

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТИ В СВОБОДНОМ ОБЪЁМЕ И В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ КОЛЛЕКТОРОВ

Показано, что не экспоненциальная релаксация протонной системы нефти существенно определяется наличием парамагнитных центров. Тепловая диффузия протонов является механизмом транспортировки намагниченности к парамагнитному центру.

Ключевые слова: ЯМР, ЭПР, нефти, битум, спин-решеточная релаксация.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет определять параметры флюидов, насыщающих поровое пространство коллекторов нефти (Тульбович, 1990). Изучение характеристик нефти и воды на уровне пора – поровый канал позволяет выработать эффективные методы снижения остаточной нефтенасыщенности пласта.

Известно (Тульбович, 1990; Белорай и др., 1984), что релаксационные характеристики нефти в свободном объёме являются многокомпонентными (обычно 2-х компонентными). Однако для индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций релаксационные характеристики однокомпонентные. В (Тульбович, 1990) предложена модель, объясняющая наличие двух компонент спин-решеточной релаксации (СРР) нефти, основанная на представлении о существовании двух групп молекул со своими временами релаксации. Первая группа молекул близка к комплексам асфальтено-смолистых веществ (АСВ) и испытывает их действие, вторая группа более удаленна и испытывает меньшее воздействие АСВ. При этом подвижность первой группы меньше подвижности второй, хотя вторая группа тоже оказывается заторможенной по сравнению с подвижностью индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций. В соответствии с теорией (Вашман, Пронин, 1979) ограничение подвижности молекул приводит к укорочению времен СРР. Результаты измерений времен СРР свидетельствуют о том, что в поровой среде подвижность молекул нефти оказывается ещё более заторможенной, что подтверждает (Тульбович, 1990) увеличение вязкости нефти в поровом пространстве по сравнению с вязкостью нефти в свободном объёме. В рамках предложенной модели остается неясным механизм ограничения подвижности молекул нефти комплексами АСВ на расстоянии порядка 1-10 нм. Целью данной работы является разработка модели, объясняющей многокомпонентность СРР нефти как в свободном объёме, так в поровом пространстве.

Для исследования связи состава и свойств нефтей со временами СРР были отобраны 11-проб-нефтей из различных месторождений Республики Татарстан (Табл. 1). Релаксационные кривые, характеризующие СРР нефтей, описываются с большой точностью функцией вида:

$$A(t) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot \exp[-t/T_1(i)], \quad \sum_{i=1}^n a_i = 100, \quad (1)$$

где a_i процентные доли компонент нефтей, $T_1(i)$ времена СРР компонент. Исследованные нами нефти описываются

двухкомпонентной релаксационной кривой с погрешностью оценки процентных долей компонент не более 4%. Результаты измерений представлены также в табл. 1.

Релаксационные характеристики системы протонов связаны с разными параметрами нефтей, битумов (например, процентные доли компонент с содержанием асфальтенов, смол, масел, а временные компоненты с вязкостью (Тульбович, 1990; Белорай и др., 1984). Для поиска корреляционных зависимостей с большей величиной достоверности пользуются интегральным временем СРР T_u , определяемым следующим образом (Тульбович, 1990; Белорай и др., 1984):

$$T_u^{-1} = \sum_{i=1}^n a_i / T_1(i). \quad (2)$$

Времена релаксации связаны с вязкостью m следующим соотношением:

$$T_1^{-1}(i) = a \cdot \ln \mu + b, \quad (3)$$

где a , b – постоянные коэффициенты. Величина достоверности составляет $R_1^2=0,722$, $R_2^2=0,841$ и $R_u^2=0,798$ для коротковременной $T_1(1)$, длинновременной $T_1(2)$ и интегральной T_u компонент СРР, соответственно (Табл. 1).

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) была определена спиновая плотность ванадильного радикала (N, спин/г), т.е. количество ионов ванадия на 1 грамм массы нефти. Линейную корреляционную зависимость можно установить между содержанием асфальтенов и спиновой плотностью ванадильного радикала (Табл. 1) с величиной достоверности равной $-R^2_v=0,6976$. Величина достоверности корреляционной зависимости между содержанием радикалов со смолами и парафинами, соответственно, значительно ниже приведенной. Из этого следует, что ванадий преимущественно связан с асфальтенами. В (Гузей и др., 1995) сообщается, что при отсутствии асфальтенов в нефтях содержание ванадия и никеля приближается к нулю.

Анализ табл. 1 показывает, что с увеличением содержания радикалов ванадия времена релаксации компонент сокращаются. Величина достоверности корреляционной зависимости обратного значения времени релаксации $T_1^{-1}(i)$ компоненты СРР со значением логарифма содержания радикалов $\ln N$ составляет $R_1^2=0,794$, $R_2^2=0,791$ и $R_u^2=0,816$ (соответственно для коротковременной $T_1(1)$, длинновременной $T_1(2)$ и интегральной T_u компонент СРР). Таким образом, времена СРР нефтей сокращаются с увеличением плотности, вязкости нефтей и содержанием вана-

дильного радикала (VO), которые концентрируются в асфальтенах. Отметим, что значения времен ССР нефтей значительно короче времен СРР индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций. Времена СРР углеводородов и нефтяных фракций характеризуются значениями порядка 2 сек. В рамках изложенной выше модели (Тулбович, 1990) это означает, что в исследованных нами нефтях подвижность молекул ограничена по сравнению с подвижностью индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций.

Поскольку релаксационные характеристики нефтей связаны с их структурно-динамическими характеристиками, приведем некоторые сведения о структуре нефтей и их динамических свойствах. В настоящее время общепризнанно, что сырая нефть – это коллоидная система, состоящая из дисперсной фазы и дисперсионной среды (Йованович и др., 1995). Главной составляющей дисперсионной среды являются масла, насыщенные углеводороды и ароматические соединения, а дисперсной фазы – мицеллы, ядра которых состоят из асфальтенов и смол. Ядра мицелл окружены сольватной оболочкой. Состояние дисперсной фазы зависит от состояния дисперсионной среды. Изменение свойств дисперсионной среды вызывает изменение свойств дисперсной фазы и наоборот (Сюняев, Сафиева, 1995). В (Йованович, 1995) рассмотрены гипотетические модели структуры асфальтенов, разработанные на основе методов дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. Наиболее простой моделью асфальтенов является плоская фигура в виде неправильного прямоугольника со сторонами порядка 4,2×2,6 нм. Асфальтены могут образовывать агрегаты-мицеллы, в виде неправильного параллелепипеда, состоящего из нескольких слоев молекул асфальтенов с размерами 10⁻²⁰ нм. Дальнейшее ассоциирование асфальтенов связано с образованием кластеров и флоккулов, что может привести к формированию мицелл диаметром более 200 нм. Кроме того, асфальтены являются центрами ионов металлов (Гузей и др., 1995).

Мицеллы связаны между собой “зацеплением” переплетающихся молекулярных цепей, что можно представить себе, если сложить две щетки. Для сдвига одной относительно другой необходимо произвести работу по деформированию (изгибанию) волосков щетки (Фукс, 2003) или по преодолению предельного напряжения сдвига нефтяной дисперсной системы. Мицеллы образуют пространственную сетку, параметры которой определяют неньютоновские свойства нефтей. Определение параметров сетки представляет практический интерес.

Для объяснения многокомпонентности релаксационной характеристики нефтей нами предлагается следующая модель мицеллы: ионы металла, находящиеся внутри ядра мицелл, очень быстро восстанавливают намагниченность ближайших ядер водорода (за счет процесса релаксации вблизи парамагнитной примеси), затем (посредством трансляционной диффузии) производится перенос намагниченности к ядрам водорода сольватной оболочки и дисперсионной среды (Вашман, Пронин, 1979). Развитие намагниченности (M) в предлагаемой модели описывается уравнением:

$$\frac{dM(t, x, y, z)}{dt} = \frac{(M_0 - M(t, x, y, z))}{T_1(x, y, z)} + D(x, y, z) \cdot \Delta M(t, x, y, z), \quad (4)$$

где M₀ – равновесное значение намагниченности в выделенном объеме, T₁(x, y, z) – время спин-решеточной релаксации, D(x, y, z) – коэффициент самодиффузии, Δ – оператор Лапласа. С начальными условиями M(0, x, y, z) = 0.

Первый член правой части уравнения (4) ответствен за восстановление намагниченности после воздействия первого 90° импульса за счет СРР, второй член – за процесс диффузии. Начало развития намагниченности отсчитывается по окончании воздействия первого 90° импульса. Решение уравнения (4) в «общем» виде носит чрезвычайно сложный характер и возможно лишь численными методами. Известно, что вблизи парамагнитной примеси значение T₁(x, y, z) чрезвычайно мало по сравнению со значением T₁(x, y, z) для ядер водорода, удаленных от парамагнитной примеси. Зависимость T₁(x, y, z) от расстояния до стенки поры (r) разными авторами оценивается по-разному (от r³ до r⁶). В результате намагниченность ядер водорода вблизи парамагнитной примеси восстанавливается до равновесного значения за очень короткое время, а намагниченность ядер водорода, удаленных от парамагнитной примеси, восстанавливается за счет времени СРР и процесса диффузии, т.е. за счет более длинновременных процессов. Это позволяет упростить ситуацию, приняв намагниченность в точке нахождения парамагнитной примеси равновесной, а значение намагниченности остальных ядер водорода на начало рассмотрения равной нулю. Кроме того, если учесть, что наблюдаемые времена СРР нефтей значительно меньше, чем времена СРР для индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций, то можно пренебречь первым членом правой части уравнения (4). В этом случае уравнение (4) примет вид:

$$\frac{dM(t, x, y, z)}{dt} = D(x, y, z) \cdot \Delta M(t, x, y, z), \quad (5)$$

с начальными условиями: M(0, 0, 0, 0) = M₀, M(0, x, y, z) = M₀ при x > 0, y > 0, z > 0.

Решение уравнения (5) для мицеллы, имеющей форму шара, в сферической системе координат имеет вид:

$$M(t, r, R) = M_0 \cdot \frac{2}{3} \left\{ \frac{R}{r} - \frac{R}{r} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r}{2 \cdot \sqrt{D(r) \cdot t}}} \exp(-\omega^2) \cdot d\omega \right] \right\}, \quad (6)$$

где r – текущее значение координаты, R – радиус в выделенном элементарном объеме пространства дисперсной

системы, где $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r}{2 \cdot \sqrt{D(r) \cdot t}}} \exp(-\omega^2) \cdot d\omega$ – интеграл вероятности ошибок.

Нормированная намагниченность в выделенном объеме равна:

$$M(t) = \frac{\int_0^R M(t, r, R) \cdot r^2 dr}{\int_0^R r^2 dr}, \quad (7)$$

Значения R рассчитывались из степени дисперсности нефтяной системы, которая определялась из условия, что одна мицелла содержит один ион ванадия. Для исследованных нефтей значения R лежат в пределах от 7,6 нм до

16,1 нм. Это основано на анализе спектра ЭПР ванадильного радикала, который показывает, что ионы ванадия не взаимодействуют между собой, т.е. они разнесены друг от друга на расстояние не менее 1-3 нм. Данное условие является предположением, которое требует уточнения, так как значения R превосходят значения 1-3 нм.

Мы считаем, что коэффициенты диффузии для ядра мицеллы и сольватной оболочки равны и по порядку величины близки к значению коэффициента диффузии для пластмасс ($0,001 \div 1$)· 10^{-12} м²·сек⁻¹ (в расчетах приняты равным $D = 1 \cdot 10^{-14}$ м²·сек⁻¹). Коэффициент диффузии дисперсной среды по порядку величины близок к значениям коэффициента диффузии для индивидуальных углеводов и нефтяных фракций ($0,0015 \div 7$)· 10^{-9} м²·сек⁻¹ и в расчетах принят равным $D = 5 \cdot 10^{-10}$ м²·сек⁻¹.

Вычислялись значения $M(t)$ для различных R при значениях радиуса r_0 сферы, включающей ядро и сольватную оболочку мицеллы. Полученные значения $M(t)$ аппроксимированы уравнением (1). В табл. 2 приведены значения характеристик релаксационной кривой предлагаемой модели. Каждая релаксационная кривая разложена на 6 экспонент с погрешностью менее 1 %. Разложение теоретической релаксационной кривой произведено в отличие от экспериментальной в отсутствие шумов и при значительно большем количестве точек релаксационной кривой. Анализ полученных результатов показывает наличие компоненты с очень коротким временем релаксации. Величина амплитуды этой компоненты увеличивается с увеличением R при фиксированном r_0 , т.е. с увеличением объема дисперсионной среды. Эта компонента соотносится с дисперси-

онной средой, имеющей наибольшую подвижность. При дальнейшем увеличении R величина амплитуды этой компоненты становится чрезвычайно большой, что противоречит наблюдаемым в эксперименте данным. Отсюда следует, что ядро мицеллы совместно с сольватной оболочкой занимает значительную часть объема элемента пространства дисперсной системы. При детальном анализе экспериментальные релаксационные кривые обнаруживают компоненты с очень коротким временем релаксации порядка 100 мкс с амплитудой порядка 5-10 %.

Для исследований времен СРР в поровом пространстве нами были подготовлены 16 модельных образцов, представляющих собой измерительные пробирки с нефтью 4 различных месторождений, в которые засыпался некоторый объем (8 см³) зёрен песка определенной фракции. Степень насыщения нефтью порового пространства достигалась порядка 1. Разделение на фракции производилось с помощью сит, средний диаметр зерен составил 40 мкм, 82 мкм, 130 мкм и 282,5 мкм. Фракции песка перед приготовлением модельных образцов прокаливались при

R, нм	11	12	14
T ₁ (1), мс	2100	1830	2280
a ₁ , %	5	4.5	3
T ₁ (2), мс	181.6	162.7	147
a ₂ , %	7	6	6
T ₁ (3), мс	19.5	34.7	25
a ₃ , %	27	12	10
T ₁ (4), мс	3.27	7.6	6.2
a ₄ , %	33	22	16
T ₁ (5), мс	0.92	1.8	1.6
a ₅ , %	15	26	18
T ₁ (6), мс	0.0025	0.0017	0.0031
a ₆ , %	13	29.5	47

Табл. 2. Параметры разложения кривой СРР предлагаемой расчетной модели для различных R при $r_0 = 10$ нм.

Месторождение	№ скважины	Возраст	Глубина отбора, м	Плотность ρ при 20 °С, кг/м ³	Вязкость μ , мм ² /сек				Содержание, % масс					N(VO) 10 ¹⁵ (спин/гр)	При T=21 °С					При T=36 °С				
					20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	H ₂ O	S	Асфальтены	Смолы сернистые	Парафины		T ₁ (1) мс	a ₁ %	T ₁ (2) мс	a ₂ %	T _i мс	T ₁ (1) мс	a ₁ %	T ₁ (2) мс	a ₂ %	T _i мс
					Акташская	D _{3fl}		860	14.6								1.97	7.3	1.53	3.6	42	28	329	72
Акташская	C _{1vbb}		897	47.3							4.2	12.7	2.44	10.7	19.5	33	123	67	44.7	23.8	38	126	62	47.9
Чегодайское	1212	D _{3flkn}	1820.4-1821.2	866.9	85.3	44.7	26.7	20	следы	1.8	1.9	11.8	4.8	3.6	32	29	234	71	82.7	40	29	286	71	102.7
Дачное	412	C _{2b}	944.3-946.7	914.9	163.2	91.1	49.2	35.9	0.9	3.3	4.3	26.7	3.5	23.2	12.2	31	59	69	27	13.9	32	69	68	30.4
Вишнево-Полянское	1090	C _{2b}	1066.7-1081.9	914	213.5	116	73.6	50.9	следы	4.4	5.3	22.3	5	15	12.4	34	55	66	25.4	13.4	36	60	64	26.6
Степно-озерская	1163	C _{2b}		932	365.7	239	150	82.8	2.8	4.4	6.8	30.2	4	17	10	31	40	69	20.7	12.1	36	51	64	23.6
Черемшано-Бастрыкское	4362	C _{2b}	877-886.3	932	420.4	219	137	65.7	2.6	4.5	8.3	25	3.7	13	10.9	30	47	70	23.6	12.6	34	53	66	25.4
Краснооктябрьское	11860	C _{1vbb}	1181-1182.3	903.2	452.9	235	132	78	следы	3.9	4.9	27.3	3.7	13.4	13.2	31	69	69	29.9	14.4	33	75	67	31.4
Аксубаево-моксинское	336	C _{2b}	1136.7-1138.5	938.3	477.1	254	154	89.6	5	4.2	10.2	26.4	5.8	24.9	10.5	32	39.6	68	21	11.7	35	44	65	22.4
Аделяковское	1180	C _{1vbb}	1280-1282.6	920.4	1471	712	328	185.1	следы	4.5	4.1	32.3	4.2	18	9.1	34	36	66	18	11	39	43.9	61	20.3
Чегодайское	1211	C _{1vbb}	1219-1228	922.7	7344	2545	1672	598.7	0.6	4.6	12.4	27.2	5.4	40	9.8	34	29.9	66	17.6	9.8	35	30.8	65	17.6

Табл. 1. Геохимические параметры, содержание ванадильного (VO) радикала и компоненты разложения кривой СРР нефтей ряда месторождений Республики Татарстан.

Месторождение	диаметр зерен, мкм	Вязкость нефти μ , мм ² /сек	Плотность нефти d , кг/м ³	$T_1(1)$ мс	a_1 %	$T_1(2)$ мс	a_2 %	T_{11} мс
Чегодайское, скв.1211		7344	922.7	9.8	34	29.9	66	17.6
	282.5			7.9	25	24.4	75	16
	130			7.4	24	24.5	76	15.8
	82			8.2	27	23.8	73	15.7
	40			6.6	21	22.4	79	14.9
Красно-октябрьское, скв.11860		452.9	903.2	13.2	31	69	69	29.9
	282.5			12.5	33	56	67	26.1
	130			11.4	33	51	67	23.8
	82			11.4	32	52	68	24.3
	40			11	32	52	68	23.7
Чегодайское, скв.1212		85.3	866.9	32	29	234	71	82.7
	282.5			26	32	169	68	61.2
	130			24	30	155	70	58.8
	82			22	31	140	69	52.6
	40			22	31	134	69	52
Акташская пл.		14.6	860	42	28	329	72	112.9
	282.5			43	29	313	71	111
	130			40	30	268	70	98.9
	82			38	30	245	70	93
	40			37	31	242	69	89.1

Табл. 3. Параметры разложения кривой СРР нефтей в модельном поровом пространстве зерен песка диаметром 40, 82, 130 и 282,5 мкм, соответственно.

температуре 300°C в течение 4 часов; приготовленные образцы перед измерением выдерживались 2 суток.

Релаксационные характеристики нефтей в модельных образцах представлены в табл. 3. Приведенные данные показывают, что с уменьшением диаметра зерна песка (то есть диаметра пор) сокращаются времена СРР. Степень сокращения времен СРР зависит от вязкости нефти (чем больше вязкость нефти, тем меньше сокращение времени СРР). Сокращение времен СРР, таким образом, интерпретируется как увеличение вязкости нефти в поровом пространстве. Увеличение вязкости нефти возможно рассчитать на основе сокращения времен СРР при помощи уравнения (3). В (Тульбович, 1990) явление сокращения времен СРР объясняется ограничением подвижности молекул нефти за счет их взаимодействия с поверхностью породы. При этом механизм ограничения подвижности молекул нефти на расстояниях порядка 1-100 мкм не обсуждается.

Для объяснения сокращения времен СРР в поровом пространстве предлагается следующая модель: поверхность поры оказывает воздействие на молекулы нефти, находящиеся в непосредственном контакте со стенкой (пристеночная нефть), подвижность этих молекул ограничивается молекулярным взаимодействием, остальная нефть имеет свойства нефти свободного объема. На границе раздела «твердое тело – жидкость» должна происходить компенсация поверхностных зарядов. Трудно предположить, что все поверхностные заряды нефти компенсируются поверхностными зарядами твердого тела. Скорее всего, происходит частичная компенсация зарядов нефти. В этом случае оставшиеся некомпенсированные заряды нефти представляют собой радикалы или парамагнитные примеси. Намагниченность молекул нефти вблизи парамагнитной примеси восстанавливается очень быстро. Между пристеночной нефтью и остальной нефтью происходит диффузионный обмен. При этом происходит восстановление намагниченности всего объема поры, в дополнение к механизму восстановления намагниченности

за счет релаксации через радикалы металлов, находящихся в ядре мицеллы. Восстановление намагниченности всего объема поры посредством диффузионного обмена намагниченности пристеночного слоя происходит тем быстрее, чем больше удельная поверхность породы, которая обратно пропорциональна диаметру зерен породы, что подтверждается данными, представленными в табл. 3.

Таким образом, предлагаемая нами модель релаксации нефти в свободном объеме и в поровом пространстве позволяет объяснить многоэкспоненциальный характер релаксационных кривых, не прибегая к представлению об ограничении подвижности молекул нефти асфальтено-смолистыми веществами и поверхностью твердого тела на расстояниях, значительно превосходящих размер молекулы.

Литература

- Белорай Я.Л., Неретин В.Д., Костылев В.В. Терморелаксация протонов и реология пластовых углеводородов. *Геология нефти и газа*. 1984. №9. 56-58.
- Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и её применение в химической физике. М.: Наука. 1979.
- Гузей Л.С., Жмурко Г.П., Соболева Н.Ю. Обзор исследований в области металлохимии нефти. *Российский химический журнал*. Т.XXXIX. 1995. №5. 64-74.
- Иванович Й.А. Модель мицеллы дисперсной системы дистиллятного остатка нефти. *Российский химический журнал*. Т.XXXIX. 1995. №5. 39-46.
- Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы в процессах добычи, транспорта и переработки нефти. *Российский химический журнал*. Т.XXXIX. 1995. №5. 47-52.
- Тульбович Б.И. Петрофизическое обеспечение эффективного извлечения углеводородов. М.: Недра. 1990.
- Фукс Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. Москва-Ижевск. Институт компьютерных исследований. 2003.

S.E. Voitovich, V.A. Safin, V.V. Vinokurova, N.M. Nizamutdinov. **Relaxation characteristics of oil in the free volume and in the pore space of the collectors.**

It is shown, that non-exponential relaxation of oil proton system is greatly defined by presence of paramagnetic centers. Heat proton diffusion is a transport mechanism of magnetization to paramagnetic center.

Key words: NMR, EPR, oil, bitumen, spin-lattice relaxation.

Сергей Евгеньевич Войтович

Главный геолог Татарского геологоразведочного управления ОАО «Татнефть».

420111, Казань, Чернышевского, 23/25. Тел: (843) 292-52-06.

Валентина Владимировна Винокурова

Старший научный сотрудник

Назым Минсафович Низамутдинов

Д.геол.-мин.н., профессор

Институт геологии нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет. 420008, Казань, Кремлёвская, 18. Тел: (843) 292-70-62.