ЯМР. – М.: Мир, 1973. – 166 с.
7. Muhammad A., Azeredo R.B. de Vasconcellos / 1H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils – A comparative study/ Fuel, 2014. – P. 126–134.
8. Bryan J., Mirochnick K., Kantzas A. Viscosity determination of heavy oil and bitumen using NMR relaxometry //J. Canada Pet. Tech. – 2003. – No 42. – P. 29–34.
9. Practical Downhole Dielectric and Diffusion-Based NMR Workflow for Viscosity Measurement in a Viscous Shaly Sand Reservoir Using Laboratory Calibration//A Case Study from Kuwait /A. Khalid, M.A. Rampurawala, B. Nicot (et al.) // World heavy oil congress. – 2012. – No 5. – Pp. 1–13.
6. Шкаликов Н.В. Исследование тяжелых нефтей и их компонент методом ЯМР: дис. ... канд. тех. наук. – Казань: Казанский Государственный университет, 2010. – 182 с.
10. A new suspension viscosity model and its application to asphaltene association thermodynamics and structures / M.-S. Lin, J.M. Chaffin, R.R. Davison (et al.) // Structures and Dynamics of Asphaltenes(ed. by O.C. Mullins and E.Y. Shen) / – N.-Y. : Plenum Press. – 1998. – P. 267.

References

1. Altgelt K.H., *Composition and analysis of heavy petroleum fractions*, CRC Press, 1993, 512 p.
2. Abbakumova N.A., Petrova L.M., Foss T.R. et al., *Structuring components influence on crude viscosity* (In Russ.), *Tekhnologii nefiti i gaza*, 2011, no. 1 (72), pp. 3–6.
3. Khalid A., Rampurawala M.A., Nicot B. et al., *A case study from Kuwait: practical downhole dielectric and diffusion-based NMR workflow viscosity measurement in a viscous shaly sand reservoir laboratory calibration*, *Proceedings of World Heavy Oil CongressWHOC12*, pp. 397–408.
4. Powles J.G., Manseld P., *Double-pulse nuclear-magnetic resonance transients in solids*, *Phys. Lett.*, 1962, V. 2, no. 2, pp. 58–59.
5. Farrar T., Becker E., *Pulse and Fourier transform NMR – Introduction to theory and methods*, Academic Press, 118 p.
6. Shkalikov N.V., *Issledovanie tyazhelykh neftey i ikh komponent metodom YaMR* (Investigation of heavy oils and their components by NMR): thesis of candidate of technical science, Kazan', 2010.
7. Muhammad A., Azeredo R.B. de Vasconcellos, *1H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils – A comparative study*, *Fuel*, 2014, V. 130, 15 August, pp. 126–134
8. Bryan J., Mirochnick K., Kantzas A., *Viscosity determination of heavy oil and bitumen using NMR relaxometry*, *J. Canada Pet. Tech.*, 2003, no. 42, pp. 29–34.
9. Khalid A., M.A. Rampurawala, B. Nicot et al., *Practical downhole dielectric and diffusion-based NMR workflow for viscosity measurement in a viscous shaly sand reservoir using laboratory calibration/ //A Case Study from Kuwait: (Elektronnyy resurs) // World heavy oil congress 2012. – № 5. – P. 1–13.*
10. Lin M.-S., Chaffin J.M., Davison R.R. et al., *A new suspension viscosity model and its application to asphaltene association thermodynamics and structures*, In: *Structures and dynamics of asphaltenes*: edited by Mullins O.C., Shen E.Y., New York: Plenum Press, 1998, p. 267.