



Особенности связи реологических свойств образцов высоковязкой нефти и природных битумов с данными самодиффузии, полученными методом ядерно-магнитного резонанса¹

Р.В. Архипов, к.ф.-м.н.,

В.Е. Косарев,

Д.К. Нурғалиев, д.г.-м.н.,

В.Д. Скирда, д.ф.-м.н.

(Казанский (Приволжский)
федеральный университет),

С.С. Морякова

(Альметьевский гос. нефтяной институт)

В.М. Мурзакаев, к.г.-м.н.

(ООО «ТНГ-Групп»)

Адрес для связи: genral_zh@mail.ru

Ключевые слова: нефть, ядерно-магнитный резонанс (ЯМР), вязкость, реология, самодиффузия.

На современном этапе актуальной является проблема эффективной разработки месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти, так как запасы традиционного углеводородного сырья (легких нефтей) становятся все более ограниченными. Высоковязкие (тяжелые) нефти и природные битумы существенно отличаются от традиционных легких нефтей и по молекулярному составу, и особенно по вязкостным характеристикам. Эффективность решения прикладных и фундаментальных задач в области добычи тяжелых нефтей и битумов значительно зависит от объема и глубины информации о составе и физико-химических свойствах таких нефтепродуктов. При этом важными характеристиками, определяющими возможности и способы добычи тяжелых нефтей, являются реологические характеристики. Как правило, их получают из измерений вязкости. В то же время данные о измеренной вязкости в большинстве случаев оказываются достаточно сложными для интерпретации вследствие их зависимости от условий проведения эксперимента (напряжение сдвига, скорость сдвига и др.). Особенно значительно указанные условия эксперимента влияют на измерение вязкости образцов тяжелой нефти.

Вязкость любой жидкости [1, 2] связана с возможностью ее молекул перемещаться относительно друг друга и в пространстве за счет тепловой энергии. Поэтому целесообразно исследование особенностей молекулярной подвижности в обсуждаемых объектах методом ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) [3-6] с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП), давно зарекомендовавшим себя в качестве метода, позволяющего получать непосредственную информацию о

Features of coupling between rheological properties of oil and natural bitumen and the self-diffusion data obtained by NMR method

R.V. Archipov, V.E. Kosarev, D.K. Nourgaliev, V.D. Skirda
(Kazan (Volga Region) Federal University, RF, Kazan),
S.S. Morjakova (Almetyevsk State Oil Institute, RF, Almetyevsk),
V.M. Murzakayev (TNG-Group LLC, RF, Bugulma)

E-mail: genral_zh@mail.ru

Key words: oil, nuclear magnetic resonance (NMR), viscosity, rheology, self-diffusion.

This paper describes the features of translational characteristics of oil molecules by using nuclear magnetic resonance method with pulsed magnetic field gradient (gradient NMR). It is shown that the rheological properties of heavy oil samples (viscosity) do not completely correlate with the measurement of self-diffusion coefficient. It is caused by distribution of oil samples according to their molecular composition and molecular weight as well as their complex supramolecular organization. It is noted that the best agreement with the viscosity characteristics is achieved via the introduction of a new average coefficient, which is a weighted sum of the inverse of the partial self-diffusion coefficients.

характере трансляционной подвижности молекул и макромолекул в самых сложных молекулярных системах. Важным является то, что метод ЯМР позволяет проводить исследование в условиях, когда образец не испытывает внешних воздействий, задается и фиксируется только его температура. В результате получаемая информация о трансляционной подвижности молекул, определяющей в свою очередь реологические свойства, наиболее корректна и отражает свойства исследуемого объекта как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровне.

Целью данной работы являются исследование особенностей трансляционной подвижности молекул в образцах тяжелой нефти и нахождение корреляции между данными о вязкости и результатами измерения коэффициентов самодиффузии (КСД) методом ЯМР.

Экспериментальная часть

Измерения вязкости проводились на капиллярном грузопоршневом вискозиметре (ВКПП). Диапазон напряжений сдвига на стенке капилляра составлял 0,01-800 Па, скорость сдвига на стенке капилляра изменялась от $5 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^3$ с⁻¹.

КСД молекул измерялись при комнатной температуре методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля на ЯМР-диффузомере с рабочей частотой на протонах 64 МГц и максимальной величиной ИГМП 30 Тл/м. Погрешность измерений не превышала 10 %.

В качестве образцов были исследованы нефти месторождения Республики Татарстан, характеристики которых приведены в таблице. Образцы нефти помещались в стеклянные пробирки и центрифугировались, после пробирки герметично за-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 02.G25.31.0029).

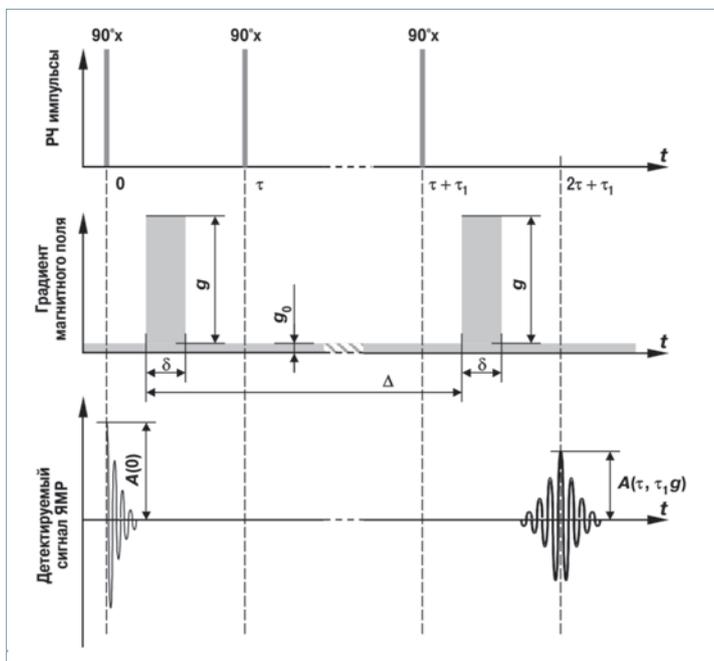


Рис. 1. Импульсная последовательность стимулированного спинового эха

паивались. Исследования проводились с использованием стандартной последовательности стимулированного спинового эха (рис. 1). В момент времени $t=2\tau+\tau_1$ (τ, τ_1 – интервал времени соответственно между первым и вторым, вторым и третьим 90° радиочастотными (РЧ) импульсами) формируется сигнал стимулированного спинового эха, амплитуда которого при выполнении условия $g_0\tau \ll g\delta$ (g_0 – амплитуда постоянного импульсного градиента; g – текущая амплитуда импульсного градиента; δ – его длительность) определяется по формуле

$$A(2\tau, \tau_1, g, \delta, t_d) = A(2\tau, \tau_1, 0) \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_s), \quad (1)$$

где $t_d = \Delta - \delta/3$ – время диффузии; Δ – время между импульсами градиента магнитного поля; γ – гиромагнитное отношение резонирующих ядер; D – КСД исследуемых молекул диффузанта.

В простом случае экспоненциальной релаксации

$$A(2\tau, \tau_1, 0) = \frac{A(0)}{2} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{\tau_1}{T_1}\right), \quad (2)$$

где $A(0)$ – амплитуда сигнала свободной индукции; T_1 – время спин-решеточной релаксации.

Результаты и их обсуждение

Типичное диффузионное затухание амплитуды спинового эха для образцов нефти представлено на рис. 2 на примере исследования образца №4 (см. таблицу). Как видно из рис. 2, кривая диффузионного затухания имеет неэкспоненциальный вид и в предположении многофазности системы или, что то же самое, наличия спектра КСД может быть удовлетворительно описана [5] выражением вида

$$A(2\tau, \tau_1, g\delta, t_d) = A(2\tau, \tau_1, 0) \sum_i p_i \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{si}), \quad (3)$$

где D_{si} – парциальный КСД i -й компоненты с населенностью p_i .

Классически для сравнения систем со столь сложными диффузионными затуханиями вводят средний (эффективный) КСД [4]

$$\langle D_s \rangle = \sum_i p_i D_{si}, \quad (4)$$

который, представляет собой взвешенную сумму парциальных коэффициентов самодиффузии D_{si} и может быть легко определен из начального наклона диффузионного затухания. Введение такой характеристики является широко распространенным, в частности, по причине того, что для ее определения не требуется применения в аппаратуре ЯМР больших градиентов магнитного поля.

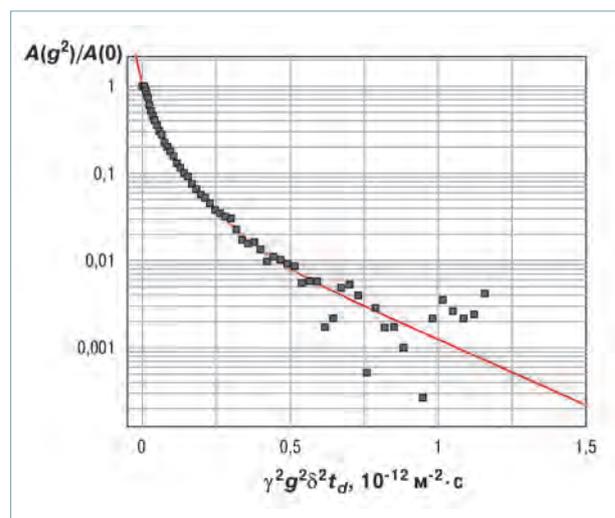


Рис. 2. Кривая диффузионного затухания для образца №4 (время диффузии 10 мс, температура измерения 30 °С)

Номер образца	Месторождение	Плотность нефти при температуре 20 °С, кг/м ³	Содержание, %				
			бензиновых фракций	масел	ароматических смол	асфальтенов	парафинов
1	Онбийское	870	-	-	8,3	2,3	1,3
2	Шийское	871	-	-	11,5	2,9	4,3
3	Ромашкинское	871	-	-	15,3	4,34	0,91
4	Нурлатское	923	-	-	17,3	6,63	1,4
5	Старо-Кадеевское	914	-	-	13,4	5,16	1,73
6	Мордово-Кармальское	961	10,1	52,1	25	4,8	---
7	Ерсубайкинское	894	-	-	11,6	2,3	1,7
8	Мамуринское	910	-	-	3,6	1,4	0,4

Из соотношения (4) видно, что наиболее существенный вклад в параметр $\langle D_s \rangle$ вносят компоненты с максимальными значениями D_{sf} . В связи с этим стоит обсудить, в какой мере средний КСД может коррелировать с реологическими свойствами (вязкостью). Для простых систем, как известно, данная корреляция может быть задана соотношением Эйнштейна

$$D_s = \frac{kT}{6\pi\eta R}, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; η – вязкость; R – характеристический размер молекул.

Такая характеристика молекулярной системы, как вязкость, исходно является общим средним параметром, отражающим внутреннее сопротивление (трение) между молекулами любым перемещениям, вызванным внешними силами. Этот параметр характеризует всю систему в целом и обычно не подразделяется на составляющие в отличие от самодиффузии, где наряду со средним КСД оперируют парциальными значениями КСД или их интегральным спектром. Тем не менее понятно, что для сложных систем (коллоидных гелей) вязкость в большей степени определяется надмолекулярными агрегатами с малой подвижностью, которые в спектре КСД, очевидно, характеризуются минимальными КСД [5-8]. Более того, даже для простых систем типа расплавов или растворов полимеров, характеризующихся распределением макромолекул по молекулярным массам, ситуация существенно осложняется [5, 9-13]. Так, вязкость системы, кроме вязкости растворителя (для растворов), будет снова определяться прежде всего наличием макромолекул наибольшей молекулярной массы. В то же время средний КСД, даже если его определять только для полимерной компоненты, будет контролироваться влиянием макромолекул малого размера.

Вопрос о том, какую среднюю характеристику для спектра КСД наиболее корректно использовать при сравнении с вязкостью, не является тривиальным. Рассмотрим возможность введения новой усредненной характеристики так, чтобы она была чувствительной к компонентам системы с минимальными значениями D_{sf} . Учитывая, что для простых систем между вязкостью и самодиффузией существует связь типа $D_s \propto \eta^{-1}$, попытаемся использовать среднюю характеристику, получаемую из усреднения не самих КСД, а их обратных величин. Другими словами, если коэффициент D_s является мерой способности молекул перемещаться в окружающей среде, то его обратная величина $1/D_s$, очевидно, может представляться как мера способности молекул сохранять свои координаты, т.е. не двигаться. Тогда для систем с распределением КСД может быть соответственно введено понятие усредненной характеристики такой меры, например, в виде

$$\left\langle \frac{1}{D_s} \right\rangle = \sum_i \frac{p_i}{D_{sf_i}}. \quad (6)$$

Перейдем к непосредственному рассмотрению результатов эксперимента. Из анализа зависимости вязкости от скорости сдвига для исследованных образцов нефти была определена вязкость неразрушенной структуры η_0 (скорость сдвига экстраполировалась на нулевое значение). Полученные для всех исследованных образцов нефти распределения эксперимен-

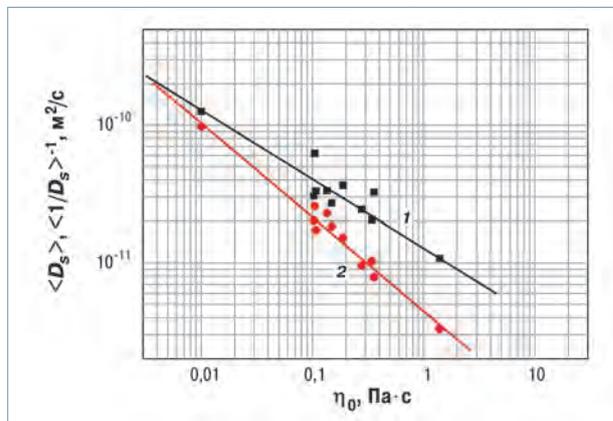


Рис. 3. Зависимость среднего значения $\langle D_s \rangle$ (1) и КСД, определенного по соотношению (6) (2) от вязкости образцов нефти месторождений Татарстана

тальных данных для значений вязкости, среднего КСД и среднего по обратным значениям D_{sf} (выражение (6)) представлены на рис. 3, из которого видно, что соотношение между вязкостью и средним КСД удовлетворительно описывается степенной функцией вида

$$\langle D_s \rangle \propto \eta_0^{-0,5 \pm 0,05}. \quad (7)$$

Корреляционная прямая, проведенная по экспериментальным точкам зависимости вязкости неразрушенной структуры от среднего КСД по его обратным значениям, имеет больший наклон по сравнению с корреляционной прямой (1) и характеризуется степенной зависимостью вида

$$\langle 1/D_s \rangle^{-1} \propto \eta_0^{-0,72 \pm 0,03}. \quad (8)$$

Отмеченное достаточно аргументированно свидетельствует о том, что предложенная характеристика $\langle 1/D_s \rangle$ значительно лучше коррелирует с реологическими свойствами таких сложных образцов, как нефть, по сравнению с обычно используемым средним КСД.

Таким образом, на примере изучения достаточно представительного ряда образцов нефти показано, что для нахождения корреляции между получаемыми методом ЯМР коэффициентами самодиффузии и вязкостью целесообразнее вместо среднего КСД использовать взвешенное среднее по обратным величинам КСД в наблюдаемом спектре этого коэффициента. Следует отметить, что правильное определение этой характеристики предполагает необходимость регистрации диффузионного затухания в максимально возможном динамическом диапазоне с целью наиболее полной регистрации компонент с минимальными значениями КСД исследуемой системы.

Список литературы

1. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров/ Под ред. С.Я. Френкеля. – Л.: Химия, 1976. – 288 с.
2. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Об определении молекулярного веса линейных полимеров по их механическим свойствам// Доклады АН СССР. – 1949. – Т. XXIII. – N.3. – С. 563–571.
3. Абрагам А. Ядерный магнетизм/ Пер. с англ. под ред. Г.В. Скродского. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 552 с.

4. Kimmich R. NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1997. – 524 p.
5. Maklakov A.I., Skirda V.D., Fatkullin N.F. Encyclopedia of fluid mechanics, polymer flow engineering N.P. Cheremisinoff (Ed.)//Self-diffusion in Polymer System. – 1991. – Vol. 9. – P. 702.
6. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. – Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 1987. – 224 с.
7. Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. – М.: изд-во Московского государственного университета. – 1985. – 194 с.
8. Skirda V.D. The features of PFG NMR technique and some methodical aspects of its application // NATO science series II. Mathematics, Physics and Chemistry. – Netherlands: Springer. – 2002. – Vol. 76. – P. 245 – 254.
9. Fleischer G., Skirda V.D., Werner A. NMR-investigation for restricted self-diffusion of oil in rape seeds // Eur. Biophys. J. – 1990. – Vol. 19. – P. 1 – 6.
10. On the Generalized Concentration and Molecular Mass Dependences of Macromolecular Self-Diffusion in Polymer Solutions/ V.D. Skirda, V.I. Sundukov, A.I. Maklakov (et al.) // Polymer. – 1988. – V. 29. – P. 1294–1300.
11. Aslanyan I.Yu., Skirda V.D., Zaripov A.M. The Self-Diffusion of Macromolecules in Binary Blends of Poly(ethylene glycol)// Polym. Adv. Technol. – 1999. – Vol. 10. – P.157–163.
12. Hurlimann M.D., Latour L.L., Sotak C.H. Diffusion measurements in sandstone core: NMR determination of surface-to-volume ratio and surface relaxivity// Magn. Reson. Im. – 1994. – Vol. 12. – No. 2. – P. 325 – 327.
13. Stallmach F., Galvosas P. Spin Echo NMR Diffusion Studies // Annual Reports on NMR Spectroscopy. – 2007. – Vol. 61. – P. 51 – 131.

References

1. Bartenev G.M., Zelenev Yu.V., *Kurs fiziki polimerov* (The course of polymer physics) edited by Frenkel S.Ya., Leningrad: Khimiya Publ., 1976, 288 p.
2. Kargin V.A., Slonimskiy G.L., *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1949, V. XXIII, no. 3, pp. 563–571.
3. Abragam A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.
4. Kimmich R., NMR: *Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1997, 524 p.
5. Maklakov A.I., Skirda V.D., Fatkullin N.F., *Encyclopedia of fluid mechanics, polymer flow engineering*, Self-diffusion in Polymer System: edited by Cheremisinoff N.P., 1991, V. 9, pp. 702.
6. Maklakov A.I., Skirda V.D., Fatkullin N.F., *Samodiffuziya v rastvorakh i raspлавakh polimerov* (Self-diffusion in polymer solutions and melts), Kazan': Publ. of KSU, 1987, 224 p.
7. Khokhlov A.R., *Statisticheskaya fizika makromolekul* (Statistical physics of macromolecules), Moscow: Publ. of MSU, 1985, 194 p.
8. Skirda, V.D., *The features of PFG NMR technique and some methodical aspects of its application*, NATO science series II. Mathematics, Physics and Chemistry, Netherlands: Springer, 2002, V. 76, pp. 245 – 254.
9. Fleischer G., Skirda V.D., Werner A., *NMR-investigation for restricted self-diffusion of oil in rape seeds*, Eur. Biophys. J., 1990, V. 19, pp. 1-6.
10. Skirda V.D., Sundukov V.I., Maklakov A.I. et al., *On the generalized concentration and molecular mass dependences of macromolecular self-diffusion in polymer solutions*, Polymer, 1988, V. 29, pp. 1294–1300.
11. Aslanyan I.Yu., Skirda V.D., Zaripov A.M., *The self-diffusion of macromolecules in binary blends of poly(ethylene glycol)*, Polym. Adv. Technol., 1999, V. 10, pp. 157–163.
12. Hurlimann M.D., Latour L.L., Sotak C.H., *Diffusion measurements in sandstone core: NMR determination of surface-to-volume ratio and surface relaxivity*, Magn. Reson. Im., 1994, V. 12, no. 2, pp. 325 – 327.
13. Stallmach F., Galvosas P., *Spin Echo NMR diffusion studies*, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 2007, V. 61, pp. 51 – 131.

XX специализированная выставка



ОАО «Тюменская ярмарка»

Адрес: Россия, 625013, г. Тюмень, ул. Севастопольская, 12, Выставочный зал
 телефакс: (3452) 48-55-56, 48-66-99, 48-53-33; e-mail: tyumfair@gmail.com. www.expo72.ru



2013

НЕФТЬ И ГАЗ

Топливо энергетический комплекс

17-20 сентября

