

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Карачин Вячеслав Игоревич

**Комплексный метод ПМР-релаксометрии и лазерной
спектрофотометрии и измерительный комплекс для
контроля характеристик n-парафинов в нефти**

2.2.8 – Методы и приборы контроля и диагностики материалов,
изделий, веществ и природной среды

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук,
профессор Кашаев Рустем
Султанхамитович

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ПРИЧИНЫ, ВЫЗЫВАЮЩИЕ СЛОЖНОСТИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАРАФИНА, СТРОЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУР ЗАСТЫВАНИЯ СТАНДАРТНЫМИ МЕТОДАМИ.....	13
1.1 Положения парафинов в структурных единицах нефти	15
1.2 Фрактальный характер нефтяных систем тяжелых нефтей.....	19
1.3 Стандартные (по ГОСТ) и инструментальные методы измерений концентрации парафина и температур застывания в нефтях и нефтепродуктах	23
1.4. Анализаторы температуры кристаллизации и застывания нефтей	30
1.5 Фазовые переходы с участием парафинов. Методы контроля АСПО	34
2 НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ АЛКАНОВ В НЕФТЯХ, ТЕМПЕРАТУР ЗАСТЫВАНИЯ НЕФТЕЙ И СТРОЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ Н- ПАРАФИНОВ НА БАЗЕ МЕТОДОВ ПМРР И ЛСФМ	40
2.1 Оценка и анализ возможностей определения концентраций парафина с использованием метода ЯМР.....	40
2.2 Определение молекулярно-массового распределения парафинов методами ЯМР.....	50
2.3 Применение ПМР-релаксометрии для исследований парафинов и углеводородов и нефтях и нефтепродуктах	54
2.4 Зарубежные анализаторы парафина на методе ЯМР-релаксометрии	60
Выводы по результатам глав 1 и 2	62
3 РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭВОЛЮЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ ПРОТОНОВ ПАРАФИНОВ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ИХ ОБЛУЧЕНИИ ЛАЗЕРОМ В ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН ВИДИМОГО И БЛИЖНЕГО ИК-СПЕКТРА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ МОДЕЛИ	64
3.1 Эффект действия лазерного излучения на органические вещества	64
3.2 Метод оптической накачки уровней	70
3.3 Взаимодействие квантов света и вещества	74

3.4 Корреляции между ПМР-параметрами, характеристиками парафинов и частотами колебаний молекул	79
3.5 Экспериментальные корреляции между физико-химическими свойствами n-парафинов и нефтепродуктов с частотами комбинационного рассеяния света и временами релаксации	81
3.6 Связь энергий движения молекул с параметрами ПМР-релаксации.....	85
3.7 Модели эволюции намагниченности молекул парафинов при лазерном облучении.....	86
4 РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЕ КОМПЛЕКСА ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАРАФИНА, ТЕМПЕРАТУР ЗАСТЫВАНИЯ НЕФТЕЙ И СТРОЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ Н-ПАРАФИНОВ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ СОЧЕТАНИЕМ МЕТОДОВ ПМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ И ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ.....	97
4.1 Образцы исследованных нефтей и нефтепродуктов	97
4.2 Описание измерительного комплекса для исследования образцов НДС методами ПМР-релаксометрии и лазерной спектрофотометрии.....	98
4.3 Погрешности обработки результатов экспериментов.....	103
4.4 Описание оптической части измерительного комплекса	105
4.5 Описание термостатирующего/регулирующего термоблока.....	108
4.6 Многоэлементный приемник теплового и электромагнитного излучения электронных плат релаксометра ПМР	113
5 РАЗРАБОТКА НА БАЗЕ МЕТОДОВ ПМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ И ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРАФИНА В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ, ТЕМПЕРАТУР ИХ ЗАСТЫВАНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ Н-ПАРАФИНОВ ПО ИХ СТРОЕНИЮ	121
5.1 Зависимости сигналов на фототранзисторе от свойств нефтей и зависимости по данным ЯМР ВР	121
5.2 Зависимость сигнала на фототранзисторе (СФТ) от концентраций парафина и взаимные корреляции ЛСФМ и ПМРР	124
5.2.1 Методика измерения n-парафинов в нефтях.....	127
5.3 Зависимости параметров ПМР и температуры T_3 застывания в нефти и дизельном топливе от температуры и концентраций парафина	130
5.3.1 Методика измерения температур застывания T_3 нефти и дизельного топлива	135

5.4 Зависимости температур застывания T_3 от времен релаксации T_{2A} и концентрации Пар в дизельном топливе	137
5.5 Инкременты времен релаксации при облучении на длине волны 1825 нм Альметьевнефти с добавками твердого парафина $C_{22}H_{46}$	138
5.6 Методика идентификации формул n-парафинов по измерениям их времен ПМР-релаксации и молекулярной массы	140
5.6.1 Методика идентификации n-алканов по измерениям их времен ПМР-релаксации и молекулярной массы	142
5.7 Формулы и метрология измерений методами ПМРР-ЛСФМ	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
СПИСОК ТЕРМИНОВ, УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	148
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	149
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	163

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и проработанность темы. «Энергетической стратегией России до 2050 г.» определено создание инновационной системы энергетики на базе отечественных технологий для обеспечения энергетической безопасности страны и освоения трудноизвлекаемых запасов нефти без зависимости от иностранных технологий. Этого можно достичь созданием цифровых месторождений, позволяющих добиться прироста нефтедобычи на 10–25 % [1], снизить энергопотребление, повысить качество сухой нефти. Цифровая автоматизация позволяет перейти к обновлению старых месторождений.

В последние десятилетия наблюдается увеличение добычи нефти с высокой концентрацией парафина, достигающей до 20 % в отечественных и 30 % в зарубежных нефтях, относимой к трудно извлекаемым запасам (66 % в России). Наличие парафинов повышает температуру застывания T_3 нефтей, приводит к образованию асфальтено-смолисто-парафиновых отложений (АСПО), ведет к повышенному энергопотреблению при добыче и транспортировке нефти. Основной вклад в АСПО (до 18 %) дают парафины, что актуализирует их контроль.



Рисунок В.1 – АСПО в трубопроводе

Но существующие методы измерения характеристик парафинов (концентрацию, температуру застывания и строение индивидуальных n-алканов)

не являются оперативными, остро стоит вопрос точности измерений, которая достигает $\pm 15\%$ [2]. Из-за инертности алканов к реагентам и физическим полям инструментальные отечественные методики лабораторного, а за рубежом и проточного он-лайн контроля парафинов в нефти отсутствуют, и для этого необходима разработка оперативных методик и отечественных приборов (включая в режиме он-лайн).

Нефти сильно различаются химическим составом, и с современных позиций коллоидно-химического подхода, развитого научной школой Сюняева З. И. как основателя двух научно-педагогических школ и его единомышленников Девликамов В. В., Унгер Ф. Г., Доломатов М. Ю. (представители уфимской школы), Туманян Б. П., Глаголева О. Ф., Сафиева Р. З. [3] (представители московской школы) представляют собой нефтяные дисперсные системы (НДС) сложного структурного типа, которые при разработке методик требуют углубленного анализа, в том числе и лазерной фотометрией на уровне электронных энергетических уровней. Ведущими отечественными спектроскопистами: Чижик В. И. [4], Вашман А. А., Пронин И. С. [5], Калабин Г. А., Тагиров М. С., Скирда В. Д. [6] разработана теория и аппаратура ПМР-релаксометрии (ПМРР) и ЯМР-спектроскопии, которая с успехом используется для анализа нефтяных дисперсных систем. Но существует пробел в приборах и методиках контроля характеристик парафинов в нефти и нефтепродуктах. Из-за отсутствия серийного выпуска отечественных ЯМР-анализаторов, основными их поставщиками являются зарубежные фирмы, что сдерживает оснащение месторождений отечественными измерительными комплексами и ведет к потере приоритета российского приборостроения. В работах кафедры Приборостроение и мехатроника КГЭУ [А1, А2, А7, А8, 7, 8] данная тематика развивается разработкой методик определения характеристик нефти/нефтепродуктов (в том числе и по парафинам) и конструированием автоматизированных проточных экспресс анализаторов на методе ПМРР.

Самыми распространенными методами определения компонентного состава сред и свойств НДС, считаются спектроскопические методы. Однако они

малопригодны для работы на нефтепромыслах из-за высоких требований к подготовке образцов для проточного контроля, уровню обслуживанию и подготовки персонала. Поэтому оперативный контроль состава нефтей строится на базе комбинирования разных методов и приборов с перспективой их применения на потоке. К таким методам анализа относятся: абсорбционная спектроскопия в видимой и ближней инфракрасной (ИК) области спектра, комбинационное (Раман) рассеяние света и ПМРР. Но они требуют взаимного синергетического совершенствования на основе квантовой оптики и развития оптических методов анализа, теории эволюции и детектирования намагниченности.

Использование когерентного источника излучения на разных длинах волн позволяет уменьшать размытие коэффициентов поглощения вещества и точно воздействовать на фрагменты молекул. В ряде зарубежных публикаций [9, 10], отмечалось, что лазерным облучением можно осуществлять воздействие на молекулы с преобразованием их строения с детальной визуализацией фрагментов молекул, осуществлять конверсию вещества из низко-спинового в высоко спиновое и др. В нашем случае, воздействуя лазером предполагается изменять колебательные энергетические уровни, что дает шанс контролировать: концентрацию и молекулярную динамику парафинов в структурах нефти, температуры застывания нефти и нефтепродуктов и идентифицировать молекулярную структуру n-алканов.

Проблема решения вопросов оперативного контроля концентраций парафина и температур застывания нефтей, а также идентификации молекул n-алканов в нефтях и нефтепродуктах при их подготовке, транспортировке, а также для предотвращения АСПО, нам видится в синергетическом сочетании ПМР-релаксометрии с молекулярной абсорбционной лазерной спектрофотометрией (ЛСФМ) как метод исследования фотометрических величин и их зависимостей от длины волны излучения. Метод ЛСФМ является еще малоизученным, но на наш взгляд перспективным в применении к нефтяным дисперсным системам (НДС). Облучение приведет к изменению энергетических уровней,

интенсивности колебаний протонов и их частот, что позволит максимально использовать способность метода ПМР-релаксометрии по временам спиновой релаксации и населенностям протонов определять динамических свойств парафинов, их концентрацию и идентифицировать индивидуальные молекулы. Это делает поставленные задачи и тему данного исследования актуальными.

Методология и методы исследования

Объектом исследования являются нефти и нефтепродукты с высокими концентрациями парафина и температурами застывания.

Предметом исследования являются методы и средства для измерений концентраций н-парафинов и температур застывания нефтей и нефтепродуктов, идентификация индивидуальных алканов.

Цель работы. Разработка комплексного метода и измерительного комплекса на базе протонной магнитной резонансной релаксометрии и лазерной спектрофотометрии для оперативного контроля концентраций н-парафинов, температур застывания нефтей и нефтепродуктов и идентификация индивидуальных н-парафинов.

Задачи, решаемые в диссертации:

1. Провести анализ методов и приборов контроля парафинов в нефти и дать научное обоснование новых методов аналитического и неразрушающего контроля характеристик парафинистых нефтей сочетанием ПМР-релаксометрии и лазерной спектрофотометрии (ЛСФМ);

2. Разработать методы оперативного контроля характеристик парафинов в нефти по релаксационным ПМР-параметрам при поглощения лазерного излучения на разных длинах волн;

3. Разработать и испытать системы оперативного контроля характеристик парафинов в нефти, имеющие лучшие характеристики по сравнению с прототипами;

4. Разработать элементы теории возбуждения динамической активности молекул парафина через трансформации энергетических уровней сложных структурных единиц (ССЕ) под воздействием лазерного излучения;

5. Разработать и оптимизировать архитектуру информационно-аналитического комплекса для оперативного контроля концентраций парафинов в нефти, их температур застывания и идентификации n-парафинов по данным ПМРР и ЛСФМ;

6. Разработать методики: определения концентраций n-парафинов, идентификации индивидуальных n-парафинов, температур застывания нефтей и нефтепродуктов по данным ПМРР+ЛСФМ;

7. Определить метрологические параметры и уравнения для верификации методик экспресс-контроля парафинов в нефти, температур застывания отечественных и зарубежных нефтей и идентификации n-парафинов;

Методы и средства исследования. Решение задач осуществляется на основе ПМР-релаксометрии, лазерной спектрофотометрии с применением релаксометра ПМР, набора светодиодных лазеров и микропроцессорных средств контроля. Для разработки методик использовались методы математической статистики и аппроксимации в программе Advanced Grafer, физические испытания методов на отечественных и зарубежных нефтях. Из-за инертности парафинов нами в работе предлагается применить метод ПМРР, дополненный методом ЛСФМ для возбуждения молекулярной подвижности парафинов с их фиксацией по изменениям ПМР-параметров.

Научная новизна работы:

1. Установлены корреляции между концентрациями парафинов в нефтяных дисперсных системах и параметрами ПМР-релаксации и лазерной спектрофотометрии, являющиеся основой методик их контроля при добыче, подготовке и транспортировке нефти.

2. Установлены на основе ПМР-релаксометрии и малоуглового рассеяния света фрактальные особенности сложных структурных единиц (ССЕ) нефти при адсорбции n-парафинов в их сольватном слое. Предложена модель ССЕ.

3. Впервые получены математические соотношения, связывающие параметры ПМР-релаксометрии и лазерной спектрофотометрии с концентрациями парафинов и температурами застывания.

4. Впервые математически обоснована методика измерения концентраций парафинов по изменениям времен релаксации как результат облучения образца парафинистой нефти лазером на волнах видео и ближнего ИК-диапазона.

5. Разработан комплексный метод ПМР-релаксометрии и лазерной спектрофотометрии для контроля характеристик n-парафинов в нефти.

6. Разработан измерительный комплекс для контроля характеристик n-парафинов в нефти.

Теоретическая значимость результатов работы заключается в разработке теории эволюции динамики намагниченности в нефтяных дисперсных системах при их облучении в видимом и ближнем ИК диапазоне длин волн. Это создает новые методы контроля парафинов в нефти и расширяет круг решений задач по борьбе с парафиновыми отложениями. Обоснована методика идентификации n-парафинов применением ПМР-релаксометрии.

Практическая значимость результатов работы определяется возможностями комплексного метода (ПМРР+ЛСФМ) для оперативного контроля парафинов в процессах добычи и подготовки нефти. Разработаны экспресс-методики контроля: концентраций парафинов, температур застывания в нефти и дизельном топливе комплексным методом ПМРР+ЛСФМ и методика идентификации n-алканов методом ПМР-релаксометрии.

Соответствие паспорту специальности. Диссертация соответствует научной специальности 2.2.8 «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» и отвечает следующим пунктам паспорта специальности: 1 – Научное обоснование новых и совершенствование существующих методов, аппаратных средств и технологий контроля, диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, способствующее повышению надёжности изделий и экологической безопасности окружающей среды; 3 – Разработка, внедрение, испытания методов и приборов контроля, диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, способствующих повышению надёжности изделий и экологической безопасности окружающей среды; 6 – Разработка математических моделей,

алгоритмического и программно-технического обеспечения обработки результатов регистрации сигналов в приборах и средствах контроля и диагностики с целью автоматизации контроля и диагностики, подготовки их для внедрения в цифровые информационные технологии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Научное обоснование новых и усовершенствование существующих методов оперативного контроля концентраций парафина и температур застывания нефтей на основе метода ПМР-релаксометрии, дополненного методом лазерной спектрофотометрии.

2. Разработка теоретической модели эволюции намагниченности протонов парафинов в нефтяных дисперсных системах при их облучении лазерном в диапазоне длин волн видимого и ближнего ИК-спектра.

3. Разработка и испытание измерительного комплекса для исследования нефтей и нефтепродуктов комплексным методом ПМР-релаксометрии и лазерной спектрофотометрии.

4. Разработка методик измерения концентрации парафина, температур застывания и идентификации парафинов с использованием методов ПМР-релаксометрии и лазерной спектрофотометрии.

Исследования выполнены на образцах нефтей ПАО «Татнефть», ОАО «Транснефть-Прикамье», нефтях СП «Вьетсовпетро».

Публикации результатов работы и апробация. По теме диссертации опубликовано 10 работ: 2 публикации в отечественных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных WoS и SCOPUS и приравненных к публикациям в изданиях, входящих в Перечень ВАК, 2 публикации в материалах международных конференций, индексируемых в международной базе данных SCOPUS, 1 патент РФ, 2 статьи в прочих рецензируемых научных изданиях, 3 публикации в сборниках материалов международных и национальных научных конференций.

Материалы диссертации представлялись на следующих международных и национальных конференциях: 13-й Международной научной конференции

«Технические и технологические системы», Краснодар, 2022 г., 4th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE 2022), Moscow, 2022, VIII Национальная научно-практическая конференция «Приборостроение и автоматизированный электропривод в топливно-энергетическом комплексе и жилищно-коммунальном хозяйстве», Казань, 2022 г., Международный научно-исследовательского конкурс «Исследовательская инициатива – 2023», Петрозаводск, 2023 г.

Результаты диссертационной работы отмечены дипломом I Международного научно-исследовательского конкурса «Исследовательская инициатива – 2023» МЦНП «Новая наука».

Личный вклад автора. Автором предложены, обоснованы и реализованы методики проточного экспресс-контроля и обработки экспериментальных данных методами протонной магнитной релаксометрии и лазерной спектрофотометрии (ЛСФМ). Разработаны методики измерения температур застывания и методов идентификация индивидуальных алканов в лабораторных условиях и на потоке в скважинной жидкости. Предложено повысить надежность плат измерительного комплекса применением многоэлементного приемника теплового и электромагнитного излучения.

Объем и структура работы Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, 164 страницы основного текста, 12 таблиц и 69 рисунков, заключения, списка сокращений, списка литературы из 143 ссылок.

Благодарности. Написание работы было бы невозможным вне рамок научной школы профессора Кашаева Р. С., которому автор благодарен за постановку задачи и помощь в работе. Автор выражает благодарность Козелкову О. В. за помощь при написании статей и практическую поддержку и помощь.

1 ПРИЧИНЫ, ВЫЗЫВАЮЩИЕ СЛОЖНОСТИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАРАФИНА, СТРОЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУР ЗАСТЫВАНИЯ СТАНДАРТНЫМИ МЕТОДАМИ

Результаты главы 1 опубликованы в работах автора [A1, A5, A6, A7]

Нефть – живая нативная система, в которой физико-химические свойства связаны не только между собой, но и коррелированы с атомарными и молекулярными энергетическими уровнями и частотами колебаний молекул. Учеными РГУНГ им. И. М. Губкина описаны характеристики парафинов, как элементов, входящих в сложные структурные единицы (ССЕ) [1.1] и определяющие формирование АСПО. Термин «ССЕ» был утвержден на I Международном симпозиуме «Наука и технологии углеводородных дисперсных систем» вместо термина «мицелла».

Парафины (линейные парафины называют n-алканами) – насыщенные, инертные компоненты нефти, имеющие линейную $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ структуру и отличающиеся в силу насыщенности ковалентных связей слабым взаимодействием с физическими полями, вследствие чего практически отсутствуют инструментальные методы их контроля. Ядро ССЕ по принятым моделям [1.2–1.5] сформировано из полиароматических стэкинг-структур диаметром 0,9–1,7 нм в 4–5 слоев, вокруг которых молекулы, в том числе и парафины образуют абсорбционно-сольватные оболочки вокруг ядра. В параметрах ПМР-релаксации протонную фазу А наиболее подвижных молекул релаксометристы относят к дисперсионной среде нефти из легких парафинов и ароматики, фаза В – к протонам более сложных и массивных молекул парафинов, смол, цикланов и др.

Дисперсное состояние является характерным для нефтяных дисперсных систем (НДС) как при нахождении их в пласте, так и в процессах добычи, транспортировки, переработки и других технологических операций с ними [1.1].

К НДС относятся практически все виды природного углеводородного сырья; газоконденсаты, нефтепродукты, химические реагенты на углеводородной основе и технологические жидкости, применяющиеся в нефтепромысловой химии и т. д.

Степень дисперсности является одним из важнейших количественных показателей НДС, определяющих их физико-химические и технологические свойства. Однако опытные данные об истинной дисперсности НДС весьма противоречивы [1.1, 1.2] в связи с практическим отсутствием работ с применением методов контроля, не разрушающего их структуру. В большинстве методов используются растворители, что лишает нефть её нативности и искажает размеры частиц дисперсной фазы.

По данным работы [1.6] в последнее время появился ряд теорий [1.7, 1.8] о свойствах веществ в критическом переходном состоянии, среди которых общепризнана теория масштабных преобразований – скейлинг-теория, рассматривающая явления как кооперативные. Теория скейлинга вводит для критической точки понятие радиуса флуктуации R_C (неоднородности плотности $\rho(r)$).

Жидкие парафины (Пар) имеют состав от C_5H_{12} до $C_{17}H_{36}$. Твердые парафины – воскоподобные вещества из смеси предельных углеводородов состава от $C_{18}H_{38}$ до $C_{36}H_{74}$ с унимодальным распределением с максимумом при C_{10} – C_{14} , температурами плавления $T_{пл} = 40$ – 65 °С; плотностью $\rho_{15} = 880$ – 915 кг/м³ (при 15 °С). Различают короткоцепные C_8 – C_{17} , среднецепные C_{18} – C_{40} и длиноцепные C_{40} – C_{100} парафины. По литературным данным парафинов в нефтях Татарстана и Поволжья содержится от 0,5 % до 21 % и до 35 % для нефтей СП «Вьетсовпетро». В кристаллическом состоянии молекулы парафинов располагаются параллельно друг другу, причем при повышении температуры такая параллельная ориентация сохраняется. При заданной температуре равновесное расстояние между ближайшими молекулами n-алканов составляет 0,56 нм, а с увеличением числа атомов углерода это расстояние имеет тенденцию к уменьшению вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия. При

плавлении происходит скачкообразное раздвижение цепей *n*-алканов, после чего молекулы получают возможность свободного вращения.

Алканы в НДС могут находиться в ассоциированном состоянии. Исследования, выполненные методом малоуглового рассеяния, показали, что в жидком состоянии молекулярная ассоциация происходит по поверхности молекул за счет сил дисперсионного взаимодействия, а образующиеся ассоциаты, например у *n*-гептана, имеют форму дисков или пластин размером 13–20 нм [1.9].

При низкой температуре из жидкой фазы нефти выделяются кристаллы парафина, которые сцепляются, приводя к возникновению пространственной гелеобразной фазы, в ячейках которой иммобилизована часть дисперсионной среды нефти, причем наличие асфальтено-смола стабилизирует дисперсии.

Застывание нефти при охлаждении определяется содержанием парафина [1.8], и в зависимости от его количества температура застывания для отечественных тяжелых нефтей колеблется в пределах температур $T_3 = +30$ °С (Мангышлакская нефть) до -20 °С (легкие нефти). Нефти и нефтепродукты не имеют кристаллической твердой фазы, потому температура замерзания к ним малоприменима. Для парафинистых нефтей Вьетнама, (например, MSP-10) $T_3 = +38,5$ °С при концентрации Пар = 28,3 %. Для нефтепродуктов, чем меньше их молекулярная масса, тем ниже T_3 . Так, для бензина $T_3 = -80$ °С, для мазута T_3 может достигать $+35$ °С.

1.1 Позиции парафинов в структурных единицах нефти

ССЕ – диссипативная структура, образованная в процессе самоорганизации микроскопических упорядоченных систем [1.10] дисперсной фазы НДС. Пути протекания этих процессов сложно предсказать – они описываются нелинейными уравнениями и в точках бифуркации меняют свою дальнейшую траекторию развития.

Важную роль в агрегативной устойчивости ССЕ играют сольватные слои. Ориентация молекул в адсорбционно-сольватных слоях приводит к свойствам, характерным для твердых тел (высокая вязкость, упругость, сопротивление сдвигу). Особенно это относится к адсорбции парафинов, определяющим образование АСПО. Термообработка нефти способствует растворению уже сформированных центров кристаллизации, а при последующем охлаждении образуется меньшее количество центров зародышеобразования, на базе которых формируются крупные скопления кристаллов парафина, неравномерно распределенные по всему объему НДС. При этом основная часть дисперсионной среды остается вне таких скоплений, что обеспечивает низкую вязкость системы. Природа сил взаимодействий в парафинах и асфальтенах содержащихся дисперсиях различна: в первых между парафиновыми частицами устанавливаются водородные и ван-дер-ваальсовы силы, а во-вторых, преобладают силы обменного и резонансного взаимодействия [1.7].

По модели [1.3] ССЕ образуется из углеводородов разных групп. Ядро ССЕ по модели [1.4] сформировано из стэкинг-структур, в которых локализованы стабильные свободные радикалы, определяющих парамагнетизм ядер. Радикалы могут образовываться в результате фотохимического инициирования [1.11] или при гомолизе органических молекул. И то и другое – могут стать предметом для исследований сочетанием методов ПМРР и лазерной спектрофотометрии (ЛСФМ). По модели [1.3] на ядре, состоящем из асфальтенов, послойно адсорбируются R' и R'' – свободные радикалы с различной внутренней энергией, а также A_1C_1 – серосодержащие ароматические углеводороды; во втором слое располагаются A_2 – ароматические, A_2H_2 – ароматико-нафтенновые и серосодержащие углеводороды C_2 ; в третьем слое – A_3 , то есть ароматические углеводороды, H_3 – нафтены различного строения и серосодержащие соединения C_3 ; в четвертом слое находятся A_4 , H_4 и C_4 ; в пятом слое – A_5 , H_5 , C_5 и P_5 , представляющие собой парафиновые углеводороды. ПД – алканы наиболее простого строения – образуют дисперсионную среду. Однако в рамках данной статистической модели не удается дать объяснение

многочисленным результатам экстремального изменения свойств нефтяных дисперсных систем под влиянием внешних факторов. В работах [1.1, 1.2] не подчиняющийся корреляциям разброс концентраций парафинов от плотности на интервале плотностей ($\rho_{15} = 848\text{--}890 \text{ кг/м}^3$) связывается с наличием и распределением ССЕ в нефти. Определение структуры и соотношения компонентов в ССЕ – трудная задача, решение которой нами возлагается на метод ПМРР в сочетании с ЛСФМ.

Наименьшая дисперсная частица из низкомолекулярных соединений включает в себя не менее 20–30 молекул размерами 1–6 нм. По общепринятой классификации частицы с размерами от 1–5 до 1000–5000 нм, способные участвовать в броуновском движении, относятся к коллоидным. Однако литературные данные об истинной дисперсности НДС весьма противоречивы из-за неприменения не разрушающих их структуру методов исследования.

В работе [1.5] на основе применения ЯМР-спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано, что с увеличением температуры с $T = 40$ до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ соотношение водорода в составе ядра и сольватного слоя меняется – по мере роста T дисперсионная среда обогащается водородом за счет обеднения сольватных оболочек при относительном постоянстве ядра. ССЕ имеют преимущественно сферическую форму, но ближайšie к ядру ССЕ высокомолекулярные углеводороды, являются несферическими, что установлено методом оптической поляризационной спектроскопии [1.12].

В работе [1.13] предложена на наш взгляд более совершенная модель ССЕ (рисунок 1.1) и обнаружен периодический разброс радиуса ядер ССЕ (рисунок 1.2).

На рисунке 1.2 наблюдаются периодические экстремумы (всего 6), которые совпадают с фазовыми концентрационными границами (0,7–1,3; 2–3,4; 7–9 масс.%) на известной диаграмме фазового состояния наноагрегатов асфальтенов в координатах «температура-содержание», построенной в работах [1.14, 1.15]. Связанная с этими особенностями экспериментально обнаружена

зависимость толщины слоя сольватной оболочки от радиуса ядра R_{cor} . Для $R_{\text{cor}} = 25\text{--}110$ нм, толщина оболочки оказалась равной 22–44 нм [1.13].

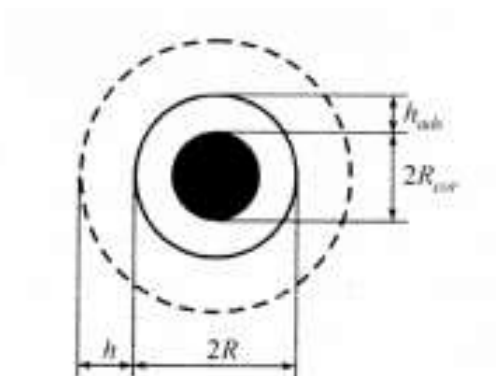


Рисунок 1.1 – Модель ССЕ по [23]

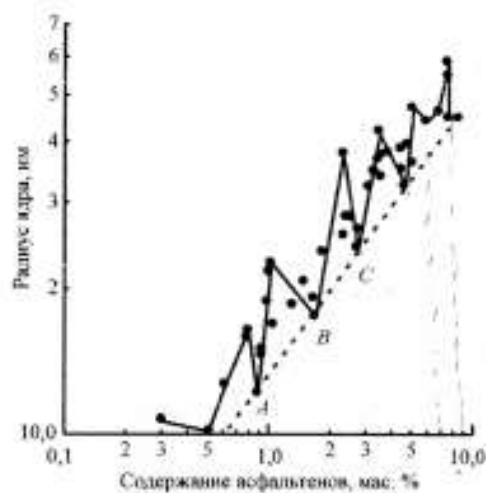


Рисунок 1.2 – Зависимость радиуса ядра ССЕ [1.13] с точками локальных минимумов [1.14, 1.15]

На рисунке 1.3 представлена детализированная модель ССЕ из работы руководителя Кашаева Р.С. [1.16]

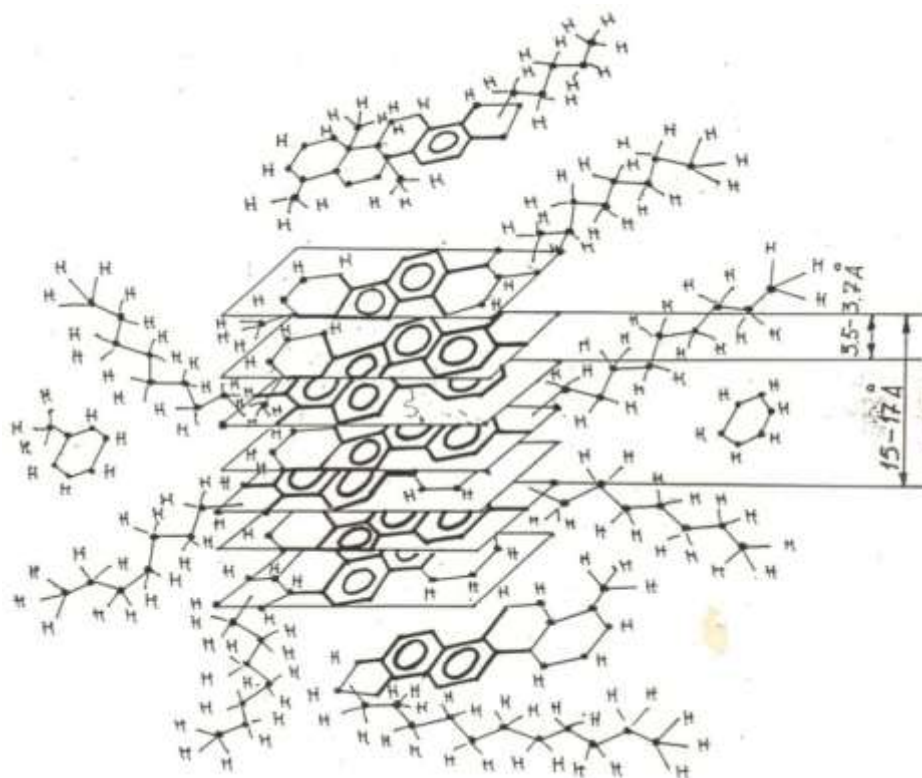


Рисунок 1.3 – Детализированная модель ССЕ из работы Кашаев Р.С. [1.16]

1.2 Фрактальный характер нефтяных систем тяжелых нефтей

Процессы упорядочения с формированием ССЕ в тяжелых нефтях имеют все признаки формирования динамичных и способных под влиянием внешних тепло- и массопереносов к внутренней перестройке фрактальных структур из ССЕ. Действительно, фракталы характеризуются [1.17] соотношением между массой M (в нашем случае – плотностью ρ) и линейным масштабом L (в нашем случае размеры ССЕ R) по соотношению:

$$M(L) \propto L^d \quad (1.1)$$

где D – показатель фрактальности (скейлинга массы). Средняя плотность ССЕ во фрактале убывает при удалении от центра по уравнению (1.2) [1.18]

$$\rho(r) = \text{const}/R^{d-D} \quad (1.2)$$

где R – радиус ССЕ, $d = 3$ – топологическая размерность.

Ранее методом ПМР-релаксометрии руководителем установлено [1.16], что в тяжелых нефтях и битумах имеет место соотношение (1.3) между населенностью P_C протонов фазы С, характеризующей число протонов в ядре ССЕ (играющем роль показателя массы), и межпротонными расстояниями R_{ij} , характеризующими размеры. Соотношение имеет вид:

$$P_C = R_{ij}^d \quad (1.3)$$

Другим признаком фрактальности является зависимость рассеяния света. Согласно работе [1.19] и теоретическим положениям [1.20], при наличии фрактальных структур и агрегации ССЕ должна наблюдаться степенная зависимость интенсивности $I(k)$ малоуглового рассеяния света:

$$I(k) \propto k^{-x} \quad (1.4)$$

где $k = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$, θ – угол рассеяния с длиной волны λ . Малоугловое рассеяние позволяет изучать НДС с размерами частиц 1–1000 нм значительно большими межатомных расстояний. Информация может быть получена из $k = 2\pi/d$, где d – характерный размер из формулы Гинье [1.21]:

$$I(k) = I(0) \exp(-k^2 r_g^2 / 3) \quad (1.5)$$

где $I(0)$ – интенсивность рассеяния в нулевой угол, r_g – радиус инерции частицы относительно её центра масс. Грубой оценкой размеров частиц r_g может служить максимальный угол θ_{\max} , при котором интенсивность рассеяния практически равна нулю при $\theta_{\max} = \lambda/r$ [1.21].

Такая зависимость, похожая на уравнение (1.5) в нефтях наблюдается [1.16] (рисунок 1.4) на спектрометре ДФС-4.

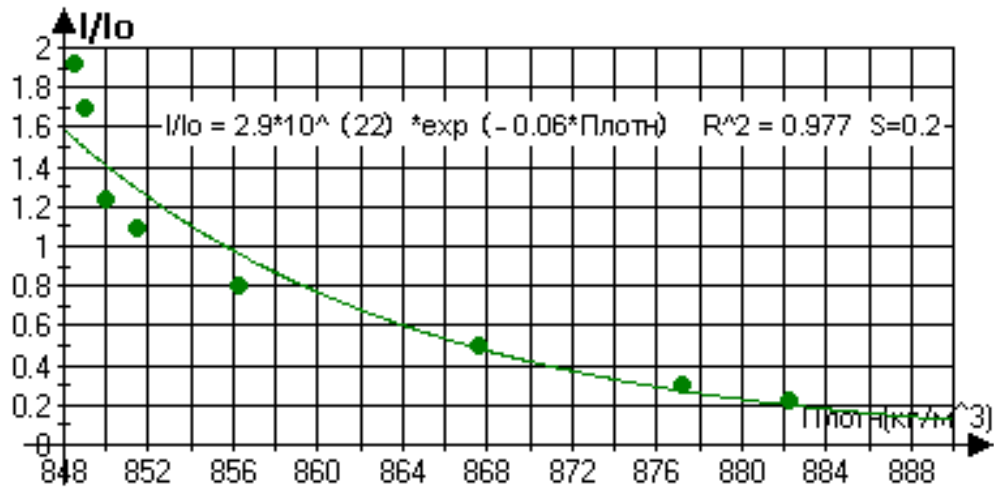


Рисунок 1.4 – Зависимость интенсивности рассеяния света ($\sum_{2,5}^{17} I_i$)/ I_0 от плотности ρ (кг/м³) тяжелых нефтей

Оптическая плотность едва достигает $D = 0,18$.

Интегральная интенсивность рассеяния ($\sum_{2,5}^{17} I_i$)/ I_0 описывается зависимостью

$$\left(\sum_{2,5}^{17} I_i\right)/I_0 = 2,9 \cdot 10^{22} e^{-0,06\rho} = 2,9 \cdot 10^{22} e^{-\rho/\rho_f} \quad (1.6)$$

где $\rho_f = 16,7$ кг/м³ – параметр, позволяющий предположить, что нефти вследствие ассоциирования в ССЕ должны группироваться также и по плотности, то есть образовывать фракталы через интервалы плотности, примерно равные $\rho_f \approx 16,7$ кг/м³. Модель нефти [1.16], предполагающая максимумы плотности представлена на рисунке 1.5.

Понятие фрактал в приложении к нефтям позволяет оценить топологический параметр их структуры – фрактальную размерность [1.22]. Начальные стадии фазообразования, при которых формируются наночастицы новой фазы, определяют контролируемое протекание нефте-технологических процессов и сопровождающие их осложнения – образование АСПО [1.23].

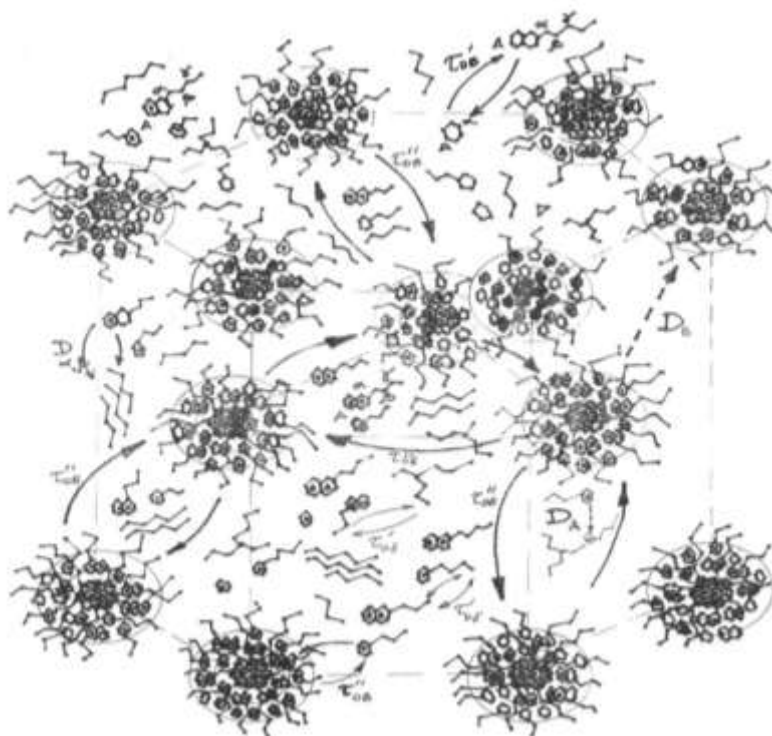


Рисунок 1.5 – Модель нефти [1.16], предполагающая периодические максимумы плотности на ССЕ

Эффект адсорбции парафинов на ядрах ССЕ подобен на наш взгляд процессу осаждения горячих парафинов на холодном стержне [1.24], когда нагретый до расплава парафин пропускают через охлажденный ниже температуры застывания парафина стержень. Это аналог оседания Пар, разогретого интенсивным молекулярным движением в дисперсионной среде на холодном асфальтеновом ядре, обладающем, как и все полиароматические соединения малой молекулярной подвижностью.

Парафины отвечают за возникновение фазовых переходов (ФП) в нефтяных дисперсных системах (НДС). Согласно их теории, при снижении температуры или увеличении концентрации дисперсной фазы происходит изменение состояния от истинного раствора к дисперсному, сопровождающееся образованием ассоциатов с признаками упорядоченной структуры. В процессе этого молекулы утрачивают поступательные степени свободы, формируя кристаллическую решетку, при этом сохраняется вращательная степень свободы. В результате при затвердевании образуется так называемая промежуточная воскоподобная твердая фаза (мезофаза). В данной мезофазе, подобно жидкой

фазе, молекулы продолжают осуществлять вращение, которое прекращается при температуре, более низкой, чем температура кристаллизации $T_{кр}$, после чего образец теряет воскоподобное состояние. Такой фазовый переход получил название ротаторного и проявляется наиболее отчетливо для парафиновых молекул с нечетным числом атомов углерода.

Дисперсность парафинов в нефти можно наблюдать под микроскопом. Микрофотография парафинистой нефти с увеличением 640 представлена на рисунке 1.6. Видны парафиновые агломераты, которые на холодной поверхности нефтяного оборудования и труб образуют АСП-отложения (АСПО).

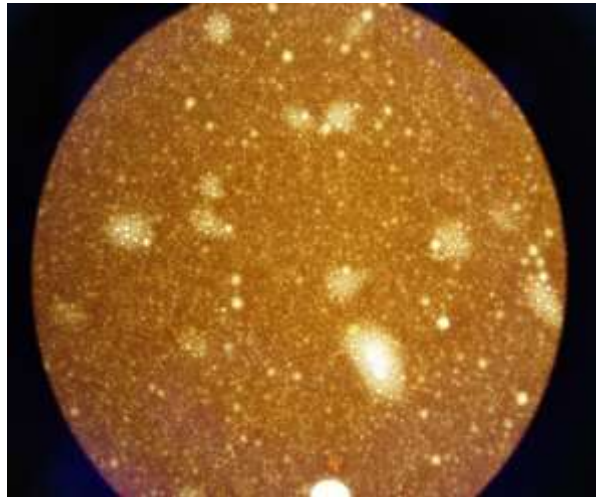


Рисунок 1.6 – Микрофото нефти с парафино-асфальтевыми агломератами

1.3 Стандартные (по ГОСТ) и инструментальные методы измерений концентрации парафина и температур застывания в нефтях и нефтепродуктах

При определении концентраций парафинов стандартно используется ГОСТ 11851–2018 «Нефть. Метод определения парафина», который устанавливает два метода (А и Б) определения массовой доли парафина в нефти. Сущность метода А заключается в предварительном удалении асфальто-смолистых веществ из нефти, их экстракции и адсорбции и последующем выделении парафина смесью ацетона и толуола при температуре минус 20 °С.

Сущность метода Б заключается в предварительном удалении асфальто-смолистых веществ из нефти вакуумной перегонкой с отбором фракций при температуре от 250 °С до 550 °С и выделении парафина парным растворителем — смесью спирта и эфира при температуре минус 20 °С.

Также для определения массовых концентраций парафина и асфальтено-смола (АС) в нефти используют методику в ООО «ПермНИПИнефть» по ГОСТ 8.563–96 в которой: 1) осаждают АС петролевым эфиром/гексаном; 2) выделяют из деасфальтизованного остатка АС методом комплексообразования; 3) вымораживают парафин из деасфальтизованного остатка.

В этих методиках диапазон измерений концентраций парафина от 2,0 до 15 %. Погрешность измерений парафина $\pm 0,30$ %. То есть, основная приведенная погрешность (ОПП) может достигать для парафина $\pm 2,3$ %.

Ниже на рисунке 1.7 приведена зависимость точности по ГОСТ 28967–91.

Зависимость показателей точности от массовой доли парафинов

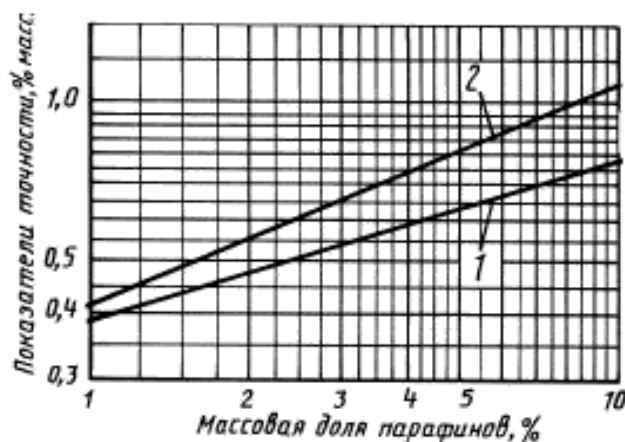


Рисунок 1.7 – Зависимость точности по ГОСТ 28967–91

В инструментальном методе фотокорреляционной спектроскопии (ФКС) подвижность дисперсных частиц определяют через корреляционную функцию $I(t) = \langle f(t)f(t+\tau) \rangle$ рассеянного дисперсной системой света. Поскольку обычно $I(t) \sim \exp(-\tau/\tau_k)$, из этого выражения можно найти время корреляции τ_k , из которого определяют коэффициент трансляционной диффузии D_t , по соотношению $D_t \sim 1/\tau_k$ [1.25]. В качестве источников излучения в ФКС используются лазеры,

что позволяет измерять и в сильно поглощающих системах, которыми являются парафинистые нефти.

Определение размера частиц возможно с помощью измерения их оптической плотности D турбидиметрическим методом [1.26]. Если пренебрегать поглощением света, то зависимость светорассеяния от длины волны задается выражением для оптической плотности:

$$D = \lg I_0/I = \text{const} \cdot \lambda^{-n} \quad (1.7)$$

где n – волновая константа, зависящая только от радиуса r частиц.

Из инструментальных методов используют оптическую абсорбционную спектроскопию [1.27]. На рисунке 1.8 представлен диапазон длин волн электромагнитного спектра в нм и см^{-1} , используемых для анализа НДС.

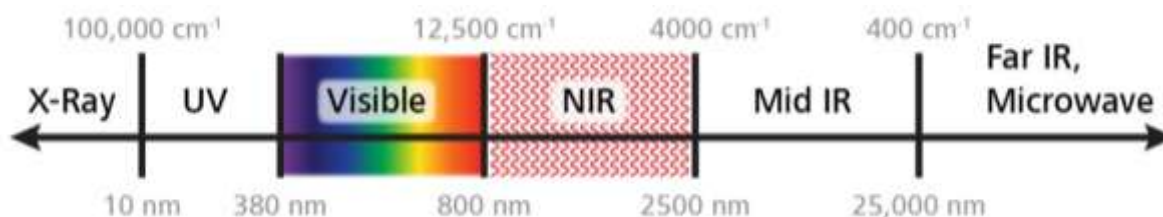


Рисунок 1.8 – Диапазон длин волн электромагнитного спектра

Нефти имеют коэффициенты поглощения $D \approx 0,03\text{--}0,26 \text{ мкм}^{-1}$ [1.28, 1.29], которое определяется асфальтенами [1.30], удельные коэффициенты поглощения которых лежат для $\lambda = 650 \text{ нм}$ в пределах $0,1\text{--}0,5 \text{ г/л}\cdot\text{см}$ [1.31]. Это, конечно, очень мало и находится на грани погрешности измерений. Кроме того, идентификации частот поглощения от основных колебаний часто мешает поглощение на овертонах, появление которых схематически показано на кривой Ван-дер-Ваальса на рисунке 1.9.

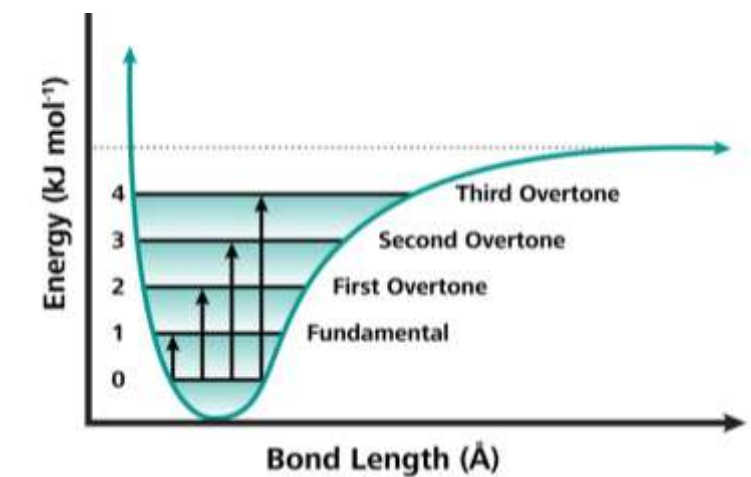


Рисунок 1.9 – Принципы поглощения на основной (fundamental) и овертонах (первом, втором, третьем) в зависимости от длины связи

Свет от ближнего ИК (БИК)-диапазона (800–2500 нм) вызывает вибрации некоторых частей молекул (функциональных групп), поэтому такая спектроскопия относится к вибрационной. Для парафинов частоты третьих овертонов проявляются для характеристических групп CH_3 , CH_2 и CH на частотах в диапазоне 700–750 нм.

Для экспресс-контроля компонентов нефти всё большее применение находит БИК-спектроскопия [1.32] в БИК-области $10000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ или 1–2,5 мкм, где расположены обертоны и составные частоты основных колебаний молекул. Сигналы в БИК слабее, чем в ИК-спектре, но преимущество метода в том, что в нем можно использовать большую (4–8 мм) оптическую длину пути, чем в ИК (0,5 мм), что облегчает заполнение кюветы вязкими образцами, а также использовать метод БИК на потоке с применением оптических кабелей. Кванты БИК-излучения более интенсивные и соответственно проникают глубже, чем кванты ИК. БИК можно использовать для количественной оценки характеристических групп, а не только для их идентификации как в ИК. Отсутствует подготовка пробы. Время анализа <1 мин. Но чувствительность и селективность определения отдельных соединений невелика, хотя высокое отношение сигнал/шум создает условия контроля при концентрации исследуемого соединения от 1 % и выше. Для характеристики интенсивности полосы служит довольно высокий молярный коэффициент поглощения:

$$\varepsilon = Dcl c \quad (\varepsilon < 105), \quad (1.8)$$

в то время, как в ИК-области он $\varepsilon < 2 \cdot 10^3$ (л/моль·см), где c – молярная концентрация вещества, l – толщина поглощающего света (кюветы) в см, $D = -\lg T = -\lg(I/I_0)$, T – пропускание, I_0 и I – интенсивности соответственно падающего и прошедшего через вещество излучения. В Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина Ивановой, Сафиевой и Кошелевым [1.33] были разработаны новые методики БИК-спектроскопии (в диапазоне длин волн 800–2500 нм), которые обеспечивают повышение селективности за счет применения современных алгоритмов анализа многомерных данных. Данный метод основан на исследовании спектров амплитуд колебаний фрагментов молекул. В литературе известны методики применения БИК-спектроскопии [1.34, 1.35]. Метод БИК-спектроскопии получил широкое признание и прочно утвердился для проведения экспресс-анализа влажности и компонентного состава масел, а также активно используется для анализа в режиме реального времени на длинах волн 400–1100 нм [1.36].

В работе [1.37] метод БИК-спектроскопии был применен для изучения процессов кристаллизации дисперсий, содержащих парафины, в диапазоне длин волн от 800 до 2500 нм.

Для ознакомления опишем методику измерений молекулярной электронной абсорбционной спектроскопией в ультрафиолетовой и видимой области спектра по работе [1.38] автоматизированным спектрофотометром UV-VIS Vertex 70 фирмы Bruker с управляющей программой Uvwinlab. Для УФ-диапазона (190–390 нм) источником света служит ртутная или водородная лампа, а для видимой части спектра (390–800 нм) применяется лампа накаливания, свет от которой направляется в монохроматор с дифракционной решеткой, поворачиваемой под управлением процессора. Дифракционная решетка обеспечивает пространственное рассеяние отраженного света на составляющие спектра. Щель пропускает узкую полосу спектра с заданной

длиной волны. Из монохроматора свет попадает на светоделительное зеркало, которое разделяет его на два луча. Первый луч проходит через исследуемый образец, второй — через образец сравнения. Затем оба луча регистрируются детекторами, фиксирующими интенсивность проходящего и падающего света I и I_0 соответственно. Процессор рассчитывает пропускание $T = I \cdot 100\% / I_0$, и оптическую плотность образца в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера.

Однако для проведения измерений на данном спектрофотометре необходимо обеспечить следующие условия:

1. Подобрать оптимальную концентрацию для регистрации спектра, которую можно рассчитать по формуле: $c = (\epsilon L)^{-1}$. Для этого спектр записывается в виде зависимости оптической плотности D от длины волны λ , причем при регистрации спектра раствора в ячейку (кювету) сравнения заливается растворитель (требуется растворитель, подходящий для каждого образца нефти).

2. Оптическая плотность D раствора представляет собой функцию концентрации растворенного вещества (моль/л), длины оптического пути в растворе (см) и коэффициента экстинкции ϵ растворенного вещества при данной длине волны. При этом возможны отклонения ϵ от стандартных значений. Для спектрофотометрического определения концентрации необходимо знать спектр раствора с известной концентрацией и длиной оптического пути 1 см.

3. Отклонения коэффициента экстинкции ϵ могут возникать из-за ошибок при приготовлении раствора, недостаточно узкой ширины щели спектрофотометра или чрезмерно высокой скорости сканирования спектра. Сужение щели приводит к снижению чувствительности анализа, если полоса поглощения имеет широкий максимум. Если же максимум узкий, то при широкой щели значения ϵ могут оказаться ниже стандартных величин.

4. Для определения концентрации растворенного вещества, даже при известном значении ϵ , требуется запись калибровочных спектров растворов из реактивов с известной концентрацией. Растворители должны удовлетворять следующим требованиям:

- а) быть прозрачными в области поглощения вещества;
- б) не вступать с ним в химическое взаимодействие;
- в) не взаимодействовать с материалом кюветы.

К чаще используемым растворителям относятся тетрахлорметан, хлороформ, тетрахлорэтилен и сероуглерод. Такая процедура для НДС неприемлема, т.к. теряется нативность и смысл метода как неразрушающего.

На наш взгляд, с целью упрощения операций и удешевления устройства, снятия ограничений этой дорогостоящей импортной аппаратуры для измерений нефти можно осуществить следующие действия:

1. заменить ртутную или лампу накаливания на сменные лазеры на разные длины волн и мощности когерентных лучей света. Это позволит повысить чувствительность за счет повышения интенсивности I_0 , отказаться от диска со светофильтрами, светоделителя и интерферометра, подбирать и регулировать интенсивность I_0 индивидуальным подбором лазеров, уйти от зависимости экстинкции от ширины щели. Это также позволит избавиться от сетевого питания $U_{пит} = 220 \pm 20$ В, что обеспечивает автономность лазерной спектрофотометрии (ЛСФМ) при проточном он-лайн анализе. И эта тенденция проявилась в последней работе [1.39] для лучшей визуализации деталей молекулярного строения. Лазерное облучение использует в работе взаимодействие между анизотропной способностью к поляризации молекул линейных n-парафинов электромагнитным полем луча лазера, что позволяет идентифицировать упорядоченные цепи n-алканов на границах фаз;

2. использовать в качестве детекторов излучения сменные (подбираемые к каждому прибору) быстродействующие фототранзисторы в зависимости от сортов нефти и применять аппаратуру в режиме он-лайн (на потоке);

3. использовать в качестве сравнительных образцов неопасные стандартные заменители нефти типа Exssol и Нефрас.

К прямым методам изучения дисперсного распределения в НДС относятся также методы ЯМР-спектроскопии, ЯМР-релаксометрии и электронного

парамагнитного резонанса (ЭПР). Метод протонной магнитной резонансной релаксометрии (ПМРР) является основным в нашей работе.

1.4. Анализаторы температуры кристаллизации и застывания нефтей

Парафино-асфальтеновые отложения (АСПО) на стенках оборудования во время добычи, транспортировки и обработки нефти в холодных климатических условиях вызывают серьезные проблемы. Температура начала кристаллизации парафинов ($T_{НКП}$) определяется как температура, ниже которой в нефти начинают выделяться кристаллы парафина [1.40]. Кристаллизация парафинов наступает при более высоких температурах, чем температура потери нефтью подвижности – застывания с T_3 . При понижении температуры трехмерная парафиновая сетка, которая «армирует» нефть, становится гелеподобной, и при определенной температуре теряет подвижность [1.41], вязкость нефти увеличивается.

Способы определения $T_{НКП}$ следующие: основные – это микроскопия в поляризованном свете [1.42] и метод холодного стержня. Менее распространены методы: денситометрия [1.43], дифференциальная сканирующая калориметрия [1.44], ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием [1.45], реология.

Методы денситометрии, реологии и ДСК чувствительны только к большому количеству кристаллов при развитии фазовом переходе жидкость→гель [1.46]. Микроскопия – визуальный метод в поляризованном свете, отраженном от кристаллов и меняющего поляризацию с линейной на круговую, но способ ограничен возможностью определения частиц только размером более 1 мкм [1.47].

Применение спектральных методов в ИК-области позволяет фиксировать $T_{НКП}$ на ранних стадиях начала кристаллизации парафинов и формирования наночастиц, приводящих к росту светорассеяния.

Измерение концентрации парафинов также определяют, используя аппарат АРН-2 для перегонки нефти при 500 °С. Для анализа требуются: спирт, нефрасы, толуол, керосин. После 25–30 перегонок насадки в колонке обновляют. Автоматический анализатор АФСА-1 на том же принципе, требует 8 часов работы и потребляет мощность в 2,5 кВт. При определении фракционного состава по ГОСТ 2177-99 и ASTM D 86, ISO 3405 перегоняют 100 см³ используя аппарат Petrotest DU-4 с мощностью нагревателя 1,2 кВт, в комплект которого входит криостат Lauda RP 845 SDV. Автоматический аппарат PAC Opti Dist содержит встроенный термопринтер, блоки управления с сенсорным дисплеем; систему пожаротушения.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) обеспечивает приближенную оценку содержания твердых парафинов в смеси углеводородов, однако зачастую эти оценки отличаются такой грубостью, что позволяют констатировать лишь факт наличия парафиновых компонентов.

Таким образом, определение парафинов требует громоздкого, часто зарубежного оборудования, и для оперативного экспресс-контроля парафинов особенно в режиме он-лайн на потоке требуется селективный метод, реализуемый на более компактной и автономной аппаратуре.

В последнее время распространение получил автоматический аппарат определения температуры кристаллизации по изменению температуры образца АТК-ЛАБ-12 по ГОСТ 32402, ГОСТ Р 54280, ASTM D7153 с лазерным методом анализа изменений. В аппарате есть возможность: отображения графиков кристаллизации в реальном времени; дистанционного обновления программного обеспечения. Диапазон определения/изменения температуры образца: -100÷+25°С. Распространение получил также автоматический аппарат для определения температуры помутнения, текучести и застывания нефтепродуктов АТП-ЛАБ-22 по ГОСТ 20287 (метод А), ГОСТ 32463, ASTM D2500, ASTM D97, EN 23015, ISO 3015, IP 15. В нем используется оптический метод анализа. Диапазон изменения температуры бани и образца -95÷+51 °С; точность ±0,1 °С;

объем анализируемого образца 45 мл; потребляемая мощность от сети, 500 Вт; интерфейс USB, LAN; габариты (ШхВхГ) – 300х560х550 мм; масса 25 кг.

Для определения температур текучести T_T и застывания T_3 нефтепродуктов в соответствии с отечественными и зарубежными стандартами (ГОСТ 20287, ASTM D 97, ISO 3016 имеется отечественный лабораторный аппарат ЛАЗ-М ценой 378 000 руб., представленный на рисунке 1.10.



Рисунок 1.10 – Аппарат ЛАЗ-М для определения температур текучести T_T и застывания T_3

Технические характеристики ЛАЗ-М: диапазон определения температуры текучести и застывания: $-40...+30$ °С; сходимости результатов: 2 °С (т.е. 2,8 %); детектирование потери подвижности – автоматическое; вид представления информации – цифровое табло. В состав входят: температурный датчик: платиновый термометр; система охлаждения: полупроводниковые охлаждающие элементы, вода с температурой не более +25 °С и расходом 0,04 м³/час; Параметры электропитания: 220 В, 50 Гц; Потребляемая мощность: 70 Вт; Габаритные размеры: 266х407х230мм; Масса: 10 кг. Проточный вариант отсутствует.

При исследовании компонентов нефтяного сырья значительную роль играла и продолжает играть спектроскопия во всем ее многообразии [1.33]. Для определения типа молекулярных колебаний парафиновых углеводородов первенствующее положение занимает метод протонной магнитной релаксации (ПМР-релаксометрии) и комбинационного рассеяния света. Использование инфракрасной спектроскопии, а также различных вариантов метода ЯМР (включая ЯМР-спектроскопию высокого разрешения и ЯМР-релаксометрию), привело к существенному прогрессу в понимании структуры нефтяных систем. Тем не менее, различные методы дают отличающиеся результаты, которые зачастую противоречат друг другу (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Сравнение ГОСТ, анализаторов и метрологии измерения парафина

Параметры парафинов	ГОСТ	Анализаторы	Точность измерений (R^2 , СКО)
Концентрация парафинов в нефти	ГОСТ 11851-2018 ОПП = 2,3 %	АРН-2 перегонкой нефти при 500 °С Потребляемая мощность – 1,2 кВт	ИК ПМРР-ЛСФМ, метрология По T_{2B} $R^2 = 0,83$ СКО = 1,5 По СФТ $R^2 = 0,9$ СКО = 3 По ΔT_{2B} $R^2 = 0,92$ СКО = 2,8
Температура застывания нефти	ГОСТ 20287-2023 ОПП = 2,3 %	АТП-22 по изменению текучести (Потребл мощность – 0.5 кВт)	По T_{2B} $R^2 = 0,8$ СКО = 1,5
Температура застывания нефтепродуктов	ГОСТ 11851-2018 Повторяемость 8 °С Воспроизводимость 5,3 °С	ЛАЗ-М (Потребл мощность – 0.07 кВт)	По T_{2B} $R^2 = 0,95$ СКО = 1,5
Число n_c атомов С в n-алканах	ГОСТ 11851-2018	Анализатора нет. Измеряют, используя зависимости $T_{ПЛ}$ в аппарате Клин-223	По T_2 и ММ $R^2 = 0,99$ СКО = 2,75

Литературные сведения о дисперсности нефтяных дисперсных систем (НДС) также часто носят противоречивый характер: в зависимости от выбранного метода средние молекулярные массы парафинов и асфальтосмол, образующих дисперсную фазу, варьируются от 1000–4000 (данные метода светорассеяния) до 300 000 (результаты метода ультрацентрифугирования). Причина таких расхождений кроется в применении методов исследования,

которые разрушают структуру объектов. Мы будем использовать новые возможности лазерной спектродетрии как дополнение к ПМРР для создания условий для точного определения концентраций парафинов.

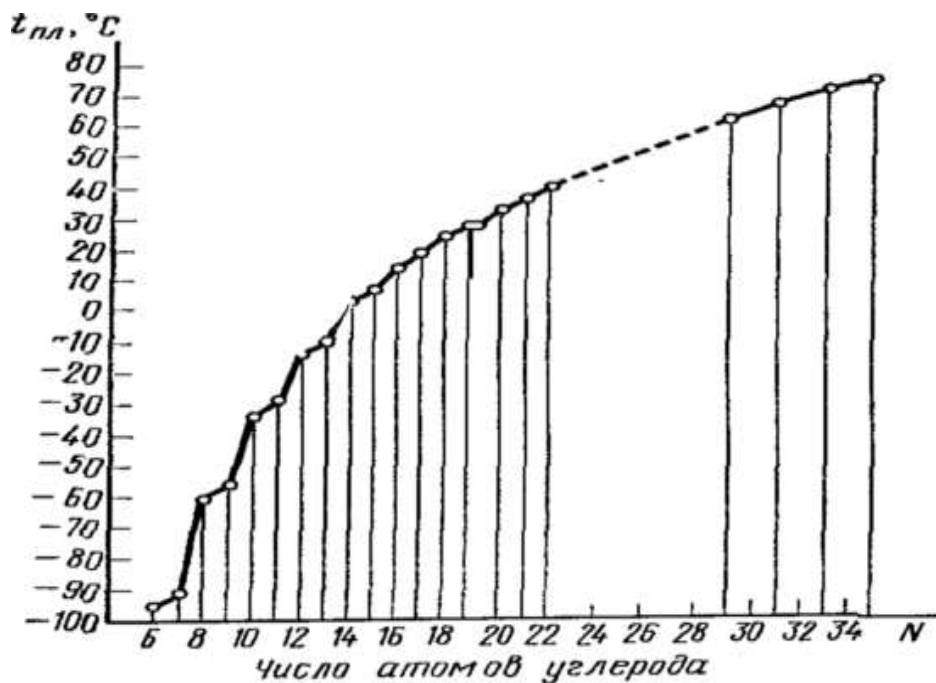


Рисунок 1.11 – Определения числа атомов углерода в молекуле n-алкана по $T_{пл}$ [1.48]

1.5 Фазовые переходы с участием парафинов. Методы контроля АСПО

Фазовый переход, связанный с выделением твердых углеводородов и, в частности, парафинов, представляет одну из основных проблем, при добыче, подготовке и транспортировке нефти. Под влиянием внешних факторов (обычно температуры) происходит противоположно направленные изменения размеров ядра и толщины сольватных слоев ССЕ. При ФП первого рода происходит поглощение (или выделение) теплоты.

ССЕ – довольно нестабильные структуры, подверженные изменениям типа упорядочения и разупорядочения. Согласно второму закону термодинамики самопроизвольному протеканию естественных процессов, приближающих систему к состоянию равновесия, отвечает убыль термодинамического потенциала Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. При этом могут наблюдаться следующие

тепловые эффекты: экзотермический с выделением тепла при $G < 0, \Delta H < 0, \Delta S > 0$; $G < 0, \Delta H < 0, \Delta S < 0$ и эндотермический с поглощением тепла при $G < 0, \Delta H > 0, \Delta S > 0$. При ФП I первого рода происходит образование АСПО на стенках оборудования и в устье скважины, выделение конденсата при изменении P, V, T -условий, образование парафиновых пробок при перекачке высокозастывающих нефтей [1.49] и добыче нефти штанговыми насосами. Возникающая кристаллическая структура в дизельных топливах и нефтяных маслах обязана н-алканам, хотя кристаллизоваться могут также и высокомолекулярные разветвленные алканы и циклоалканы. Движущей силой при низких температурах является пресыщение расплава (раствора) при снижении температуры. Стеклование или кристаллизацию можно регулировать температурой, скоростью охлаждения, типом растворителя, добавками. Изменение химического состава при этом не происходит.

При ФП второго рода в жидких системах наблюдаются аномальные поведения характеристик – сильное рассеяние света и резкий скачок магнитных и диэлектрических свойств, чисел сольватации. Стеклование является динамическим переходом, который определяется подвижностью участвующих в стекловании кинетических единиц и фрагментов. При медленном изменении внешних условий система успевает отрелаксировать со временем релаксации, хорошо описываемым законом Аррениуса $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E/kT)$, где ΔE – средняя энергия активации процесса релаксации. Для многокомпонентных НДС, как и для полимеров характерно наличие спектра времен релаксации отдельных характеристических групп и компонентов – наиболее подвижных молекул в дисперсионной среде, менее подвижных в сольватных слоях и малоподвижных в полиароматическом ядре. Именно такими предположениями руководствовались авторы работы [1.50], предложив методику оценки распределения водорода в АСПО, а также авторы Барсуцкий [1.51] и Хрящев [1.52], применяя метод ЯМР.

По своей структуре асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) представляют собой наиболее сложную дисперсную систему, где дисперсной фазой выступают кристаллы твердых парафиновых углеводородов, а

дисперсионной средой служат масла и смолы. Кроме того, в состав АСПО входят эмульгированная вода с растворенными в ней солями и механическими примесями, причем характеристики таких систем существенно различаются в зависимости от химического состава исходной нефти, качества ее подготовки и условий хранения [1.53]. В таблице 1.2 приведен состав АСПО Западносибирской товарной нефти, приведены определенные по данным ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet 6700 линии показателя ароматичности $C=C$ и длины заместителей цепи CH_3/CH_2 . Из таблицы 1.2 видно, что в АСПО твердых парафинов – максимальное.

В последние декады на Западе и в РФ широко стали применять т.н. методы SARA (saturates, asphaltenes, resins, aromatics) [1.54], основанные на методе ПМР-релаксометрии, который оказался эффективным и достаточно точным в определении действия ингибиторов образования АСПО.

Таблица 1.2 – Анализ состава АСПО Западносибирской товарной нефти

Наименование параметра	Результаты
Содержание воды, % об.	0,3
Содержание механических примесей ГОСТ 6370, % масс.	2,4
Плотность при 20°C, г/см ³	1,0
Температура плавления по методу Жукова ГОСТ 4255, °C	39,0
Содержание компонентов в АСПО, масс. %	
Смол	11,6
Асфальтенов	5,4
Твердых парафинов	18,7
Ароматичность	0,13

Температура начала кристаллизации парафинов на поверхности $t_H^{пов}$ – важнейший параметр, связанный с образованием АСПО. В работе [1.55] проанализирована данная ситуация, где отмечено, что процесс формирования АСПО обладает наивысшей вероятностью при температурах, более низких, чем температура начала массовой кристаллизации парафина на $t_H^{пов}$, оценку значений

которого делают расчетным путем по РД 39-9-478-80 [1.56]. В нем приводится расчетная формула для оценки $t_H^{\text{пов}}$ для разгазированной нефти:

$$t_H^{\text{пов}} = 11,4 + 34,01 \cdot \lg \Pi, \quad (1.9)$$

где: $1,55 \leq \Pi \leq 30$ – массовое содержание парафина в нефти, %.

Поправку на пластовые условия с учетом давления и газосодержания в работе [1.57] предлагается вводить через зависимость

$$t_H^{\text{пл}} = t_H^{\text{пов}} - 0,56P_H + 0,24(P - P_H), \quad (1.10)$$

где: P и P_H – пластовое давление и давление насыщения нефти газом, МПа.

Расчеты, выполненные по приведенным формулам, продемонстрировали, что уже в пластовых условиях парафинистая нефть практически достигает состояния начала массовой кристаллизации парафина, и при подъеме нефти по колоннам насосно-компрессорных труб (НКТ) будет происходить формирование АСПО на внутренней поверхности труб, причем объем таких отложений будет возрастать по мере приближения к устью скважин.

Расчетная температура на устье по различным скважинам и за три года исследований составляет $0,8\text{--}12$ °С (данные «Гипровостокнефть»). Это свидетельствует о том, что нефть будет поступать в выкидные линии с температурой не только ниже температуры начала массового выпадения парафина $t_H^{\text{пов}}$, но и ниже температуры застывания, а также температуры появления начального напряжения сдвига. Установка в скважинах, например, линейных нагревателей, способна решить проблему АСПО только непосредственно в самих скважинах, но не после выхода нефти из них, и единственным эффективным средством борьбы с АСПО остается нагрев нефти с целью обеспечения ее «горячей» перекачки.

При отсутствии информации о реологических свойствах нефти возможен (хотя и менее надежный) способ выбора конечной температуры трубопровода на

основе температуры застывания нефти. Согласно рекомендациям [1.58] и [1.59], конечная температура T_K может быть определена по уравнению:

$$T_K = T_3 + 5 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1.11)$$

где: T_3 – температура застывания нефти.

Технологии электроподогрева трубопроводов обеспечивают возможность достижения практически любой температуры нагрева протекающей среды, вплоть до $150 \text{ } ^\circ\text{C}$ и более высоких значений [1.60]. Однако решение о внедрении электроподогрева может быть принято исключительно при наличии явной экономической целесообразности его применения.

Согласно теории, изложенной в работе [1.61], в нефти и попутной воде постоянно присутствуют наноразмерные коллоидные частицы окислов железа (НЧЖ) в концентрации не менее 1 г/т . Благодаря наличию магнитных моментов, электрических зарядов и особенностям структуры поверхности эти НЧЖ способны снижать темпы образования парафиновых отложений в насосно-компрессорных трубах скважин и трубопроводах, уменьшать потребление реагентов и ускорять процессы сепарации нефти и воды. Помимо природных источников, наночастицы окислов железа могут генерироваться путем гидролиза солей железа в воде при прохождении нефти и эмульсии через высокоградиентное знакопеременное магнитное поле с типичной напряженностью $0,1 \text{ Тл}$. За счет комбинации межмолекулярного и магнитного взаимодействия НЧЖ формируют агрегаты, которые под воздействием магнитных полей распадаются на отдельные частицы, тем самым увеличивая количество центров адсорбции асфальтенов, смол и инициации кристаллизации парафинов. Это сопровождается снижением вязкости и темпов парафиновых отложений. Вязкость нефти η связана со средним радиусом фрактальных агрегатов R и их концентрацией n следующим соотношением:

$$\eta = \eta_\infty \left(1 + \text{Ka}^2 n \left(\frac{R}{a} \right)^{S+1} \right), \quad (1.12)$$

где η_{∞} – вязкость при полностью разрушенных агрегатах, a – радиус коллоидной частицы, K и S – постоянные величины, зависящие от параметров фрактальных частиц. Дробление агрегатов НЧЖ в результате магнитной обработки приводит к росту числа частиц n , то есть к перераспределению коллоидных частиц по новым центрам агрегации и, как следствие, к уменьшению среднего радиуса R , что в итоге вызывает снижение вязкости в соответствии с уравнением (1.12).

2 НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ АЛКАНОВ В НЕФТЯХ, ТЕМПЕРАТУР ЗАСТЫВАНИЯ НЕФТЕЙ И СТРОЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ Н-ПАРАФИНОВ НА БАЗЕ МЕТОДОВ ПМРР И ЛСФМ

Результаты главы 2 опубликованы в работах автора [А1, А6, А7]

2.1 Оценка и анализ возможностей определение концентраций парафина с использованием метода ЯМР

Основным методом, который был применен нами для оперативного контроля концентраций парафинов и температур застывания в нефтях и нефтепродуктах является метод ядерной (протонной) резонансной релаксации. Многие ядра обладают спином и своим отношением механического к магнитному моменту – гиромангнитным отношением. Для протона он равен $\gamma/2\pi = 42,58$ МГц/Тл. При приложении к ядру постоянного магнитного поля B_0 , ядра стремятся ориентироваться вдоль направления B_0 . В то же время наличие момента p придает ядру гироскопические свойства как это показано на рисунке 2.1, и моменты ядер p связаны со спином I :

$$p = (h/2\pi)\sqrt{I(I + 1)}, \quad (2.1)$$

где $\hbar = h/2\pi$, h – постоянная Планка ($\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек). Спин I принимает только целые, полуцелые или нулевые значения. Для протона (ядра водорода) $I = 1/2$. Магнитный момент μ ядра связан с механическим моментом:

$$\mu = \gamma \cdot p = \gamma \cdot (h/2\pi)\sqrt{I(I + 1)}, \quad (2.2)$$

который прецессирует вокруг вектора магнитного поля и μ взаимодействует с B_0 с энергией:

$$E = -(\mu B_0) = -\mu B_0 \cos\theta = -\mu Z B_0, \quad (2.3)$$

где θ – угол между векторами μ и B_0 .

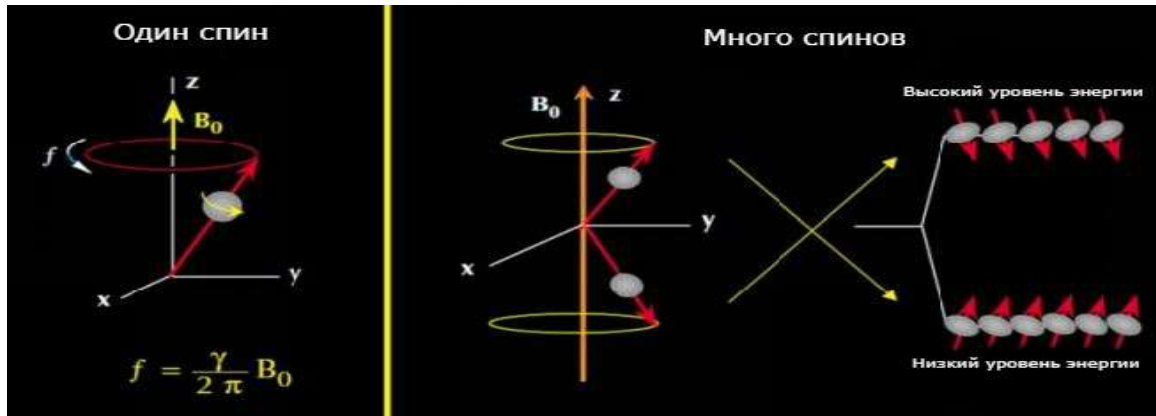


Рисунок 2.1 – Поведение спина ядра I и намагниченности M в поле B_0

Поскольку вектор μ может принимать в пространстве только дискретные положения, энергия взаимодействия также имеет дискретный спектр $2I+1$ со значениями энергетических уровней:

$$E_m = m\mu B_0/I, \quad (2.4)$$

и интервалами между уровнями:

$$\Delta E = \mu B_0/I, \quad (2.5)$$

По формуле Лармора излучение и поглощение электромагнитной энергии при реориентации μ в магнитном поле B_0 происходит на частоте (в Гц):

$$\nu_0 = \Delta E/h = \gamma B_0/2\pi \quad (2.6)$$

Или в единицах круговой частоты (в радианах):

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2.7)$$

Поглощение энергии электромагнитного излучения ядерными магнитными моментами m на резонансной частоте ν_0 и представляет собой явление ЯМР. Явление ЯМР было впервые наблюдать Е.К. Завойским в 1941 г. в Казанском государственном университете, однако из-за нестабильности сигнала, вызванной неоднородностью магнитного поля, Евгений Константинович не опубликовал результаты по ЯМР-экспериментам, а в 1944 г. открыл аналогичное явление — электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) на электронах, описание которого представил в статье [2.1], за что был удостоен Ленинской премии. В 1946 г. ЯМР был открыт Парселлом, Торри и Паундом, которые зарегистрировали сигнал ЯМР на протонах парафина, а также Блохом, Хансеном и Паккардом [2.2], получившими Нобелевскую премию по физике.

Образец вещества, содержащий магнитные моменты, в постоянном магнитном поле находится в состоянии неравновесного распределения спинов по энергетическим уровням с суммарной намагниченностью M_0 , ориентированной вдоль вектора внешнего магнитного поля B_0 :

$$M_0 = \sum_1^{N_0} \mu_I = \sum n_m \mu_{zm}, \quad (2.8)$$

где суммирование ведется от 1 до N_0 — числа спинов (ядер) в единице объема, n_m — число спинов, имеющих μ_{zm} компоненту намагниченности на каждом m -м энергетическом уровне из $2I+1$. Доказано [5], что:

$$M_0 = \{(I + 1)/I\} N_0 \mu^2 B_0 / 3kT \quad (2.9)$$

В магнитном поле намагниченность приходит в равновесное состояние между «спин-системой» (совокупностью спинов) и «решеткой» (системой ионов, атомов и молекул) за время, которое для z-компоненты M (ориентированной вдоль поля B_0) называют временем спин-решеточной релаксации T_1 , а для x-й и y-й (поперечных к B_0) компонент – временем спин-спиновой релаксации T_2 , характеризующим период установления равновесия внутри спин-системы, причем $T_2 \leq T_1$. В более общем смысле это представляет собой среднее время фазовой стабильности каждого элемента квантовой системы, то есть время его фазовой памяти или время передачи энергии от одной частицы к другой, находящейся на том же квантовом энергетическом уровне. Математически данную передачу энергии (ее уменьшение) можно описать с помощью первых и вторых уравнений Блоха.

Вектор намагниченности M в механистической модели изменяется в соответствии с классическими уравнениями, описывающими движение магнитного момента в магнитном поле. Действительно, момент сил L , воздействующий на намагниченность M под влиянием поля B , представляет собой производную от момента количества движения P :

$$L = dP/dt = [M, B], \quad (2.10)$$

или:

$$dM/dt = \gamma[M, B] \quad (2.11)$$

Для вращающейся системы координат уравнение (2.11) примет вид:

$$(dM/dt)_{BP} = \gamma[M, B] + [M, \omega] \quad (2.12)$$

То есть вектор M прецессирует с угловой скоростью $\omega_0 = -\gamma B_0$.

Но в уравнении (2.11) надо учесть процессы релаксации и соответственно следует добавить члены, которые описывали бы стремление векторов: $M_z \rightarrow M_0$; $M_x \rightarrow 0$; $M_y \rightarrow 0$, или по компонентам M_z ; M_x ; M_y получим:

$$\begin{aligned} dM_z/dt &= (M_z - M_0)/T_1 \\ dM_x/dt &= -|M_x|/T_2 \\ dM_y/dt &= -|M_y|/T_2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

В общем случае, когда поле B содержит переменную составляющую (в форме непрерывного переменного или импульсного радиочастотного поля $B_1 \ll B_0$, под воздействием которого осуществляется манипуляция намагниченностью M), вектор M будет вращаться вокруг эффективного поля $B_{\text{эфф}} = B_0 + \omega/\gamma + B_1$. При резонансе ω/γ точно компенсирует B_0 , и M взаимодействует исключительно с полем B_1 , при этом за время t_p действия поля B_1 угол θ , на который повернется M , будет равен:

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (2.14)$$

Так как переменное поле B_1 можно записать через его компоненты: $B_x = B_1 \cos \omega t$, $B_y = -B_1 \sin \omega t$, $B_z = B_0$, то для временного поведения компонент x , y и z намагниченности M получим уравнения:

$$\begin{aligned} dM_z/dt &= -\gamma (M_x B_y - M_y B_x) - (M_z - M_0)/T_1 \\ dM_x/dt &= \gamma (M_y B_z - M_z B_1 \sin \omega t) - M_x/T_2 \\ dM_y/dt &= \gamma (M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_z) - M_y/T_2 \end{aligned} \quad (2.15)$$

Это уравнения Блоха, которые впервые опубликованы в работе [2.2]. Здесь T_1 и T_2 – времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации.

ЯМР работает по двухуровневой схеме, уровней сформированных Зеемановским расщеплением с n_1 базовым и инверсным n_2 . Динамика их изменений описывается простыми уравнениями [4]:

$$dn_1/dt = -n_1\omega_{12} + n_2\omega_{21} \quad (2.16)$$

$$dn_2/dt = -n_2\omega_{21} + n_1\omega_{12} \quad (2.17)$$

или, т.к. $n_1+n_2 = N$

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1(\omega_{12} + \omega_{21}) + N\omega_{12} \quad (2.18)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2(\omega_{21} + \omega_{12}) + N\omega_{21} \quad (2.19)$$

где $\omega_{ij} = 1/T_{ij}$ – вероятности переходов между уровнями.

Разница уравнений (2.18) и (2.19) дает уравнение:

$$\begin{aligned} d\Delta n_{12}/dt &= -\Delta n_{12}(\omega_{12} + \omega_{21}) + N(\omega_{21} - \omega_{12}) \\ &= -\Delta n_{12}(\omega_{12} + \omega_{21}) + \Delta n_{12}^0(\omega_{21} + \omega_{12}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Второе слагаемое в правой части не зависит от времени, поэтому его можно выразить через равновесную разность населенностей $N(\omega_{21}-\omega_{12}) = \Delta n_{12}^0(\omega_{21}+\omega_{12})$, и введя среднюю вероятность перехода $w = (\omega_{12}+\omega_{21})/2$ и обозначив $2w = 1/T_1$, получим:

$$d\Delta n_{12}/dt = -2w(\Delta n_{12} - \Delta n_{12}^0), \quad (2.21)$$

$$dM_Z/dt = (1/T_1)(M_Z(t) - M_0), \quad (2.22)$$

решением уравнения (2.22) будет:

$$M_Z(t) = M_0 - [M_0 - M_Z(0)]\exp(-t/T_1) \quad (2.23)$$

Нами в качестве основного параметра ПМР-релаксометрии используются времена спин-спиновой релаксации T_{2i} и соответствующие им населенности протонов P_{2i} фаз $i = A, B, C$, отличающихся уровнем молекулярной подвижности. Фаза А отнесена к дисперсионной среде нефти, В – к дисперсной фазе н-парафинов в адсорбционно-сольватной оболочке сложных структурных единиц – к протонам в сольватной оболочке вблизи ядра ССЕ, подверженным влиянию парамагнитных радикалов ядра.

Причина выбора T_{2i} обусловлена следующими факторами: а) значительно меньшим временем измерения по сравнению с T_1 , что важно при измерениях нефти на потоке в режиме он-лайн; большей чувствительностью к процессам упорядочения протонов, что важно для анализа структуры ССЕ с парафинами в её оболочке; большей чувствительностью к изменениям фазовой когерентности при воздействии на систему лазерным излучением.

Для жидкости, текущей с пространственно меняющейся скоростью v_n , компоненты намагниченности M_X, M_Y, M_Z (во вращающейся системе координат) будут описываться видоизмененными уравнениями Блоха [2.3]:

$$\begin{aligned} dM_X/dt &= v \cdot \text{grad}M_X + \partial M_X/\partial t = -M_X/T_2 \\ dM_Y/dt &= v \cdot \text{grad}M_Y + \partial M_Y/\partial t = \gamma M_Z B_1(x) - M_Y/T_2 \\ dM_Z/dt &= v \cdot \text{grad}M_Y + \partial M_Z/\partial t = -\gamma(M_X B_1(x) - (M_Z - M_0)/T_1) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Здесь $\gamma B_1(x) = \gamma g x$, где g – градиент магнитного поля. Из системы уравнений (2.24) можно вывести дифференциальное уравнение второго порядка для потока:

$$d^2 M_Y/dt^2 + (T_0/v) dM_Y/dt + [S(x)/v^2] M_Y = (M_0/v^2 T_1) \gamma B_1(x), \quad (2.25)$$

$$\text{где } T_0 = 1/T_1 + 1/T_2, S(x) = \gamma^2 B_1^2(x) + 1/T_1 T_2$$

Определение ПМРР-параметров нами осуществлялось с использованием серии импульсов Карра-Парселла [2.4] (рисунок 2.2). Последовательность была модифицирована Мейбум-Гиллом [2.5] введением фазовых сдвигов высокочастотного заполнения импульсов (рисунок 2.3).

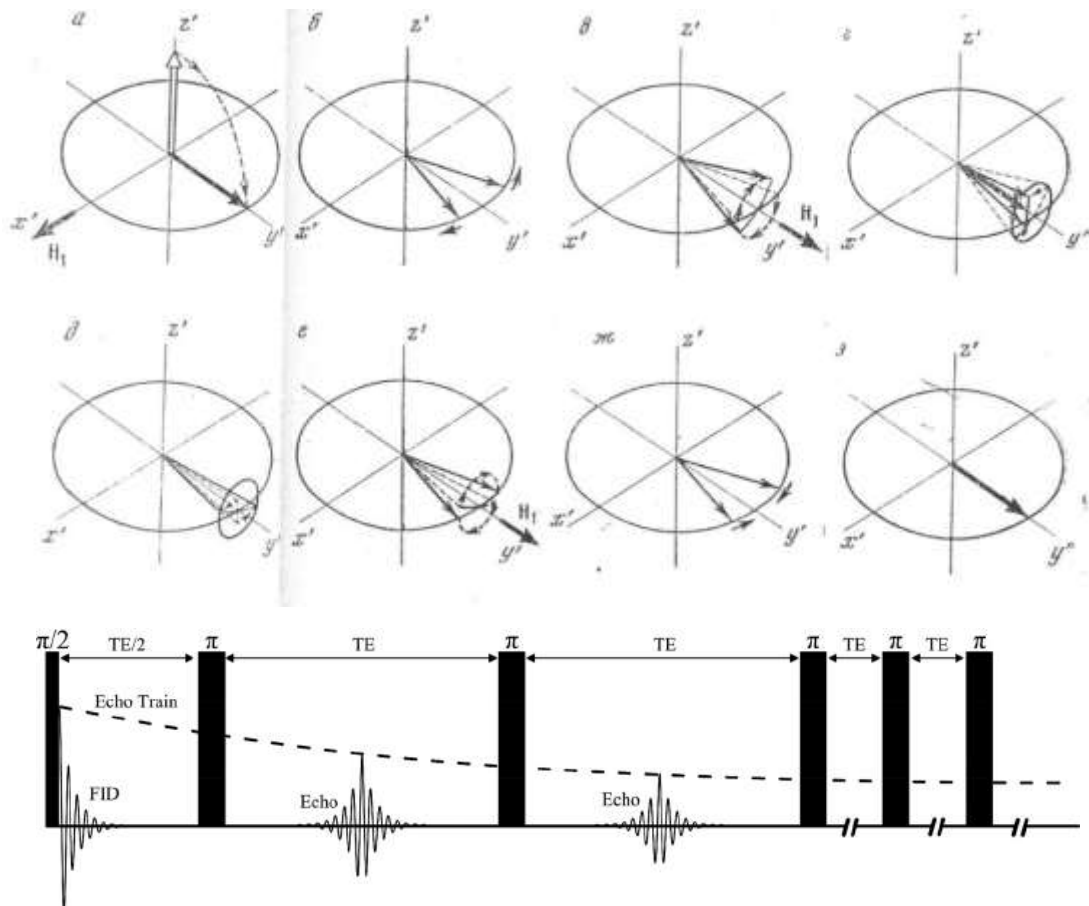


Рисунок 2.2 – Иллюстрация метода Карра-Парселла, позволяющего компенсировать накопление ошибки в последовательности импульсов Карра-Парселла, а также графическое изображение импульсов и сигналов свободной индукции (СЭ)

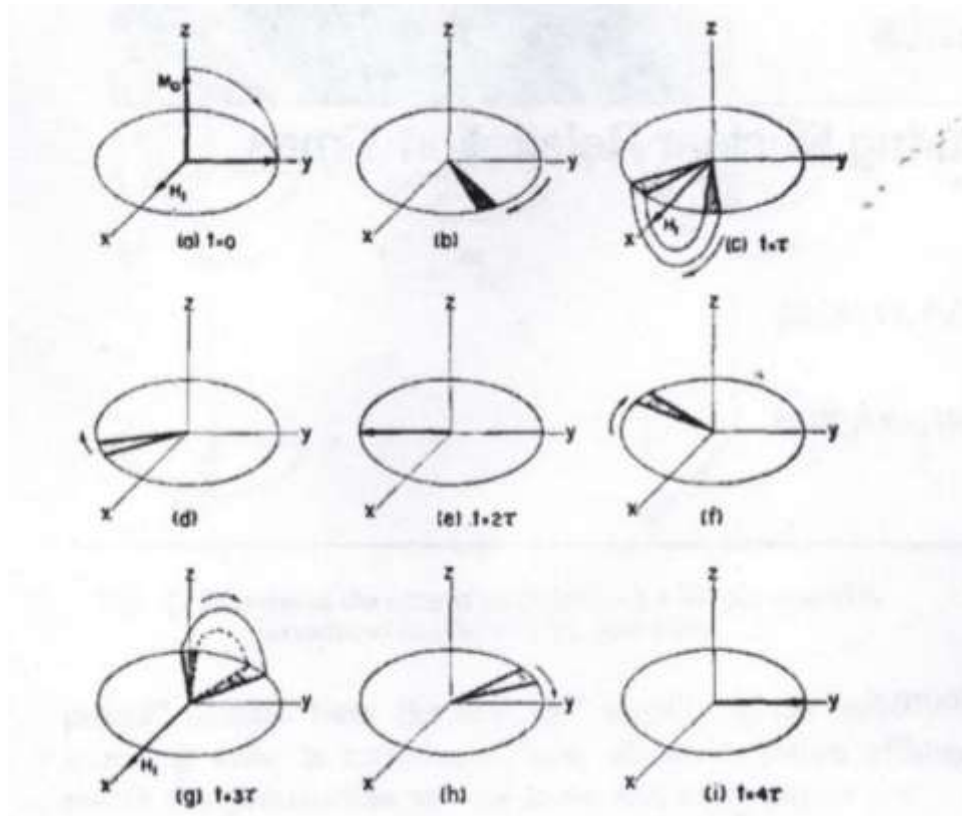


Рисунок 2.3 – Модификация Мейбум-Гиллом [2.5] импульсной последовательности Карра-Парселла [2.4]

Далее огибающая подвергалась обработке традиционным методом построения огибающей спин-эхо (СЭ) в полулогарифмической шкале в зависимости от времени с последующим графоаналитическим разделением полиэкспоненциальной огибающей на отдельные компоненты, где населенности P_i определяются точками пересечения аппроксимирующих экспонент прямых с осью ординат [2.6], либо с применением специализированной программы UrenWin для анализа спектров времен релаксации. Для каждой выделенной компоненты с временем релаксации T_{2i} и амплитудой A_i выполнялось логарифмирование, которое может осуществляться аппаратно по схеме, приведенной на рисунке 2.4.

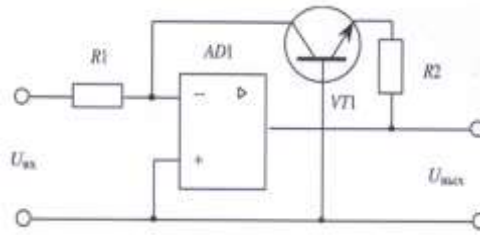


Рисунок 2.4 – Логарифмический блок преобразования спин-эхо в $\ln(A_t/A_0)$

Использование внутреннего высокочастотного детектора микросхемы AD8307 [2.7] позволяет обрабатывать слабые сигналы, которые невозможно преобразовать диодным детектором. Затем выполняется соотношение:

$$\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -\frac{t}{T_{2j}} + \ln A_j \quad (2.26)$$

Можно сказать, что для однокомпонентной огибающей спин-эхо за время $t = T_2$ магнитный момент в плоскости xy снижается до 37 % от первоначального и отсчитывая для какого t произойдет пересечение горизонтальной линии, соответствующей 37 % от $\ln(A_t/A_0)$ с огибающей спин-эхо, определяют значение T_2 . При наличии многоэкспоненциального сигнала путем последовательного вычитания из последних экспериментальных точек, которые ложатся на теоретические прямые, соответствующие отдельным компонентам, начиная с компоненты с наибольшим временем релаксации, последовательно определяются значения постоянных времени прямых, соответствующих $T_{1,2i}$ и A_t/A_{0i} для протонных фаз. За постоянные $T_{1,2i}$ принимается время, в течение которого амплитуда сигнала спин-эхо уменьшается в e раз. Мы проводили разложение огибающих на две или три компоненты при условии, что времена релаксации различаются более чем в 4–5 раз. При разложении на большее количество компонент ошибка измерения выходит за допустимые пределы и может достигать 10 %. Погрешности обработки огибающей спин-эхо при однократных измерениях составляют 3–4 % для времен релаксации и 2 % для амплитуд, причем эти значения снижались в \sqrt{n} раз при n накоплениях амплитуд

сигналов спин-эхо ЯМР, что обеспечивает возможность проведения экспресс-анализа. Общее время измерений при среднем числе накоплений $n = 10$ составляет 2–3 минуты.

2.2 Определение молекулярно-массового распределения парафинов методами ЯМР

Информация о молекулярно-массовом распределении (ММР) парафинов в нефти значительно увеличивает возможности для оптимизации ее добычи и переработки, позволяет контролировать процесс образования АСПО и разрабатывать меры по их предотвращению. Но в настоящее время не существует инструментальных методов определения ММР парафинов в смеси. Для этих целей авторами [6] был предложен патент РФ №2333476. 2006 г. Бюл. №25. Сущность предлагаемого способа определения молекулярно-массового распределения (ММР) заключается в следующем: нагретую смесь углеводородов (УВ) подвергают медленному охлаждению с одновременной регистрацией значений доли твердотельной компоненты сигнала ЯМР методом солид-эхо в температурном диапазоне от -150 до $+150$ °С, затем смесь медленно нагревают и регистрируют значения доли твердотельной компоненты сигнала ЯМР в диапазоне температур плавления парафиновых углеводородов, строят график зависимости доли твердотельной компоненты от температуры, после чего аппроксимируют полученную зависимость функцией заданного вида и с использованием этой функции выделяют составляющую, обусловленную фазовыми переходами парафинов. Идентификацию парафиновых компонентов осуществляют по наличию температурного гистерезиса. Вычисляют производную от составляющей функции, связанной с фазовыми переходами парафинов, производят коррекцию на смещение температуры фазовых переходов 1-го рода для парафинов в смеси по сравнению с чистыми парафинами, а затем, используя известную зависимость температуры плавления парафинов от числа атомов

углерода в молекуле, строят график полученной производной в зависимости от числа атомов углерода в молекуле n-парафина; после нормировки этой зависимости на полный интеграл под кривой получают функцию, характеризующую молекулярно-массовое распределение парафинов в смеси. На рисунке 2.5 изображена температурная зависимость доли P_S твердотельной компоненты в сигнале $^1\text{H}_1$ ЯМР масла, которая была зарегистрирована при нагревании и последующем охлаждении в диапазоне от -70 до $+60$ °С.

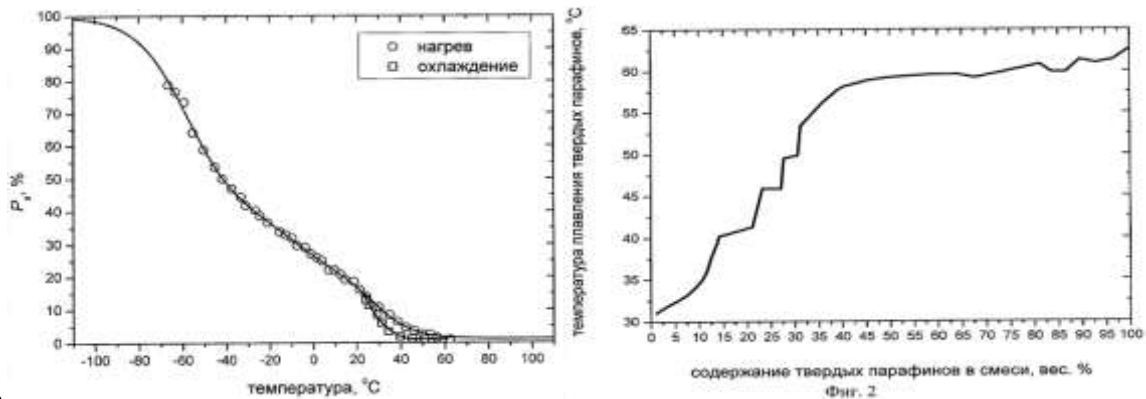


Рисунок 2.5 – Температурная зависимость твердотельной (от твердых парафинов) компоненты P_S в огибающей спин-эхо в смеси твердый парафин+масло

Сплошные кривые – аппроксимация экспериментальных точек уравнения:

$$P_S(T) = 100 - \sum_{i=1}^N \frac{P_{\phi i}}{\exp\left(-\frac{T-T_{\phi i}}{W_{\phi i}}\right)} \quad (2.27)$$

где $P_{\phi i}$ – изменение доли P_S , обусловленное фазовым переходом i -й компоненты смеси вследствие нагревания или охлаждения; $T_{\phi i}$ – средняя температура фазового перехода; $W_{\phi i}$ – параметр, характеризующий температурный диапазон, в котором происходит фазовый переход; N – количество фазовых переходов для компонент в смеси.

На рисунке 2.6 представлены экспериментально полученная зависимость $|dP_s(T)/dT|$ для н-парафинов, входящих в состав масла (сплошная кривая), и зависимость $|dP_s(T)/dT|$ для чистых н-парафинов вне масла (пунктирная кривая), причем последняя была получена путем сдвига первой в область более высоких температур на величину 21,5 °С. Стрелка указывает направление сдвига зависимости $|dP_s(T)/dT|$ для н-парафинов, находящихся в составе масла. Зависимость $|dP_s(T)/dT|$ для масла может быть представлена в виде:

$$\left| \frac{dP_s(T)}{dT} \right| = \sum_{i=1}^N \frac{P_{\phi ni}}{w_{\phi ni} \cdot \left(-\frac{T-T_{\phi ni}}{w_{\phi ni}} \right) + \exp\left(\frac{T-T_{\phi ni}}{w_{\phi ni}}\right) + 2} \quad (2.28)$$

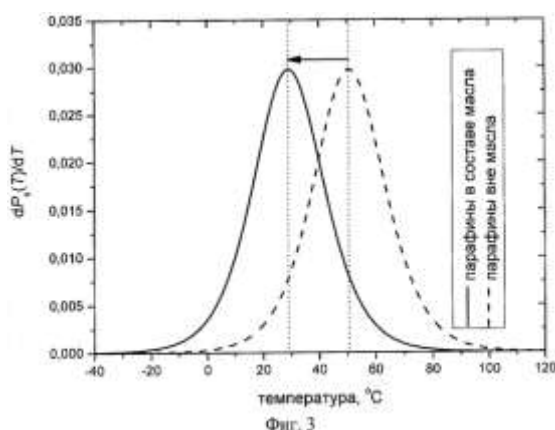


Рисунок 2.6 – Экспериментально полученная зависимость $|dP_s(T)/dT|$ для н-парафинов в составе и вне масла

На рисунке 2.7 изображена зависимость температур плавления чистых (не содержащих примесей) н-парафинов от числа атомов углерода в молекуле. Сплошная линия отражает результат интерполяции экспериментальных данных.

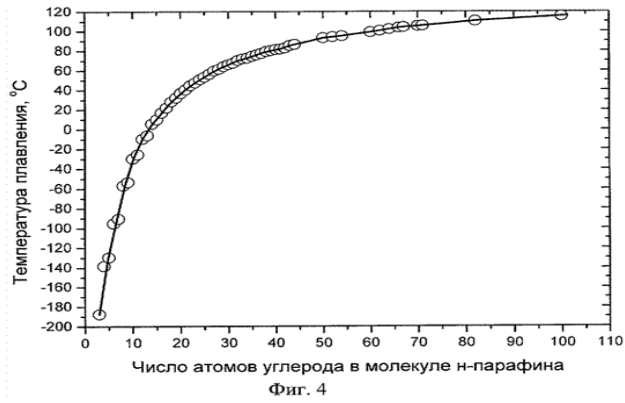


Рисунок 2.7 – Зависимость температур плавления чистых (без примесей) n-парафинов от числа атомов углерода в молекуле

На рисунке 2.8 представлен результат определения молекулярно-массового распределения n-парафинов в составе масла.

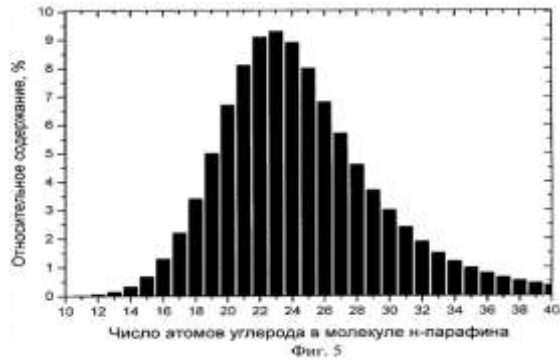


Рисунок 2.8 – Результат определения молекулярно-массового распределения n-парафинов в составе масла

На рисунке 2.9 показана температурная зависимость доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР смеси 30 % $C_{24}H_{50}$ + 70 % $C_{10}H_{22}$. Сплошная кривая – результат аппроксимации экспериментальных точек.

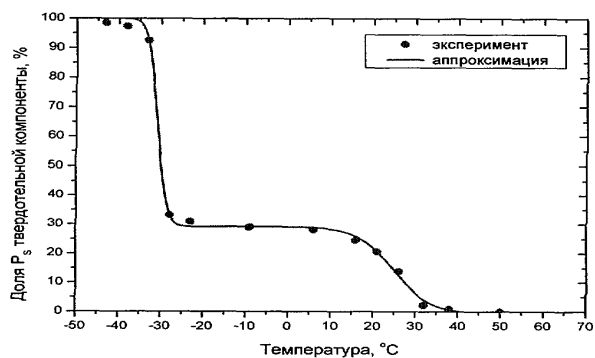


Рисунок 2.9 – температурная зависимость доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР смеси 30 % $C_{24}H_{50}$ + 70 % $C_{10}H_{22}$

В таблице 2.1 представлены значения параметров, полученных в результате аппроксимации температурных зависимостей доли P_s твердотельной компоненты ^1H в сигнале ЯМР для масла и твердых парафинов.

Таблица 2.1 – Параметры как результат аппроксимации доли P_s

Образец	$T_{\text{фп1}}, ^\circ\text{C}$	$w_{\text{фп1}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{фп1}}, \%$	$T_{\text{фп2}}, ^\circ\text{C}$	$w_{\text{фп2}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{фп2}}, \%$	$T_{\text{фп3}}, ^\circ\text{C}$	$w_{\text{фп3}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{фп3}}, \%$
Масло	29,1	29,6	17,2	-6,7	47,1	22,0	-58,5	40,5	59,5
Твер.парафины	49,0	12,3	77,7	-11,7	41,0	17,4	-	-	-

На рисунке 2.10 – температурная зависимость $-dP_s(T)/dT$ для смеси 30 % тетракозана ($\text{C}_{24}\text{H}_{50}$) и 70 % декана ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$).

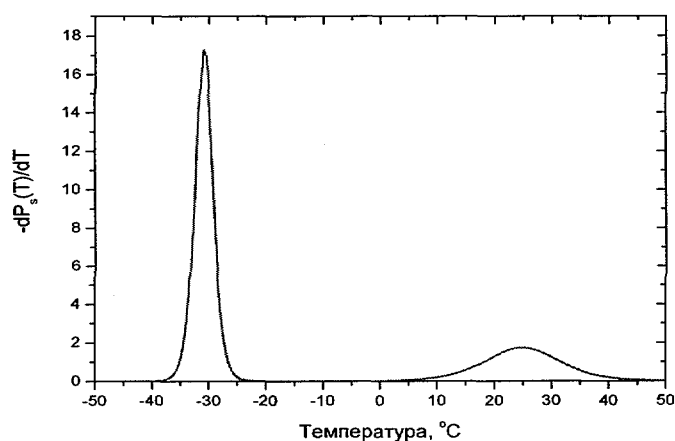


Рисунок 2.10 – Температурная зависимость $-dP_s(T)/dT$ в смеси 30 % ($\text{C}_{24}\text{H}_{50}$) + 70 % ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)

2.3 Применение ПМР-релаксометрии для исследований парафинов и углеводородов и нефтях и нефтепродуктах

Первое сообщение об измерениях времен спин-решеточной релаксации T_1 в нефтепродуктах – нефтяном эфире, лигроине, керосине, легком и тяжелом минеральных маслах сделано Бломбергенем, Парселлом и Паундом [2.8].

В СССР в 1963–1964 гг. по рекомендации академика РАН К. А. Валиева в Казанском государственном педагогическом институте группой преподавателей каф. Физики (зав. каф. М. М. Зарипов: Агишевым А. Ш., Зиннятовым М. З., Кашаевым С-Х. Г., Кучерявенко Н. С. и Самигуллиным Ф. М.) впервые в СССР был разработан и в журнале Приборы и техника эксперимента опубликована статья о спин-эхо спектрометр ЯМР (релаксометре) [2.9].

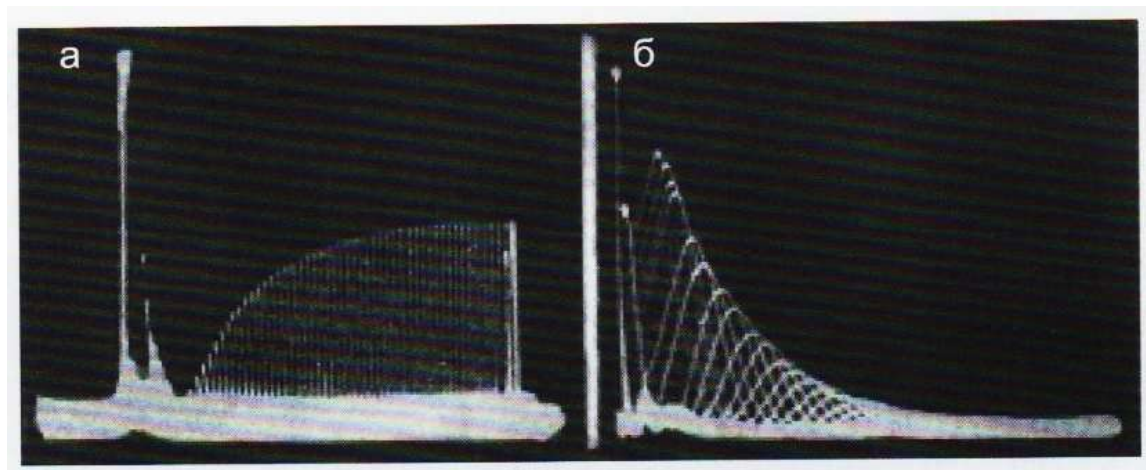


Рисунок 2.11 – Спин-эхо спектрограммы, полученные на первом разработанном в Казани в 1963 г. спин-эхо спектрометре [2.9]

В тех же годах была опубликована серия статей, посвященная протонной магнитной релаксации, частотам колебаний молекул и вязкости в ряду *n*-парафинов C_5 – C_{18} от точки плавления до $+120$ °С и их временам релаксации, [2.10–2.14], а также определению индивидуального углеводородного состава бензинов нефтей Ромашкинского, Бавлинского месторождений, Лигроина нефтей Бавлинского месторождения, за что авторы получили премию Химического общества им. Д. И. Менделеева.

В работах Кашаева С. Х. Г, Б. Ле и М. З. Зиннятова впервые установлена четкая корреляция между временами спин-решеточной релаксации T_1 и внутримолекулярными колебаниями, и в пределах ошибки эксперимента ± 1 % для жидких парафинов с числом атомов углерода C_5 – C_{18} получено уравнение:

$$\eta T_1/T = \text{const} \quad (2.29)$$

В работе установлено, что по данным комбинационного рассеяния света, в n-парафинах T_1 коррелирует с частотами деформационных «скелетных» колебаний молекул.

В работе авторов обнаружено, что для парафинов с C_2-C_6 существует две энергии активации E_A : высокотемпературная $E_{\text{Авт}} = 3,71-5,47$ ккал/моль выше -30°C и низкотемпературная $E_{\text{Ант}} = 3,14-3,75$ ккал/моль ниже -30°C . Установлено, что $E_{\text{Авт}}$ связана с деформационными колебаниями, а $E_{\text{Ант}}$ – с более высокочастотными крутильными (либрационными) колебаниями.

На результаты работы [2.10] была дана ссылка и приведены данные из этой работы в статье [2.15]. В таблице 2.2 приведены значения времен релаксации T_1 , полученные разными исследователями для n-алканов, с растворенным в нем свободным кислородом.

В работе рассмотрена петрофизическая интерпретация корреляций согласно «стандарту линии алканов» (“standard alkane line”) для чистых n-алканов без примесей и диффузионных ограничений в отсутствии внутренних градиентов и удаленным кислородом. Данный стандарт применяется западными нефтяниками для сравнения нефтей на качество и наличие растворенного кислорода. В работе [2.16] установлена корреляция между вязкостью и протонной магнитной релаксацией в нефтяных дисперсных системах, отражающую отклонение от «standard alkane line» при наличии ССЕ в нефти.

В бинарных смесях диамагнитных жидкостей при релаксации, обусловленной диполь-дипольным механизмом, в работе [2.12] продемонстрировано, что скорость спин-решеточной релаксации задается следующим уравнением:

$$(T_1)^{-1} = \eta(A + BN_v)/T, \quad (2.30)$$

где $A = \eta^{-1}\gamma^4 h^2 \sum r_{ij}^{-6} \tau_{BP}$ и $B = 3\pi^2 \gamma^4 h^2 / kT \sum r_{ij}^{-1}$ – молекулярные константы, не зависящие от температуры, η – динамическая вязкость (спуаз), N_v – объемная доля компонента смеси, содержащего протоны. Из уравнения (2.30) видно, что зависимость параметра $(\eta T_1)^{-1}$ от доли N_v компонента смеси линейна.

Таблица 2.2 – Времена релаксации n-алканов со свободным кислородом

Alkane	This work 2025	Tofts et al.	“Alkane line”	Kashaev et al.	Zega et al.	Lo
Relaxation	T_2	T_1	T_2	T_2	T_2	T_1
Field, B_0 (mHz)	2	60	2	...	32	2
Gas state	O ₂ free	O ₂ free	O ₂ free	O ₂ free	O ₂ free	O ₂ free
Temperature (°C)	22,6	22,0	22,5	22,0	25,0	30,0
n-C ₅ H ₁₂	13,44	–	9,46	14,00	14,30	–
n-C ₆ H ₁₄	9,16	–	8,33	8,90	10,00	9,78
n-C ₇ H ₁₆	6,78	–	6,22	6,80	7,05	–
n-C ₈ H ₁₈	4,99	1,92	4,50	4,90	5,01	4,97
n-C ₉ H ₂₀	3,68	1,75	3,40	3,90	3,78	–
n-C ₁₀ H ₂₂	2,86	1,53	2,65	3,00	2,95	2,88
n-C ₁₁ H ₂₄	2,23	1,33	2,12	2,30	2,27	–
n-C ₁₂ H ₂₆	1,78	1,16	1,66	1,90	1,82	1,80
n-C ₁₃ H ₂₈	1,44	1,00	1,35	1,50	1,48	–
n-C ₁₄ H ₃₀	1,19	0,87	1,00	1,20	1,29	1,29
n-C ₁₅ H ₃₂	0,98	0,75	0,87	1,00	1,04	–
n-C ₁₆ H ₃₄	0,83	0,67	0,72	0,80	0,86	0,93
n-C ₁₇ H ₃₆	0,71	–	–	–	–	–

Однако на практике образование комплексов и ассоциатов в форме структурированных коллоидных систем (ССЕ) приводит к отклонению параметра $(\eta T_1)^{-1}$ от линейной зависимости [2.16, 2.18] при изменении концентрации бинарной смеси. Линейные зависимости были зафиксированы для растворов простых углеводородов – бензола, циклогексана и других – в CCl_4 . В

то же время, в других растворах бензола отмечено существенное отклонение $(\eta T_1)^{-1}$ от линейности, при этом экспериментальные данные демонстрируют качественное соответствие теории [2.17], которая предполагает влияние парной диффузии протонов на значения времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Кроме того, отклонение наблюдалось в спиртах и циклические алканах, исследованных методом комбинационного (рамановского) рассеяния света. В последующих работах Кашаева Р. С. [2.18–2.22] были исследованы гетерогенные НДС и рассмотрено влияние структурно-динамического упорядочения на параметры ПМРР.

На основании проведенного анализа была предложена модель структурно-динамических превращений в нефтяных дисперсных системах (НДС) при последовательных переходах в ряду: углеводороды (УВ) ↔ нефть ↔ мазут ↔ гудрон ↔ битум ↔ карбены ↔ карбоиды ↔ кокс. Методы структурно-группового анализа (в частности, ЯМР высокого разрешения) не предоставляют информации об этих процессах, поскольку для проведения анализа образцы подвергают растворению, что приводит к чрезмерному расширению линий спектра ЯМР высокого разрешения, из-за чего они теряются в шуме; кроме того, такой подход разрушает нативную структуру объекта исследования, лишая его естественных свойств.

Было установлено, что определяющим в этих превращениях является образование надмолекулярных структур с образованием ССЕ. Показано, что метод протонной магнитной релаксации (ПМР-релаксометрии) позволяет получать уникальную информацию о характеристиках движения молекул и их фрагментов: временах корреляции τ_c и обмена $\tau_{об}$, отношениях времен релаксации T_1/T_2 , энергиях активации E_A , межпротонных расстояниях r_{ij} . Установлено, что в нефтях и нефтяных остатках аномалии зависимостей физико-химических свойств нефтяных дисперсных систем (НДС) совпадают с аномалиями релаксационных параметров и обусловлены образованием асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Фазовые переходы, наблюдаемые в НДС, сопровождаются изменениями структуры

структурированных коллоидных систем (ССЕ), в частности размерами ядра и межпротонными расстояниями, и могут быть классифицированы как структурно-динамические фазовые переходы, занимающие промежуточное положение между фазовыми переходами первого и второго рода, поскольку не сопровождаются изменением фазового состояния вещества, но при этом связаны с выделением теплоты и структурными преобразованиями.

За рубежом с 1980–1990-х годов широкое применение нашли релаксометры ЯМР Minispec ps 120 (Bruker, ФРГ) и MQA 6005 (Oxford, Англия), активно используемые во многих отраслях промышленности.

С 1992 г. группой в составе Кашаева Р.С., Темникова А.Н., Идиятуллина З.Ш. в «КБ Резонансных комплексов» по техническим условиям ТУ 25-4823764.0031-90 были разработаны релаксометры 003–009БК/РС [2.23], которые получили наибольшее распространение среди нефтяников и исследователей (произведено более 50 экземпляров). Эти приборы предназначались для измерения времен релаксации T_1 , T_2 и анализа нефтяных и гетерогенных систем [2.24], определения обводненности и состава нефти и битума, эксплуатационных параметров дорожных битумов, вязкости нефти и топлива, дисперсности водонефтяных эмульсий, содержания сернистых соединений, степени загрязненности почв нефтью и нефтепродуктами, а также для применения в учебном процессе [2.24]. В 2007 г. той же группой разработан и запатентован портативный релаксометр ЯМР-NP1 (патент РФ № 67719), управляемый с помощью ноутбука, который был удостоен золотой медали на Международном салоне инноваций и инвестиций (Москва, 2007 г.) и Национального сертификата качества. Портативный релаксометр может питаться как от аккумулятора +12 В, так и от сети переменного тока и позволяет проводить измерения непосредственно на нефтепромысле по всей технологической цепочке — от добычи и подготовки до стабилизации и очистки нефти — либо для анализа чистоты поверхностных вод и почв в окружающей среде.

2.4 Зарубежные анализаторы парафина на методе ЯМР-релаксометрии

Аппаратура ЯМР-релаксометрии, отградуированная по стандартным образцам, обеспечивает более простое определение твердого парафина (воска) в не содержащих нефть и нефтепродукты образцах [2.25, 2.26]. Настольный ЯМР-релаксометр фирмы Oxford Instruments [2.25] предоставляет метод определения парафина (воска) в жидкостях, в которых твердые парафины не растворяются и не образуют ассоциаты с растворителем. Для измерений требуется минимальная подготовка проб, что соответствует условиям рутинного регламентного анализа в лабораториях или на производстве. Процедура измерения основана на предварительной калибровке по шести стандартным образцам нефтяного дистиллята с введенными в дистиллят известными содержаниями твердого парафина (воска). Калибровать можно и по большему числу образцов с содержанием парафина, распределенным по измеряемому диапазону. ЯМР является сравнительным методом, поэтому он не точнее, чем эталонный образец, с которым производится сравнение результатов измерений. Но метод надежнее и имеет большую повторяемость по сравнению с «мокрыми» аналитическими методами, и поэтому погрешности измерения снижаются с увеличением числа калибровочных проб и с накоплением сигнала. Сам процесс измерения достаточно длительный и включает: нагрев пробы выше T_3 нефти или нефтепродукта, перемешивание с небольшим количеством растворителя, выдержку при температуре $+28\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут до проведения эксперимента. Непосредственно само измерение длится 4 сек, а весь процесс измерения – 30 минут. Результаты калибровки с коэффициентом корреляции $R^2 = 1,0$ и стандартным отклонением $S = 0,35\%$ для релаксометра MQC 23 с магнитным полем $B = 0,55\text{ Тл}$ (23 МГц), диаметром пробирки 10 мм – на рисунке 2.12.

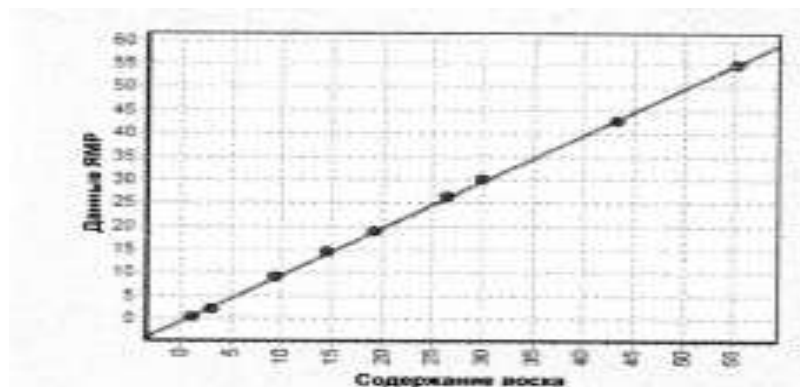


Рисунок 2.12 Градуировочный график измерения концентрации твердого воска в дистилляте на релаксометре ПМР MQC 23

Метод ПМР-релаксометрии с использованием BRUKER Minispecs 120 также применяется для определения содержания остатков масляных (нефтяных) фракций в парафинах [2.26]. В работе отмечается, что обычные методы определения нефти в воске – трудоёмкая и затратная (по человеческим ресурсам) процедура. Предложенный же метод позволяет после термостатирования выполнять измерения за 10 сек. Метод основан на том, что ЯМР- сигнал от твердой части парафина спадает до нуля за несколько десятков микросекунд, а от жидкой части длится значительно дольше если образец термостатирован при температуре значительно ниже температуры парафина. Процедура включает: термостатирование образца; прибор калибруется по меньшей мере по трем стандартным образцам, охарактеризованным каким-либо альтернативным методом; содержание масла(нефти) вводится в каждый образец и проводится калибровочная линия, на рисунке 2.13 с параметрами, зафиксированными в процессоре; измерение неизвестного образца.

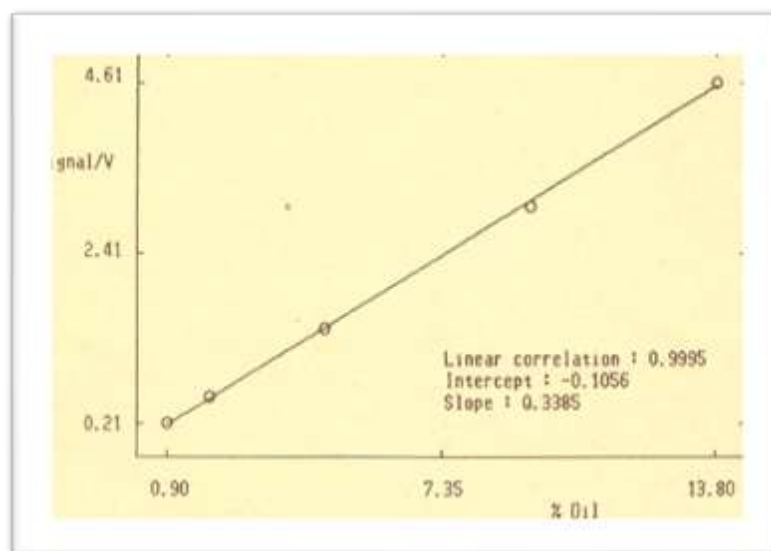


Рисунок 2.13 – Результаты измерений масляных (нефтяных) фракций в парафинах

Параметры измерения следующие: усиление 24, задержка – 2 с. Детектирование диодное. Длительность 200 мкс. В таблице 2.3 приведены результаты измерений и рассчитанных нами погрешностей δ (%).

Таблица 2.3 – Результаты измерений и погрешностей

% масла (заданный)	% масла (измеренный ЯМР)	Относительная погрешность, %
0,9	0,93	3,3
1,9	1,95	2,6
4,6	4,59	0,1
9,4	9,21	2,06
13,8	13,93	0,94

Видим, что относительная погрешность составляет $\delta = 0,1 \div 3,3$ %

Выводы по результатам глав 1 и 2

В результате проведенного анализа исследований по тематике диссертации сделан вывод о том, что имеющиеся сведения о влиянии парафиновых углеводородов на физико-химические свойства (ФХС) нефтей и нефтепродуктов

остаются недостаточными и зачастую носят противоречивый характер, поскольку большинство физических методов анализа носят разрушающий характер. При изучении их строения плодотворным является использование модели сложных структурных единиц (СЕ). Структурно-групповой анализ, основанный на ЯМР высокого разрешения, может и должен быть дополнен методом структурно-динамического анализа (СДА) надмолекулярных структур с применением ЯМР-релаксометрии, которая предоставляет ценную информацию о структуре и динамике данных систем.

Разработка способа и экспресс-методик для оперативного контроля содержания парафинов в нефтях и топливах является актуальной задачей. Эти методики должны отвечать требованиям экспрессности, чтобы обеспечить повышение оперативности анализа и его представительности в технологических процессах добычи, подготовки, транспортировки и переработки углеводородного сырья.

Во многих из указанных работ продемонстрированы широкие возможности оптической спектроскопии и фотометрии, на что мы обратим особое внимание, задействовав новые возможности фотометрии с использованием лазерных и светодиодных источников света для идентификации структурно-динамических особенностей поведения высокопарафинистых нефтей в зависимости от внешних условий.

По результатам анализа методического и приборного оснащения лабораторий можно заключить, что приборные (не ЯМР) способы определения парафинов отличаются высокой трудоемкостью, требуют предварительной подготовки пробы и использования разнообразного вспомогательного оборудования, а также занимают значительное время. Это не позволяет применять их для оперативного контроля содержания парафина в потоке при добыче, перекачке нефти в зону ее подготовки и стабилизации, очистки и дальнейшей транспортировке на нефтеперерабатывающие заводы.

3 РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭВОЛЮЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ ПРОТОНОВ ПАРАФИНОВ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ИХ ОБЛУЧЕНИИ ЛАЗЕРОМ В ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН ВИДИМОГО И БЛИЖНЕГО ИК-СПЕКТРА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ МОДЕЛИ

Результаты главы 3 опубликованы в работах автора [A1, A7; A8]

3.1 Эффект действия лазерного излучения на органические вещества

Данный эффект известен. Так, действие лазера с длиной волны $\lambda = 405$ нм на смесь молекул эфира, алкена и гетероарена формирует молекулу производной аминокислоты [10], представленную на рисунке 3.1. Ученые Гёттинггенского университета под руководством профессора Timothy Zwiер манипулируя длиной световой волны добились изменения пространственных форм пептидных групп воздействуя на связи молекулы.

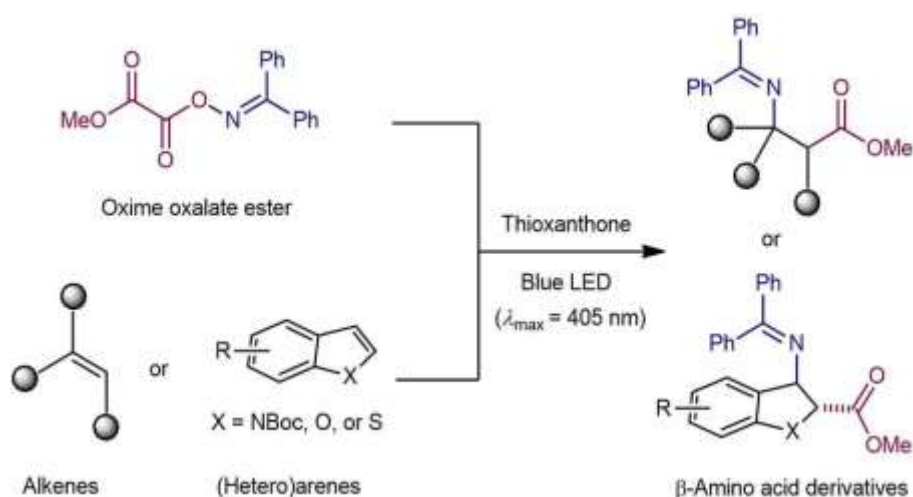


Рисунок 3.1 – Действие облучением лазера с длиной волны $\lambda = 405$ нм на смесь молекул эфира, алкена и гетероарена, в результате которого формируется молекула производной аминокислоты [10]

В предпринте [9] сообщается, что чувствительные к облучению органические молекулы, содержащие атомы металлов (Fe), могут формировать инверсную намагниченность, меняя ориентации спинов ядер металлов, что может быть использовано в квантовых компьютерах для передачи и хранения информации (рисунок 3.2).

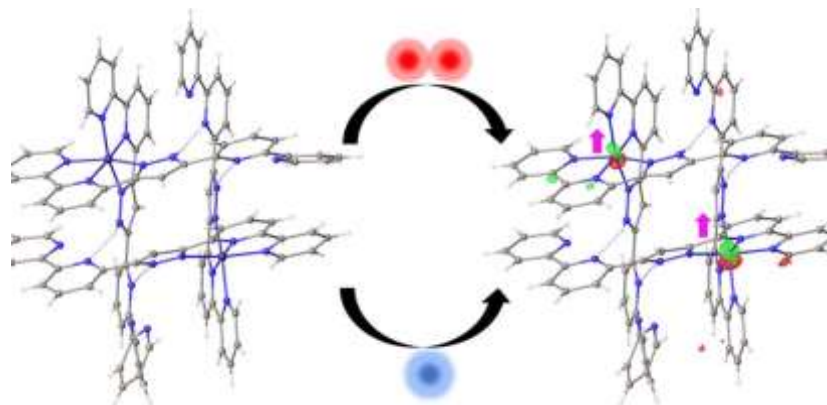


Рисунок 3.2 – Чувствительные к облучению органические молекулы, содержащие атомы металлов меняют их ориентацию

Воздействуя на молекулу, электромагнитное излучение может передать ей часть своей энергии: большую в ультрафиолетовой и меньшую в инфракрасной области спектра, при этом молекула вещества может находиться только в строго определенном энергетическом состоянии, т.е. на определенных энергетических уровнях. Поглощение молекулой энергии означает, что поглощаются только те кванты излучения, которые меняют энергетические состояния. Поглощенная энергия может расходоваться на изменение колебательных энергий атомов и компонентов молекул, а также на вращательные энергии молекулы в целом или ее отдельных фрагментов. Для большинства жидких и твердых агрегатных состояний вещества вращательные энергетические уровни не проявляются в виде дискретного спектра, и спектры в основном отражают колебательное энергетическое состояние молекул.

В основном существует два вида колебательных движений молекул: валентные и деформационные. При валентных колебаниях атомы находятся на оси валентной связи, а расстояния между ними периодически изменяются. Под

деформационными колебаниями понимают все колебания невалентного типа, когда атомы отходят от оси валентной связи. Такая энергия деформационных связей значительно меньше валентных, и они наблюдаются после поглощения больших длин волн (или при меньших энергиях квантов облучения $h\nu = hc/\lambda$). Деформационные и валентные колебания создают основные полосы поглощения спектра с наибольшей интенсивностью. Однако, в спектрах наблюдаются также полосы с частотой, кратной основной (обертонные частоты), а также с частотой из суммы или разности двух или более основных частот (составные частоты). И те и другие имеют в спектре интенсивности линий, меньшие основных, характеристических, характерных для определенных групп или связей в разных молекулах.

В условиях действия постоянного магнитного B_0 и переменного B_1 электромагнитных полей, кроме Зеемановского расщепления уровней, имеет место взаимодействие ядерных спинов с окружающими ионами и магнитными полями. На магнитный момент ядра помимо B_0 одновременно действует локальное поле $B_{\text{лок}}$, создаваемое диполь-дипольными взаимодействиями ядер и окружения. В результате прецессия спинов происходит в суммарном поле $B_{\text{эфф}} = B_0 \pm B_{\text{лок}}$. Иными словами, в такой системе с большим числом ядер будет существовать множество значений $B_{\text{эфф}}$ и соответственно множество Зеемановских уровней с уровнями на частотах $\nu_i = \omega_i/2\pi$, отличающихся от резонансной частоты $\nu_0 = \gamma B_0/2\pi$, на $\Delta\nu_i = \pm\gamma|B_{\text{лок}}|/2\pi$. Это дает набор энергетических уровней E_i с интервалами между ними $\Delta E_i = h\Delta\nu_i$ [3.1].

Из-за неопределенностей во временах жизни Δt_i в одном положении (временах корреляции τ_c), для ΔE_i и частот переходов $\Delta\nu_i$, в соответствии с известными квантово-механическими принципами неопределенности, должны соблюдаться соотношения: $\Delta E_i \Delta t_i \geq h/2\pi$ и $\Delta\nu_i \Delta t_i \geq 1/2\pi$. Увеличение ΔE и $\Delta\nu$ приводят к уширению резонансной линии.

На рисунке 3.3 [3.1] приведена макроскопическая система «решетки», энергетическое состояние которой можно представить в виде множества тесно

расположенных уровней R_s с Больцмановским распределением, связанным тем, что каждый электрон имеет свое магнитное квантовое число m , и при наличии внешнего магнитного поля H электрон, движущийся по орбите, будет взаимодействовать с полем и тем самым будет влиять на энергетические уровни. То есть в результирующей Гамильтониана W добавляется член $W_{\text{доп}}$ пропорциональный $|LH|$ энергии взаимодействия электрона с полем, а каждый энергетический уровень разбивается во внешнем поле H на ряд близко расположенных подуровней в соответствии с разными значениями квантовых чисел l и m . Влияние квантового числа проекций l проявляется в том, что чисел m может быть $2l+1$.

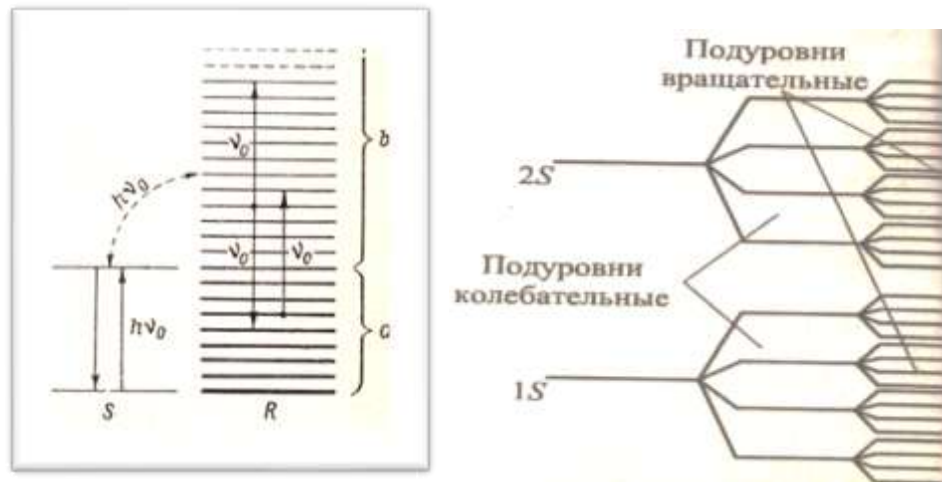


Рисунок 3.3 – Макроскопическая система «решетки» [3.1]

На рисунке 3.4 изображено представление распределения уровней. В решетке находится спин-система S , которая в простейшем случае может быть представлена двумя уровнями с $\Delta E = h\nu_0$. Между спин-системой и решеткой происходят взаимодействия с обменом энергией на частоте ν_0 , причем каждый переход в системе S , происходит в результате перехода в системе уровней R . Из рис.3.2 и 3.3. видно, что $\Delta E_{\text{вр}}$ минимальны.

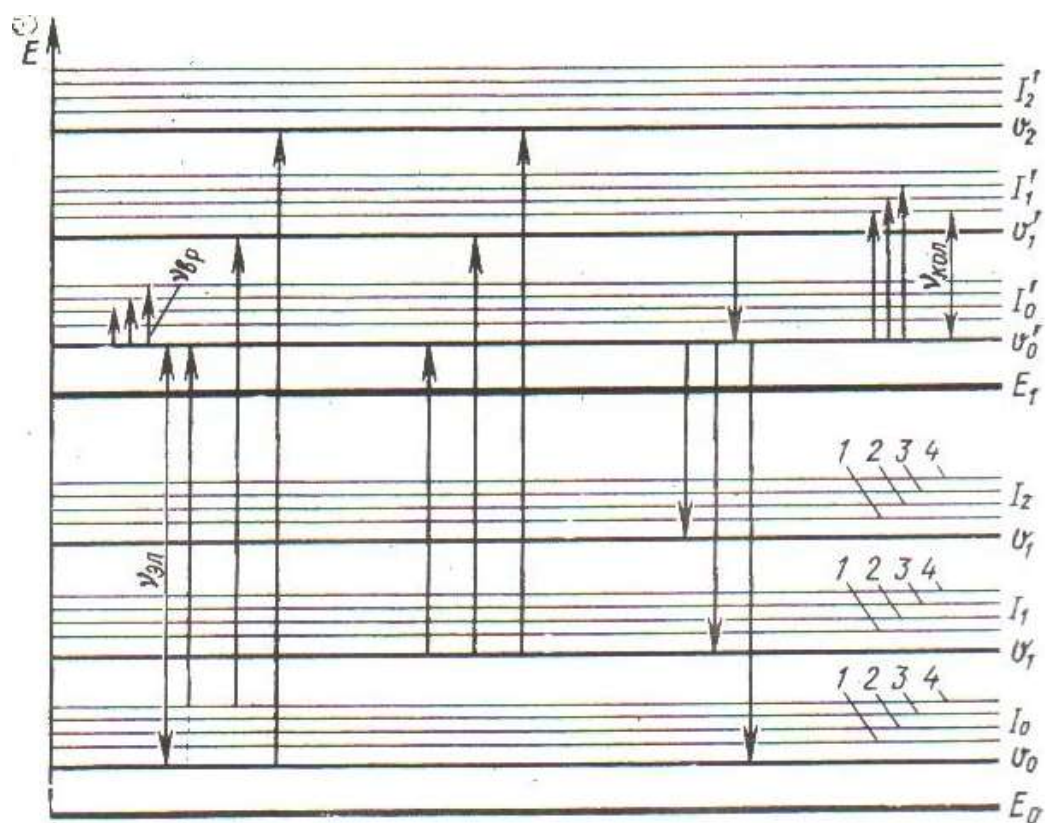


Рисунок 3.4 – Система уровней «решетки». Слева направо обозначены частоты переходов: вращательных молекулярных движений $\nu_{вр}$, электронных $\nu_{эл}$ и колебательных $\nu_{кол}$.

Для органических молекул ситуация усложняется. На рисунке 3.5 изображена плотность колебательных состояний $\rho_{кол}$ от энергии возбуждения в области спектра $3 \cdot 10^3 - 10^7$ нм для характеристических групп: CH_3 , OH , H , COOH , CO [3.2].

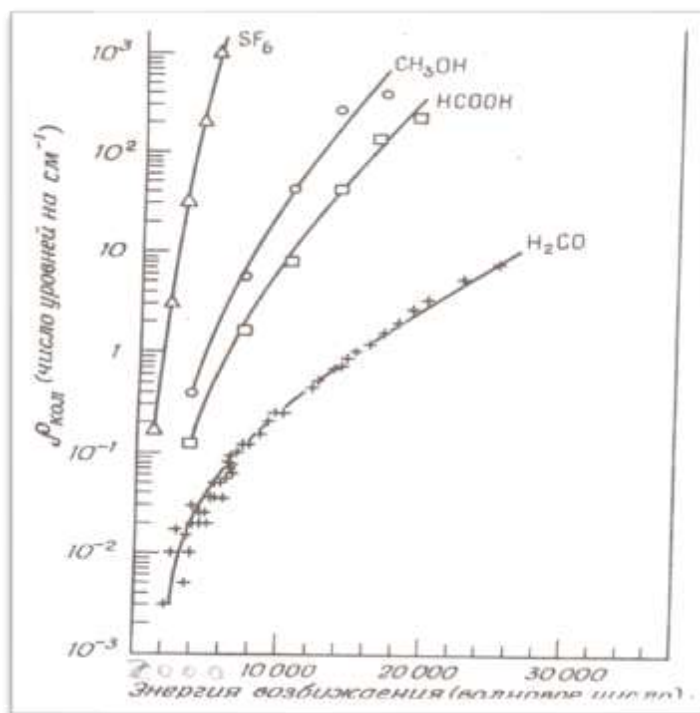


Рисунок 3.5 – Плотность колебательных состояний $\rho_{\text{кол}}$ от энергии возбуждения для характеристических групп: CH_3 , OH , H , COOH , CO [3.3]

Величина (см^{-1}) характеризует число длин волн, укладывающихся в см и соответственно $1 \text{ см}^{-1} = 11,96 \text{ Дж/моль}$. Эта единица обычно используется в ИК-спектроскопии. Из рисунка 3.4. видно, что для CH_3OH и HCOOH (групп в линейных углеводородах, к которым относят парафины и их аналоги – жирные кислоты), число энергетических уровней достигает $N = 10^{-1}-10^3$ на см^{-1} . И чем выше энергия возбуждения, тем выше плотность энергетических уровней.

В целом для молекул, в том числе и таких длинноцепных, как n -алканы полная энергия $E^{\text{мол}}$ может быть представлена как сумма энергии отдельных видов движения: $E^{\text{эл}}$ – электронной оболочки, $E^{\text{кол}}$ – колебаний молекулы, $E^{\text{вр}}$ – вращения молекулы и $E^{\text{пост}}$ – поступательного движения.

$$E^{\text{мол}} = E^{\text{эл}} + E^{\text{кол}} + E^{\text{вр}} + E^{\text{пост}} \quad (3.1)$$

Первые три вида энергии квантуются. При поглощении излучения энергия меняется при переходе с энергетического уровня i на более высокий j -й:

$$\Delta E_{ij} = E_i - E_j = h\nu = hc/\lambda \sim 1,2 \cdot 10^5 / \lambda \quad (3.2)$$

где ΔE_{ij} выражено в кДж/моль, длина волны λ - в нм = 10^{-9} м, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка.

Набор энергетических состояний и возможных переходов у молекул существенно богаче, чем у атомов. Энергия взаимодействия электронов с ядрами (энергия электронных переходов, составляющая 125–1250 кДж/моль) в 10–20 раз превышает энергию колебательных движений внутри молекулы и в 1000 раз превосходит энергию вращательных движений.

У каждого электронного уровня $W_{эл}$ существует набор более тесно расположенных колебательных уровней $W_{кол}$, а каждому колебательному уровню, в свою очередь, соответствует совокупность еще более густо расположенных вращательных уровней $W_{вр}$. Изменение $W_{эл}$ связано с поглощением или излучением кванта в ультрафиолетовой или видимой областях спектра, однако одновременно с электронным переходом могут изменяться и колебательные, и вращательные уровни. Вследствие этого одному электронному переходу соответствует не отдельная линия, а полоса близко расположенных спектральных линий.

Колебательные движения в молекулах отличаются наибольшим разнообразием, и каждый углеводород характеризуется специфическими полосами поглощения в спектре; энергия соответствующих переходов находится в интервале 0,6–50 кДж/моль. Энергия переходов, связанных с вращательным движением, значительно меньше и составляет 0,004–2,50 кДж/моль.

3.2 Метод оптической накачки уровней

В методе оптической накачки ориентация магнитных моментов вещества производится оптическим способом. Облучение атомов светом приводит к перекачиванию атомов через энергетические уровни на уровни метастабильного

состояния. Сущность метода поясняется на трехуровневой энергетической схеме на рисунке 3.6 [3.3].

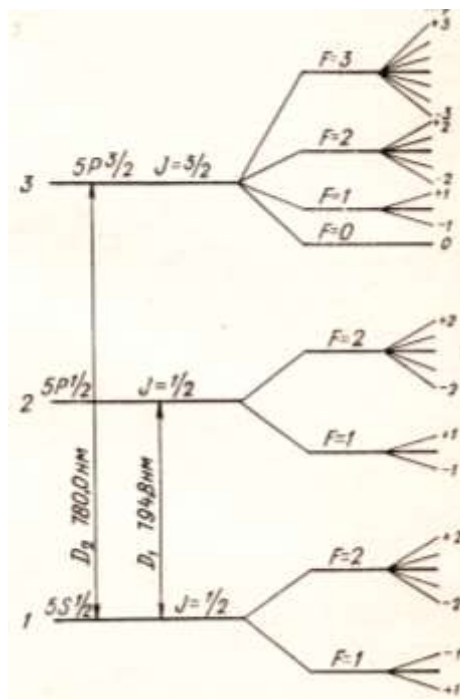


Рисунок 3.6 – Трехуровневая энергетическая схема поглощения света [3.3]

На схеме уровни 1 и 2 соответствуют основному состоянию атома, возникающие от Зеемановских взаимодействий. Они практически равнозаселены и не поглощают на частоте $\nu_{12} = \gamma V_0$. При воздействии света с энергией $h\nu_{13}$ атомы переходят в возбужденное метастабильное состояние 3, и оттуда, излучив квант $h\nu_{31}$ или $h\nu_{32}$ переходят в основное состояние 1 или 2. Продолжительность пребывания атома в метастабильном состоянии порядка 10^{-3} с [3.4]. В результате релаксационных переходов с уровня 3 на уровень 2, большая часть атомов окажется в состоянии 2. При приложении радиочастотного магнитного поля с угловой частотой $\omega_1 = \gamma V_1$, индуцируются переходы $2 \rightarrow 1$, что может быть обнаружено методом ЯМР, а также по изменению падающего резонансного света.

Поглощение излучения приводит к возбуждению соответствующих молекулярных колебаний. Положение верхнего, третьего уровня в системе энергетических уровней определяется величиной кванта возбуждения; так, при облучении в области ближнего ИК на длине волны $\lambda = 1825$ нм энергия кванта

составит $E = h\nu_{13} = \frac{hc}{\lambda_{1825}} = 64,86 \text{ кДж/моль} = 15,5 \text{ ккал/моль}$, чего достаточно для преодоления большинства активационных энергетических барьеров колебательных и вращательных движений в углеводородных системах.

Важным является и то, что возникает возможность реализации колебательных и вращательных движений атомов друг относительно друга, что существенно увеличивает число уровней и количество допустимых переходов между ними. Энергетические расстояния $h\nu$ между колебательными уровнями соответствуют длинам волн $\lambda \approx 1\text{--}100 \text{ мкм}$, что находится вблизи диапазона длин волн и квантов видимого излучения.

Частота, соответствующая спектральной линии сложного электронного перехода, получается, как алгебраическая сумма частот:

$$h\nu_{\Sigma} = h(\nu_e \pm \nu_{\text{кол}} \pm \nu_{\text{вр}}) \quad (3.3)$$

Молекулярные спектры веществ, близких по свойствам к твердым телам (например, твердотельных парафинов), обладают еще большим количеством особенностей, поскольку при сближении их атомов до квазикристаллического состояния отдельные энергетические уровни расщепляются в зоны разрешенных значений энергии; кроме того, атомы твердого тела, обладая множеством степеней свободы, характеризуются широким спектром колебательных движений с соответствующими переходами электронов, происходящими в актах поглощения и испускания квантов.

Гамильтониан атомной системы имеет вид [3.5]:

$$W = W_n = -2\pi^2 m_0 Z^2 q^4 / h^2 n^2 = -R_0 hc Z^2 / n^2, \quad (3.4)$$

где $R_0 = 2\pi^2 m_0 q^4 / ch^3$ – постоянная Ридберга, $t = l + 1 + K$, $n > (l + 1)$ целое число. При наличии магнитного поля появляется дополнительная энергия:

$$W_{\text{доп}} = -(\mu_j B) = -|\mu_j||B|\cos\theta = -\mu_{jH}|B|, \quad (3.5)$$

где θ – угол между векторами μ_j и B . Но так как

$$\mu_{jH} = \mu_{jB} = -2\pi g\mu_0 J_H = -g\mu_0 m_j, \quad (3.6)$$

где m_j полное магнитное квантовое число, энергия взаимодействия $W = g\mu_0 m_j |B|$ может принимать, как и квантовое число μ_j , $2j+1$ дискретных значений, изменяющихся с ростом магнитного поля B . То есть вырождение снимается.

Установлено, что отличительной чертой сложных молекулярных и многокомпонентных химических систем является непрерывное распределение Бернулли поглощения по длинам волн [3.6], в частности, экспоненциальное распределение интенсивностей поглощения в области спектра (300–800 нм).

$$K = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} Q \exp(-p\lambda) d\lambda + T(\lambda) \quad (3.7)$$

где K – удельный или молярный коэффициент поглощения, λ_1, λ_2 – границы спектра, Q – фактор интенсивности, p – вероятность светопоглощения, $T(\lambda)$ – вклад в поглощение за счет эффектов отклонения от экспоненциального распределения, например вклад от тонкой структуры. В таблице 3.1 приведены результаты расчета этих параметров для электронных спектров в диапазоне 300–800 нм ряда типичных нефтей, нефтепродуктов.

Таблица 3.1 – Результаты расчетов параметров идентификации

Многокомпонентные системы	Параметры идентификации		
	LnQ	P·10 ⁻³	T(λ)
Ромашкинская нефть	4,06	10,1	19,11
Кушкульская нефть	4,21	9,86	20,12
Вятская нефть	4,20	8,27	17,81
Западно-сибирская нефть	9,55	8,73	10,0
Игровская нефть	1,90	6,26	22,81
Смола пиролиза	5,45	21,77	16,31
Асфальтены гудрона	6,9	9,5	6,0
Полиантрацен	1,0	6,7	3,6

3.3 Взаимодействие квантов света и вещества

При рассмотрении взаимодействий, сопровождаемых поглощением и излучением квантов, вводятся понятия вероятностей индуцированных и спонтанных переходов частиц с одного энергетического уровня на другой в единицу времени, которые тесно связаны с коэффициентами Эйнштейна.

Рассмотрим индуцированные (вынужденные) переходы двухуровневой системы. Будем считать их уровнями энергии электронов, а не атомов. На верхнем уровне $W_i - n_i$ электронов, а на нижнем $W_j - n_j$.

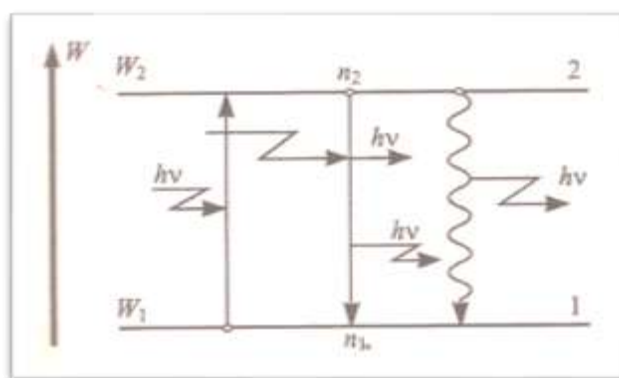


Рисунок 3.7 – Двухуровневая энергетическая структура

Необходимое для стационарности процесса условие равенства числа излученных и поглощенных квантов в единицу времени и объеме иметь вид:

$$b(\nu)i_{12}n_1 = b(\nu)i_{21}n_2 + p_{21}n_2 \quad (3.8)$$

где $b(\nu)$ – спектральная плотность энергии тела вблизи абсолютного нуля, т.е. количество энергии в единичном объеме и диапазоне частот $\Delta\nu = 1$ при равновесном излучении абсолютно черного тела ($\text{Дж}\cdot\text{с}\cdot\text{м}^{-3}$). Член слева показывает число поглощенных квантов, справа – излученных из-за переходов электронов вниз. Из (3.8) следует:

$$b(\nu) = p_{21}/[i_{12}n_1/n_2 - i_{12}] \quad (3.9)$$

Найдем величину n_1/n_2 . По закону Больцмана $n_1 = n_0 \exp(-W_1/kT)$, где n_0 – концентрация частиц с энергией равной 0. Точно так же число частиц с энергией W_2 будет $n_2 = n_0 \exp(-W_2/kT)$, так что

$$n_1/n_2 = \exp[(W_2 - W_1)/kT] = \exp(h\nu/kT) \quad (3.10)$$

Тогда получим формулу:

$$b(\nu) = p_{21}/[i_{12} \exp(h\nu/kT) - i_{21}] \quad (3.11)$$

где p_{21} – вероятность спонтанного перехода с уровня 2 на уровень 1.

$$b(\nu) = 8\nu^3 \pi n^3 h\nu/c^3 [\exp(h\nu/kT) - 1] \quad (3.12)$$

где n – коэффициент преломления среды, c/n – скорость света в среде. Сравнивая выражение (3.12) с известным законом излучения Планка с постоянной $h=6,62\cdot 10^{-34}$ Дж·с, видим, что (3.11) и (3.12) совпадают при выполнении условия:

$$i_{12} = i_{21} p_{21} = 8\nu^3 \pi n^3 h i_{21}/c^3 \quad (3.13)$$

причем оказывается, что выполняется соотношение $p_{21} = 8\nu^3 \pi n^3 h/c^3$,

согласно которому с ростом частоты (уменьшением длины волны) вероятность спонтанных квантовых переходов резко снижается, то есть время жизни в возбужденном состоянии увеличивается, что, как будет показано далее, приводит к возрастанию времен спин-спиновой релаксации T_{2B} .

Излученная в единице объема мощность, определяемая количеством появившихся в единицу времени квантов и равная изменению энергии будет:

$$P_{\text{изл}} = h\nu_{ij}(I_{ij}n_i - I_{ji}n_j) = h\nu_{ij}I_{ij}\Delta n \quad (3.14)$$

где I_{ij} – вероятность перехода в единицу времени одного электрона из числа n_i под влиянием квантов $h\nu_{ij}$ с уровня W_i на уровень W_j .

Индукцированные переходы в оптическом диапазоне обусловлены взаимодействием электрического дипольного момента атома с высокочастотным электрическим полем падающих квантов.

Если рассматривать процесс перехода электрона с j -го уровня на i -й как статистический релаксационный процесс с временем релаксации τ , то среднюю длительность такого релаксационного процесса можно считать равной $\tau_{\Pi} = 2\sqrt{3}\tau \approx 3,4\tau$. В парамагнетиках время безизлучательного перехода определяется временем спин-решеточной релаксации [3.5].

Эти релаксационные процессы вызывают генерацию колебаний кристаллической решетки, энергия которых всегда квантована, причем кванты этой энергии $h\nu_{\text{кв}}$ называются фононами. Таким образом, при спин-решеточной релаксации вместо фотонов излучаются фононы, причем такие акты излучения носят многофононный характер, то есть сопровождаются испусканием сразу нескольких фононов. Фононы, в свою очередь, способны вызывать квантовые переходы, и с их помощью возможно создание усиления или генерирования ультразвука [3.7]. Первые образцы таких акустических мазеров были построены в 1961 году, и это направление оформилось в самостоятельную область – квантовую акустику.

Полная комплексная поглощенная мощность P_{Π} вычисляется из соотношения $P_{\Pi} = I_i^* U_1 / 2$ – частный вариант комплексного вектора Умова-Пойнтинга $E \times H$. Переход электрона в атоме на более высокий энергетический уровень под действием кванта света представляет собой процесс, вероятность которого зависит как от резонансной частоты данного квантового перехода, так и от ориентации внешнего электромагнитного поля. В атоме под влиянием электрического поля E электрон и положительно заряженная часть атома расходятся на расстояние r , при этом формируется дипольный момент $d = er$, а среда с разностной концентрацией атомов на соседних энергетических уровнях Δn приобретает поляризацию [3.5]

$$P_a = \Delta n d = (\Delta n) e r \quad (3.15)$$

Эти эффекты возбуждения парафинов в сольватных оболочках ССЕ дают возможность выявлять парафины и определять их концентрации.

Таким образом, поскольку метод ПМР-релаксометрии чувствителен к динамике молекул, это обосновывает возможность разработки оперативного контроля твердых парафинов, с использованием метода ПМР-релаксометрии путем провоцирования колебательных движений протонов и возбуждая переходы электронов на более высокие энергетические уровни воздействием излучением лазером.

Из вышесказанного вытекает, что проблема исследования таких молекул, как насыщенные углеводороды – парафины, одним методом ПМР не решается, и требуется его сочетание с методом абсорбционной молекулярной фотометрии с применением лазера).

По этому поводу в 2025 г. появилась работа [3.8], в которой предложено в методе оптической фотометрии использовать лазер как источник излучения для лучшей визуализации молекул. Лазерное облучение использует взаимодействие между анизотропной способностью к поляризации молекул (линейных цепочек парафинов) с поляризацией электромагнитным полем лазерного луча. Это

изменяет динамику молекул через увеличение времен релаксации через укорочение времен корреляции внутримолекулярного и трансляционного движений τ_{Ri} и τ_{Di} , предэкспоненциальные вибрационные частотные показатели $\tau_{0i} = \nu_{0i}^{-1}$, динамику межпротонных расстояний R_{ij} , т.к.

$$(T_{1,2i})^{-1} = 3\gamma^4 h^2 \tau_{Ri} / 8\pi^2 R_{ij}^6 + \gamma^4 h^2 N_I \tau_{Di} (1 + 2a_0 / 5D_i \tau_{Di}) / 4\pi a_0^3, \quad (3.16)$$

где τ_{Ri} и τ_{Di} – времена корреляции вращательного (причем не только концевых групп, но и фрагментов молекул в целом) и трансляционного движений, N_I – число протонов в единице объема, a_0 – диаметр молекулы, D_i – коэффициент самодиффузии, R_{ij} – средние межпротонные расстояния. Возбуждение лазером ведет к увеличению частоты колебательных и внутримолекулярных вращательных движений, (т.е. к уменьшению τ_R и τ_D), а также к увеличению R_{ij} из-за роста амплитуды колебаний. И то и другое ведет по уравнению (3.16) к ΔT_{2i} приросту (инкременту) времен релаксации до более высоких значений T_{2i} , а это позволяет по временам релаксации идентифицировать протоны парафинов.

Для классификации нефтей по их свойствам в качестве критерия обычно применяют динамическую вязкость $\eta = \nu\rho$ [3.9]. Для выявления структурных превращений, а следовательно, и фазовых переходов застывания используются температурные зависимости вязкости, описываемые уравнением [3.10]:

$$\eta = B \exp(E_\eta / RT) \quad (3.17)$$

где B – предэкспоненциальный множитель, E_η – энергия активации вязкости η , R – газовая постоянная. Структурные превращения обнаруживаются по изменению энергии активации E_η динамической вязкости или по множителю B – доле вклада ассоциатов из парафинов в вязкость по формуле [3.11]:

$$B = N_A h / V \quad (3.18)$$

где N_A – число Авогадро, $V = MM/\rho$ – мольный объем, ρ и MM – плотность и молекулярная масса жидкости. При выводе уравнения в рамках теории абсолютных скоростей реакции [3.11] за наименьшую единицу течения (структурную единицу), участвующую в процессах массопереноса и передачи импульса, принимают отдельные молекулы. Однако, когда энергия межмолекулярного взаимодействия превышает энергию теплового движения kT при формировании структурно-упорядоченных комплексов (ССЭ), за такую наименьшую структурную единицу следует считать ССЭ.

Энергию активации в уравнении (3.18) правильнее обозначать как свободную энергию вязкости Гиббса, поскольку ее резкое изменение при понижении температуры в большей степени обусловлено энтропийным фактором, чем энергетическим: при образовании ССЭ молекулы упорядочиваются, что приводит к скачкообразному уменьшению энтропии.

3.4 Корреляции между ПМР-параметрами, характеристиками парафинов и частотами колебаний молекул

Одним из доказательств корреляций фотометрии с ПМР-релаксометрией приведем результаты исследований парафинов методом комбинационного (Раман) рассеяния света (КРС). Электрическое поле света с частотой ν_0 и напряженностью $E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ индуцирует переменный дипольный момент

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.19)$$

молекулы, которая колеблется с частотой падающего света, а изменения дипольного момента с поляризуемостью α в свою очередь приводит к испусканию молекулой излучения во всех направлениях. Если молекула колеблется с частотой ν_0 , то смещение ядер q можно выразить формулой:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.20)$$

где q_0 – амплитуда колебаний молекулы. При малых колебаниях разложив α в ряд Тейлора по координатам смещения ядер q вблизи положения равновесия ограничиваются первым членом и α_0 – поляризуемость в равновесии будет:

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial q)_0 \cdot q \quad (3.21)$$

Подставив уравнение (3.20) и уравнение (3.21) в уравнение (3.19) получим:

$$\begin{aligned} P &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + (\partial\alpha/\partial q)_0 \cdot q E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_1 t) = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + (\partial\alpha/\partial q)_0 \cdot q E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_1)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_1)t] \} \end{aligned} \quad (3.22)$$

В рамках квантовой теории поток фотонов $h\nu$ при столкновении с молекулой рассеивается и в случае упругого столкновения фотоны будут отклоняться, не меняя своей энергии (релеевское рассеяние). Если при столкновении фотона с молекулой произойдет обмен энергией, то молекула может либо приобрести, либо потерять часть своей энергии: её энергия изменится на величину ΔE , соответствующую разности энергий двух разрешённых её состояний, то есть ΔE равна изменению колебательной (или вращательной) энергии молекулы. Если молекула приобретает энергию, то после рассеяния фотон будет иметь энергию $h\nu - \Delta E$ и соответственно частоту $\nu - \Delta E/h$. Если молекула теряет энергию, то после рассеяния фотон обретёт энергию $h\nu + \Delta E$ и частоту $\nu + \Delta E/h$.

Излучение, рассеянное с частотой, меньшей, чем у падающего света, называют стоксовым, а с большей частотой — антистоксовым. При комнатной температуре населённость первого колебательного уровня невелика (при колебательной частоте 1000 см^{-1} на нём находится всего 0,7 % молекул). С

повышением температуры населённость возбуждённого колебательного уровня растёт, и интенсивность антистоксового рассеяния (соответствующих линий) соответственно увеличивается.

Таким образом, КРС отражает колебательный спектр вещества и содержит информацию о его химическом составе, фазовом состоянии и возбужденном состоянии молекул. Эти характеристики парафинов и нефтей легко определяются методом ПМР-релаксометрии по временам релаксации и другим 24 ПМР-параметрам.

В работе [3.12] получен важный результат корреляции времен спин-решеточной релаксации T_1 с динамической η вязкостью индивидуальных жидких n-парафинов с числом атомов C_5 - C_{17} по формуле:

$$1/T_1 = \beta\eta \quad \text{или} \quad 1/T_1 = 0,372\eta \quad (3.23)$$

где $\beta = 1/\eta T_1$ – параметр релаксации. Оказалось, что β практически постоянна для всего ряда парафинов и составляет $\beta = 0,372 \pm 0,08$ в широком диапазоне времен релаксации $T_1 = 0,55 \div 14,0$ сек. Таким образом уравнение (3.23) позволяет по $T_1(c)$ вычислять динамическую вязкость η (сП) парафинов.

3.5 Экспериментальные корреляции между физико-химическими свойствами n-парафинов и нефтепродуктов с частотами комбинационного рассеяния света и временами релаксации

В работах [2.10–2.14] экспериментально установлено, что между молекулярными спектрами КРС и основными физическими свойствами n-парафинов – точками плавления и кипения, энергиями активации релаксационных процессов (вязкости, протонной спин-решеточной релаксации) существует однозначная связь, выражаемая общей зависимостью:

$$X_I = K_k^2/v_J \quad (3.24)$$

где X_I – одно из физхим свойств (ФХС) углеводорода, v_J – частота конкретного нормального колебания молекулы, K_k – константа корреляции, которая в пределах точности эксперимента остается величиной постоянной при нормальных условиях для ФХС и характеристических нормальных колебаний представителей гомологического ряда органических соединений.

На рисунке 3.8 представлены зависимости логарифмов характеристик парафинов от числа атомов С в молекуле. Из графиков следует, что времена релаксации T_1 , вязкость η и частоты колебаний молекул в ряду n-парафинов находятся в связи между собой и числами атомов С n-парафинов по уравнениям:

$$T_{пл} = K_1^2/v_{Ж} \quad (3.25)$$

$$E_{\eta} = K_2^2/v_K \quad (3.26)$$

$$T_{кип} = K_3^2/v_K \quad (3.27)$$

где $T_{пл}$ – температура плавления индивидуального парафина из ряда n-алканов, $K_1 = 198–209 \text{ см}^{-1}$ – константа корреляции в см^{-1} ; $v_{Ж}$ – частота наиболее интенсивной линии в спектре КРС до 500 см^{-1} , $K_2 = 434–453 \text{ см}^{-1}$ – константа корреляции в см^{-1} , v_K частота линии спектра КРС кристаллического образца. Все величины в см^{-1} .

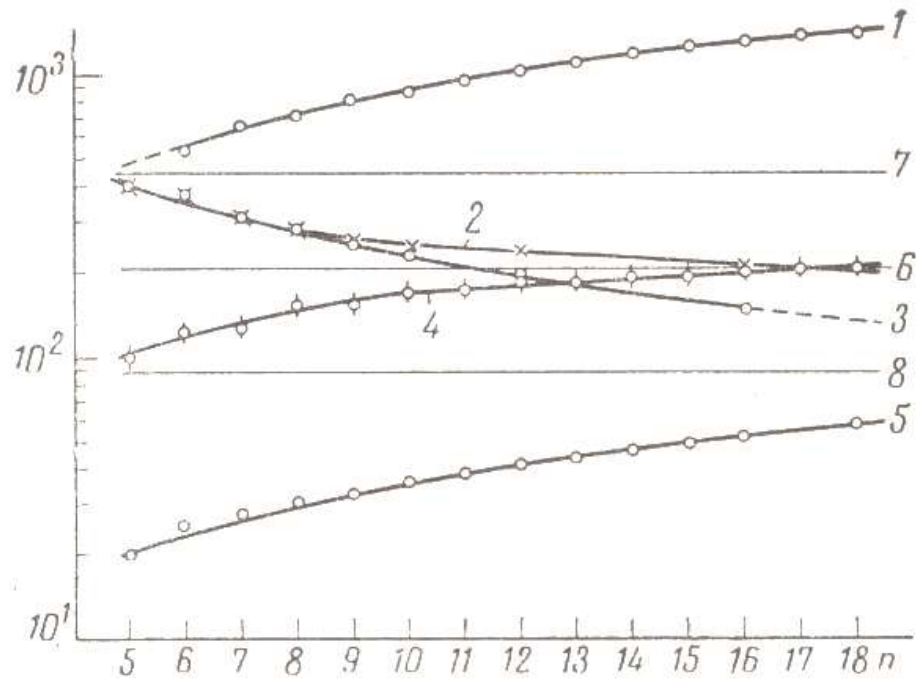


Рисунок 3.8 – Зависимости логарифмов характеристик парафинов от числа атомов С в молекуле. Здесь кривые: 1 – энергии активации вязкости E_η , 2 – частоты КРС ν_K плоских деформационных колебаний скелета *n*-парафинов, 3 – ось симметрии между этими двумя параметрами; 4 – точек температур плавления $T_{пл}$, 5 – частот КРС для жидкого состояния парафинов $\nu_{ж}$; 6, 7, 8 – оси симметрии между коррелирующими параметрами *n*-парафинов

Уравнения типа (3.25–3.27) наблюдаются также для гомологического ряда первичных спиртов с числом атомов углерода C_2 – C_{10} , причем высокомолекулярные спирты имеют свойства, близкие к *n*-парафинам, что подтверждается близостью их коэффициентов корреляции $K_{2СП} = 670$ – 704 см^{-1} . Аналогично для циклопентанов и их производных $K_{1ЦП} = 185$ – 220 см^{-1} , циклогексана с $K_{1ЦГ} = 192$ – 204 см^{-1} , бензола с $K_{1Б} = 192$ – 207 см^{-1} [3.13].

Уравнение $\eta = V \exp(E_\eta/kT)$, можно преобразовать его, подставив уравнение (3.26):

$$\eta = V \exp(K_2^2/\nu_K kT) \quad (3.28)$$

или, поскольку $\eta = 1/\beta T_1$ имеем:

$$1/\beta T_1 = V \exp(K_2^2/v_k kT) \quad (3.29)$$

Уравнение (3.29) устанавливает связь между ПМР-параметром, временем релаксации T_1 , предэкспоненциальным множителем вязкости V , несущим информацию о составе структурной единицы и частотой деформационных колебаний ν_k молекул парафина и температурой T образца.

На рисунке 3.9 – виды колебаний характеристической группы CH_3 парафинов.



Рисунок 3.9 – Виды и типы колебаний фрагментов и молекул углеводов

Температурная зависимость линий КРС выражается через отношения интенсивности антистоксовой линии I_A , характеризующей число возбужденных молекул, к интенсивности стоксовой I_C , характеризующей число невозбужденных молекул, которая дается выражением:

$$I_A/I_C = [(v + \nu_k)/(v - \nu_k)]^4 \exp(-h\nu_k/kT) \quad (3.30)$$

где $h\nu_k$ – квант облучения на частоте деформационных колебаний. То есть с ростом температуры число возбужденных состояний растет.

Таким образом, метод ПМР-релаксационного и КРС-анализа тесно связаны через ФХС. Комбинация этих методов удовлетворяя требованиям оперативности, многопараметричности, квантового характера зависимостей и адаптируемости к другим методам, и могут быть использованы в режиме он-лайн, что и обусловило постановку задачи на разработку измерительного комплекса и экспресс-методов контроля для возможности в перспективе мониторинга добычи, подготовки и контроля нефти по технологической цепочке.

Инструментальных прямых методик и приборов определения парафинов без подготовки пробы реагентами как в РФ, так и за рубежом нет. Между тем, это очень важный параметр, определяющий качество нефти.

3.6 Связь энергий движения молекул с параметрами ПМР-релаксации

При поглощении молекулой энергии происходит её изменение на величину в ΔE_{ij} (кДж/моль):

$$\Delta E_{ij} = E_1 - E_2 = h\nu = hc/\lambda = 1,2 \cdot 10^5 / \lambda \quad (3.31)$$

Колебательные движения наиболее разнообразны, и каждый углеводород обладает своими характерными полосами поглощения в спектре. В тяжёлых нефтях путём облучения (возбуждения определённых молекулярных колебаний) можно селективно активировать конкретные молекулы (*i*-е протонные фазы) с их характерным набором молекулярных движений и колебаний, имеющих соответствующие времена релаксации $T_{1,2i}$ [3.14].

Отметим, что в коллоидных системах внутримолекулярный вклад $(T_{2i})_{\text{вн}}^{-1}$ в уравнении (3.16) существенно выше межмолекулярного $(T_{2i})_{\text{меж}}^{-1}$, который, например, для бензола составляет лишь 4,5 %. Поэтому в первом приближении второй член уравнения (3.16) можно опустить. Температурную зависимость τ_R оценивают по формуле Аррениуса $\tau_R = \tau_0 \exp(E_A/RT)$, где $\tau_0 = \nu_0^{-1}$ –

предэкспоненциальный множитель, обратный частоте вибрационных колебаний атома. Соответственно, уравнение (3.16) для приближения $\omega_0\tau_R \ll 1$ можно переписать в виде:

$$T_{1,2B}^{-1} = (3\gamma^4 h^2 / 4\pi^2 R_{ij}^6) \tau_C = (3\gamma^4 h^2 / 4\pi^2 R_{ij}^6) \tau_0 \exp(E_A/RT) \quad (3.32)$$

Из него можно получить соотношение для вычислений энергий активации E_A по значениям времен релаксации $T_{1,2}^{(2)}$ и $T_{1,2}^{(1)}$, измеренным при двух значениях обратной температуры $1/T^{(1)}$ и $1/T^{(2)}$.

В соответствии с вышеизложенным, нами предлагается использовать эффект интенсификации колебаний и амплитуд молекул облучением квантами, соответствующими частоте поглощения ими энергии и определять времена спин-спиновой релаксации для фиксации концентраций определенных фрагментов и молекул, в нашем случае парафинов.

3.7 Модели эволюции намагниченности молекул парафинов при лазерном облучении

Модель 1. Эффект приращения времён релаксации ΔT_{2A}^* и ΔT_{2B}^* при воздействии оптического излучения может быть объяснён в рамках модели поведения населённостей энергетических уровней, описанной в монографии. Для учёта воздействия облучения используется трехуровневая система энергий по аналогии с системой мазера, где инверсия населённостей между 2-м и 1-м уровнями достигается насыщением 3-го уровня оптической накачкой лазерным излучением при одновременных релаксационных переходах на уровни 2 и 1 (рисунок 3.10).

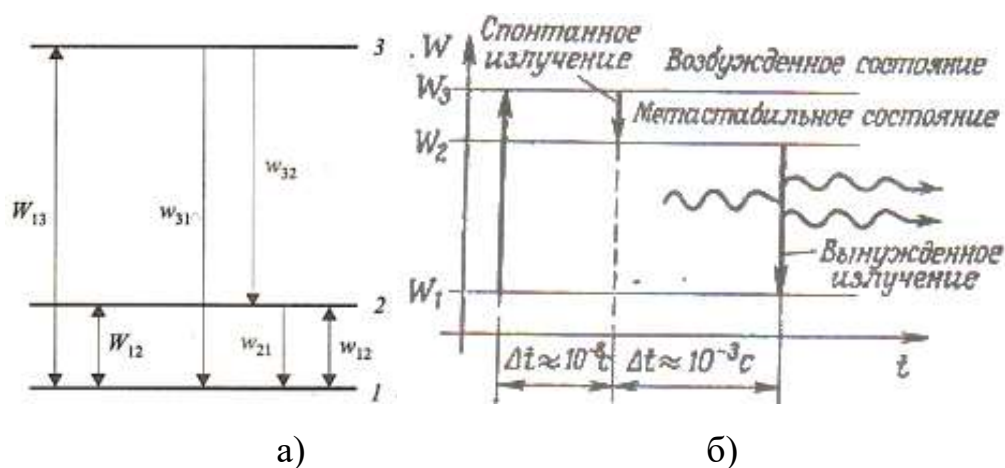


Рисунок 3.10 – а) Энергетические уровни и переходы при внешнем облучении [5]. Для сравнения б) структура энергетических уровней лазера

В нашем случае мы имеем сочетание облучения лазером с воздействием постоянного магнитного поля, при котором уровни энергии E_1 и E_2 с населенностями n_1 , n_2 являются результатом Зеемановского взаимодействия системы спинов с магнитным полем B_0 , E_3 и n_3 – уровень и населенность после оптической накачки под воздействием облучения с $E_3 = 2,82$ эВ на длине фиолетовой волны видимого спектра или $E_3 = 1,55$ эВ на длине волны ближней ИК области спектра, причем $n_1 + n_2 + n_3 = N$. Значение E_m дано как:

$$E_m = -\frac{\gamma \hbar m B_0}{2\pi}, \quad (3.33)$$

где квантовое число $m = \pm 1/2$. По схеме населенности уровней будут меняться с временами релаксации в соответствии с выражением:

$$T_{1ik}^{-1} = w_{ik} + w_{ki}, \quad (3.34)$$

где w_{ik} , w_{ki} – вероятности релаксационных переходов. Величина w_{ik} зависит от температуры по формуле Больцмана:

$$w_{ik} = w_{ki} \exp\left(\frac{h\nu_{ik}}{kT}\right) \quad (3.35)$$

Изменение уровней 1 и 3 под воздействием облучения определяется вероятностью перехода W_{13} ($W_{13} = W_{31}$).

Динамика изменений населенностей энергетических уровней при воздействии непрерывного лазерного облучения описана уравнениями:

$$\frac{dn_1}{dt} = -(w_{12} + w_{13})n_1 + w_{21}n_2 + w_{31}n_3 - (n_1 - n_3)W_{13}, \quad (3.36)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -(w_{12} + w_{23})n_2 + w_{12}n_1 + w_{32}n_3 - (n_2 - n_3)W_{13}, \quad (3.37)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -\left(\frac{1}{2}\right) [(w_{31} + w_{32})n_3] - (n_3 - n_1)W_{13}, \quad (3.38)$$

Систему уравнений (3.36–3.38) можно переписать в виде:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\left(\frac{1}{2}\right) [(T_{12}^{-1} + T_{13}^{-1})n_1 + T_{21}^{-1}n_2 + T_{31}^{-1}n_3] - (n_1 - n_3)W_{13}, \quad (3.39)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\left(\frac{1}{2}\right) [-T_{12}^{-1}n_1 + (T_{21}^{-1} + T_{23}^{-1})n_2 - T_{32}^{-1}n_3] - (n_2 - n_3)W_{13}, \quad (3.40)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -\left(\frac{1}{2}\right) [(T_{31}^{-1} + T_{32}^{-1})n_3] - (n_3 - n_1)W_{13}, \quad (3.41)$$

Отсюда, в обобщенном виде имеем

$$\frac{d\Delta n_{12}}{dt} = \frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} = -\left(\frac{1}{2}\right) [T_{13}^{-1}n_1 + T_{23}^{-1}n_2] - (n_1 - n_2)W_{13} \quad (3.42)$$

И т.к. $d\Delta n_{12}/dt = dM_{xy}(t)/dt$ решением уравнения (3.42) для намагниченности $M(t)_{\text{обл}}$ при облучении лазером будет:

$$M(t)_{\text{обл}} = M(0) \exp\left\{-t\left(\frac{1}{2}\right) [T_{13}^{-1}n_1 + T_{23}^{-1}n_2] - (n_1 - n_2)W_{13}\right\} \quad (3.43)$$

То есть, ко времени ядерной релаксации по уравнению $M(t) = M_{\perp}(t) = M(0) \exp(-\frac{t}{T_2})$ добавится время, необходимое для оптической накачки уровня 3 и релаксационных переходов между уровнями 2 и 3 и время нахождения в метастабильном состоянии $\Delta t \approx 10^{-3}$ сек [3.4], хотя в работе [3.15] отмечено, что в метастабильном состоянии молекула может находиться значительно дольше, т.к. переход из метастабильного в основное имеет очень малую вероятность, что должно приводить к инкременту ΔT^*_{2i} . У нас инкремент, как это будет показано далее, доходит до $\Delta T^*_{2i} \approx 5$ мс. По [3.5] «время безизлучательного перехода определяется временем T_1 ».

На рисунке 3.11 как экспериментальное подтверждение модели представлена зависимость инкремента $\Delta T_{2B}(\%)$ для протонов парафинов в адсорбционно-сольватной оболочке ССЕ от $\lambda(\text{нм})$ лазера. Используемые лазеры имели следующие энергии квантов $hc/\lambda \sim 1,2 \cdot 10^5/\lambda$: инфракрасный лазер с длиной волны $\lambda = 800$ нм и энергией кванта $h\nu = 1,55$ eV; красный лазер с длиной волны $\lambda = 630$ и 650 нм и энергией кванта $h\nu = 1,91-1,96$ eV; зеленый лазер с длиной волны $\lambda = 500-540$ нм с энергией кванта $h\nu = 2,29-2,48$ eV и синий лазер с $\lambda = 440-485$ нм с энергией кванта $h\nu = 2,56-2,82$ eV.

Кривая описывается уравнением:

$$\Delta T_{2B} = 15,6 \exp(-0,003\lambda) \quad (3.44)$$

Как видно из рисунка 3.11, инкремент ΔT_{2B} при облучении самыми энергичными синими квантами $h\nu = 2,82$ эВ дает пятикратный скачок инкремента $\Delta T^*_{2B\phi}$ по сравнению с $\Delta T^*_{2Bик} = 1$ мс для ИК лазера ($\lambda = 800$ нм).

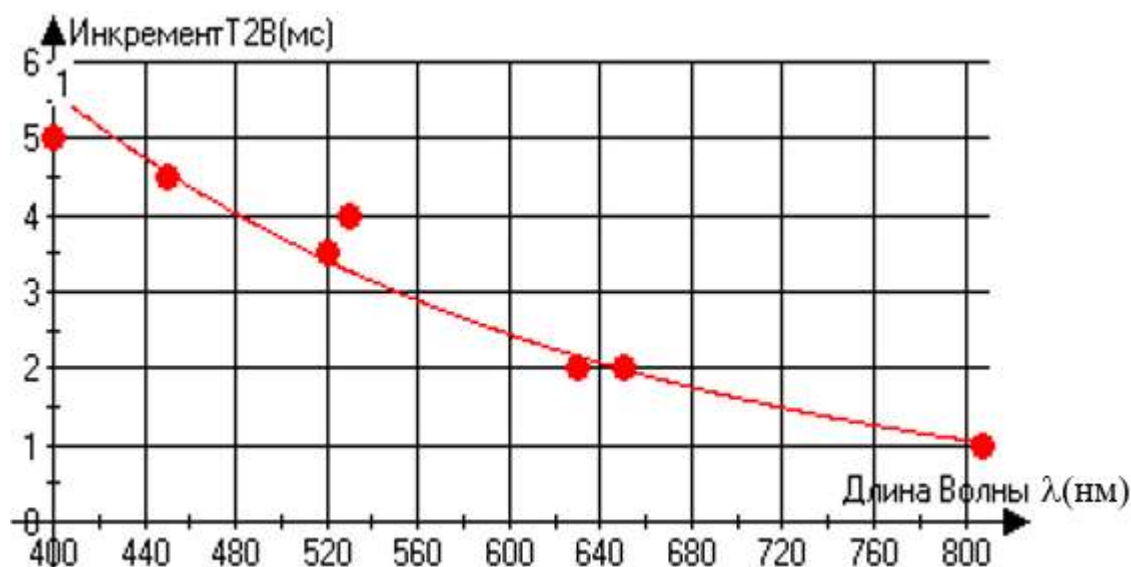


Рисунок 3.11 – Зависимости инкрементов ΔT_{2B} (мс) от длины волны λ (нм) облучения

Было высказано мнение, что парафина прозрачен от частот 400 нм до 700 нм, т.е. на этих длинах волн в нем нет поглощения. Это не так. В статье [3.16] авторов из Сколковского центра исследований углеводородов, Российского ГУНГ им. И.М. Губкина, Уфимского ГНТУ и Бауманской инженерной школы приведены спектры поглощения газового конденсата, который на 87 % состоит из парафинов и на 12 % из ароматики, остальное – неидентифицированные соединения. На рисунке 3.12 приведен этот спектр.

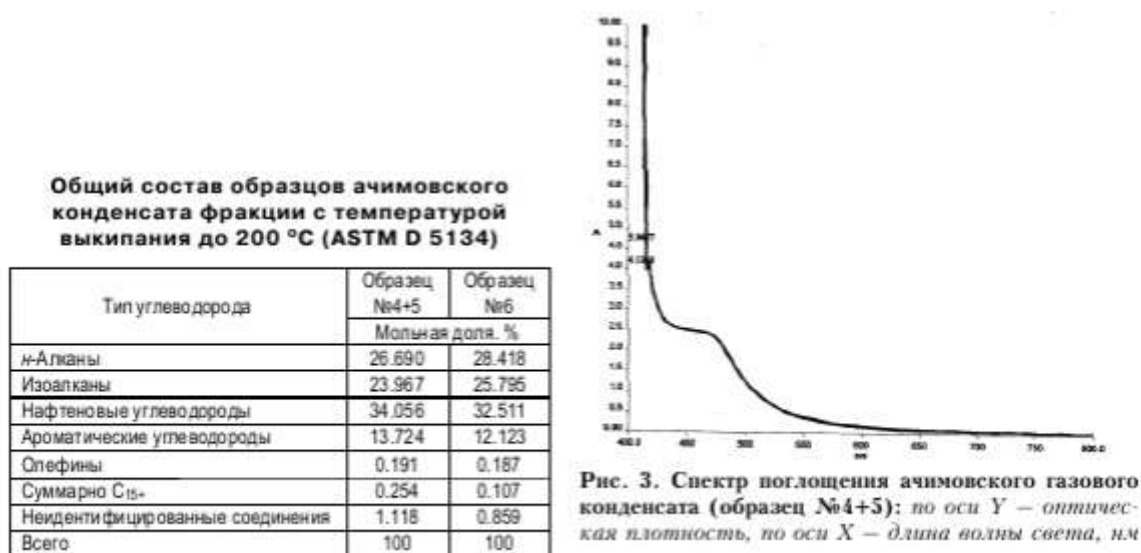


Рис. 3. Спектр поглощения ачимовского газового конденсата (образец №4+5); по оси Y – оптическая плотность, по оси X – длина волны света, нм

Рисунок 3.12 – Скан таблицы состава и спектр поглощения Ачимовского газового конденсата Нижнеуренгойского месторождения [3.16]

Так, поглощение в диапазоне $\lambda = 400$ до 650 нм с оптической плотностью до колоссальной $D = 10$ наблюдается с помощью спектрометра модели UV/VIS/NIR фирмы Перкин-Элмер при 400 нм. Причем обращаем внимание на то, что поглощение растёт с уменьшением длины волны, достигая ослабления в сотни раз при что полностью совпадает с инкрементом времен релаксации или сигналом поглощения на фототранзисторе (СФТ) вследствие их корреляции:

$$\text{СФТ} = 1,9 \ln T_{2B} - 0,66 \quad \text{или} \quad T_{2B} = 1,93 \cdot \text{СФТ}^{0,526} \quad (3.45)$$

Таким образом, подтверждаются выводы о росте уровня поглощения по мере роста кванта облучения (по уравнению (3.44)) и, соответственно, инкремента времени спин-спиновой релаксации по уравнению (3.43) по мере снижения длины волны лазера.

Горбик на скане спектра в районе 470 нм, по словам авторов статьи [3.16], видимо вызван наличием небольшого количества (13 %) ароматики в образце газоконденсата. Но поглощение во всем спектре образца с 87 % парафинов никак нельзя отнести к ароматике, её так много в нефтях не бывает.

Высказывалось также предположение, что ослабление луча лазера в нефти связана с рассеяньем фотонов на неоднородностях в нефти, связанные с присутствием в ней ССЕ. Это также неверно. Дело в том, что рассеянье света на частицах и/или возмущениях среды, называемого рэлеевским рассеянием естественного света, происходит, если размеры частиц больше длины волны света λ , причем интенсивность рассеянного под углом θ света определяется на расстоянии r соотношением

$$I_s(\theta) \propto \frac{I_0 V \cos^2 \theta}{2r^2 \lambda^4}, \quad (3.46)$$

где V – объём рассеивающей частицы. Из рисунка 1.1 видно, что размеры структурных единиц ССЕ не превышают 40 нм. Йен [1.4] оценивает размеры

ССЕ в 20 нм, а Злобин [1.13] определяет его до 30 нм. Это на порядок ниже минимальной используемой нами длины волны 400 нм. Поэтому, считаем, что рассеяния нет или оно минимально в стереоуглах $2,5^\circ-17^\circ$ (рисунок 1.4), при которых оптическая плотность едва достигает $D = 0,18$.

Модель 2. На тех же принципах и терминах может быть описан процесс светового возбуждения сложной структурной единицы ССЕ, состоящей из адсорбционно-сольватной оболочки (фазы В) и ядра (фазы С) т.е. ВС. Дисперсионная среда (протонная фаза А) в модели не рассматривается.

Предполагается частичная фотодиссоциации ССЕ ВС с ростом вследствие облучения межпротонного расстояния R_{ij} протонов парафинов в адсорбционно-сольватной оболочке (АСО) В и ядра С по схеме в 4 этапа:



Уравнения кинетики для компонента (в предположении, что ядро ССЕ не восстанавливает невозбужденное состояние, $w_{12} = w_{21}$; p_{12} и $w_{12} = w_{21} = w'_{21}$ – вероятности индуцированного и спонтанного переходов протонов, а сольватная оболочка из возбуждённого состояния в обычное участвует) будут выглядеть следующим образом:

$$\text{Для ССЕ В} \quad \frac{dn_{\text{ссе}}}{dt} = -I_{\text{вн}} n_{\text{ссе}} + \alpha n_{\text{асо}} \quad (3.47)$$

$$\text{Для СО В}^* \quad \frac{dn_{\text{асо}}}{dt} = I_{\text{вн}} n_{\text{ссе}} + w_{12} n_{\text{ссе}} - I_{\text{вн}} n_{\text{асо}} - p_{12} n_{\text{ссе}} \quad (3.48)$$

где $I_{\text{вн}}$ – вероятность в единицу времени фотовозбуждения ССЕ; $n_1 = n_{\text{ссе}}$ – общая населенность протонов ССЕ, $n_2 = n_{\text{асо}}$ – населенность адсорбционно-сольватного слоя (СО); $n_{\text{ядр}}$ – населенность ядра, $w_{\text{вн}}$ – вероятность фотовозбуждения ССЕ в единицу времени, α – вероятность перехода ($V^* \rightarrow V$). Вычитая уравнение (3.48) из уравнения (3.47), получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta n_{21}}{dt} &= -I_{\text{ВН}} n_{\text{ссе}} + \alpha n_{\text{асо}} - I_{\text{ВН}} n_{\text{ссе}} - w_{12} n_{\text{ссе}} + -I_{\text{ВН}} n_{\text{асо}} + p_{12} n_{\text{ссе}} \\ &= -I_{\text{ВН}} n_{\text{ссе}} + \alpha n_{\text{асо}} - w_{12} n_{\text{ссе}} + p_{12} n_{\text{ссе}} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Проинтегрировав, получим:

$$M(t) = M(0) \exp\{-t[T_{13}^{-1} n_1 + \alpha n_2] - n_2 (T_{12}^{-1} + T_{12\text{индуц}}^{-1})\} \quad (3.50)$$

Увеличение времен релаксации ΔT_{2A} , ΔT_{2B} и ΔT_{2C} мы наблюдаем экспериментально также и при облучении нефти с добавленным в неё твердым парафином $C_{22}H_{46}$ (докозаном). На графиках рисунке 3.13 представлены инкременты времен релаксации, и что особенно важно – населенности протонов, имеющих данные времена спиновой релаксации в результате облучения на длине $\lambda = 1,825$ мкм в ближней ИК-области спектра.

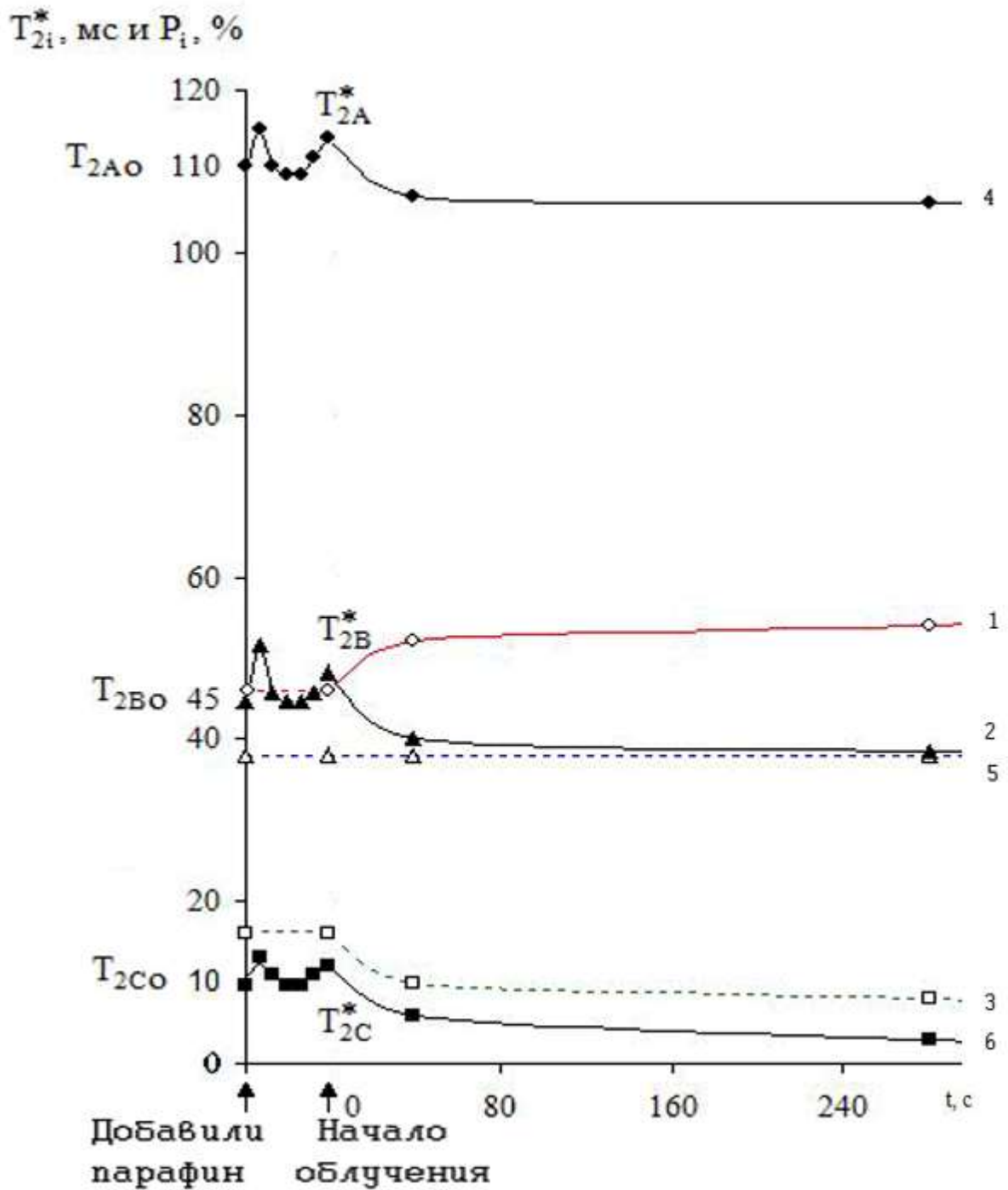


Рисунок 3.13 – Зависимости населенностей протонов P_A , P_B , P_C , (кривые 2, 3, 5) и времен релаксации T_{2A}^* , T_{2B}^* и T_{2C}^* (кривые 4, 1, 6) в Лениногорской нефти с добавкой парафина докозана $C_{22}H_{46}$ (3,1 %) от времени облучения на длине $\lambda = 1,825$ мкм ближней ИК-области спектра

Из графиков на рисунке 3.13 видно, что после первоначального снижения плотности всех протонных фаз нефти, связанного с известным явлением

адсорбции тяжелых молекул на частицах растворимого парафина и вызывающего кратковременный рост T_{2i} , идут следующие процессы:

1) после растворения докозана в нефти наблюдается падение времен релаксации: T_{2A} на 6,1 мс, T_{2B} на 6,5 мс и T_{2C} на 3,4 мс;

2) на начальной стадии облучения в первые минуты времена релаксации T_{2A} , T_{2B} и T_{2C} (в мс), наблюдается при облучении прирастают на величины:

$$\Delta T_{2A}^* = \frac{(T_{2A}^* - T_{2A})}{T_{2A}} \cdot 100 \% = 3,6 \% \quad (3.51)$$

$$\Delta T_{2B}^* = \frac{(T_{2B}^* - T_{2B})}{T_{2B}} \cdot 100 \% = 9 \% \quad (3.52)$$

Эти процессы динамических изменений ЯМР-параметров (T_{2i} и населенностей протонов P_i) могут найти следующее объяснение:

1) первоначальное падение времен релаксации при растворении парафина видимо, связано с образованием новых структурных единиц ССЕ и ростом общей вязкости дисперсионной среды и сольватных оболочек ССЕ. Времена релаксации и вязкость η находятся в обратно пропорциональной зависимости, то есть рост вязкости ведет к снижению T_{2i} ;

2) рост времен релаксации T_{2A} и T_{2B} на начальной стадии облучения лазером в соответствии с уравнением 3.7 обязан интенсификации молекулярного движения фрагментов молекул в фазах A , B и C вследствие поглощения на $\lambda = 1,825 \pm 0,03$ мкм (поглощают парафино-нафтены и алифатические фрагменты асфальтенов и смол в ССЕ). Теория процесса описана ниже;

3) последующие уменьшения времен релаксации T_{2A} , T_{2B} и T_{2C} в ходе облучения могут быть объяснены так: в результате интенсификации молекулярного движения, вызванной облучением, происходит перестройка ССЕ с упорядочением ароматической части асфальтенового ядра ССЕ с уменьшением его размеров и увеличением за счет этого вклада $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ – групп

асфальтенов и смол в протонные фазы A и B (дисперсионная среда и сольватная оболочка), что приводит к возрастанию вязкости фаз в соответствии с установленными Кашаевым Р.С.

4) рост P_A и падение P_C в процессе облучения подтверждает 3-й пункт и свидетельствует о перестройке ССЕ – уменьшении колебательных вкладов фазы C с временем релаксации T_{2C} и приросте за счет этого вклада фазы A (дисперсионной среды) с временем T_{2A} .

4 РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЕ КОМПЛЕКСА ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАРАФИНА, ТЕМПЕРАТУР ЗАСТЫВАНИЯ НЕФТЕЙ И СТРОЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ Н-ПАРАФИНОВ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ СОЧЕТАНИЕМ МЕТОДОВ ПМР- РЕЛАКСОМЕТРИИ И ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Результаты главы 4 опубликованы в работах автора [А3, А4, А7, А10]

4.1 Образцы исследованных нефтей и нефтепродуктов

Нами были исследованы нефти ПАО Татнефть, АО Транснефть, СП Вьетсовпетро, а также стандартные образцы (СО) Томского ЦСМ плотностей $\rho = 766\text{--}908 \text{ кг/м}^3$ и вязкостей $\eta = 0,6\text{--}66 \text{ сП}$, с концентрациями парафинов до 28,3 %, охарактеризованные в лабораториях нефтегазодобывающих управлений и месторождения Вах Н², представленные в таблицах 4.1–4.2.

Таблица 4.1 – Физико-химические свойства нефтей ПАО Татнефть

№	Характеристики	ρ , кг/м ³	Параф, %
1	Еххsol D (УВ-растворитель)	777	0
2	Бензин ТУ 57859009-2015	700	0
3	Дизтопливо ГОСТ 305-82	722	С добавками до 20 %
4	Стандартные образцы Томского ЦСМ	783	1,2; 3,6; 3,7; 7
5	Татнефть, СИКНС-1	918,4	(2,94)
6	Татнефть, СИКНС-4	920,6	(4,86)
7	Татнефть, СИКН-215	866,6	4,2
8	Татнефть, СИКН-223	879,9	1,8
9	Татнефть, СИКН-224	902	3,7
10	Транснефть, проба 1	863,2	5,7
11	Транснефть, проба 2	879	1,24
12	Альметьевская	867,5	3,1 (с добавками до 20 %)

Таблица 4.2 – ФХС сырой нефти на месторождениях Вьетсовпетро

Свойства	Месторождение Bạch Hổ				
	№4	№3 ВК-8	№2 MSP-10	Gautrang	Tho trang
Плотность 20 °С, ρ (г/см ³)	0,8519	0,8678	0,879	0,8735	0,8315
Темпер.застывания (°С)	35,5	34,5	38,5	34,4	28,7
Вязкость кинематическая, ν (мм ² /с):					
- при 50 °С	12,83	14,67	27,57	21,72	5,67
- при 70 °С	6,60	7,66	16,62	11,19	3,44
Содерж. парафина, П(%)	26,00	21,2	28,3	23,75	20,68
Темп.плав парафина, °С	58,7	58,9	60,5	59,5	58,7
Молекулярный вес, а.е.м.	258–296	285,9	362,1	-	-

Исследовались также изопарафин $i\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ (доказан) с плотностью $\rho = 774,9$ кг/м³, температурой плавления $T_{\text{пл}} = 44$ °С, ММ = 310,6 у.е.м, добавленный в нефть плотностью $\rho = 867,5$ кг/м³. Во всех образцах методом ПМР-релаксометрии в последовательности Карра-Парселла-Мейбум-Гилла (КПМГ) обнаруживается две (для топлив) или три экспоненты в огибающей сигналов спин-эхо с временами спин-решёточной релаксации T_{1A} , T_{1B} , T_{1C} и спин-спиновой релаксации T_{2A} , T_{2B} , T_{2C} . Для депарафинированного дизельного топлива наблюдается два времени T_{2A} и T_{2B} , хотя его общепринято рассматривать как молекулярный раствор (золь).

4.2 Описание измерительного комплекса для исследования образцов НДС методами ПМР-релаксометрии и лазерной спектроскопии

Состав лабораторного измерительного комплекса включает: релаксометр ПМР NP-2, оптическую часть из набора лазерных излучателей, фототранзистора/фоторезистора, термопару и термостабилизатор для поддержания и изменения температуры при температурных измерениях.

Релаксометр ПМР-NP-2п обладает следующими характеристиками:

управление от ноутбука или компьютера; питание от аккумулятора 12 В или сети 220 В; магнитная индукция поля $B_0 = 0,336$ Тл в зазоре магнита из сплава NdFeB-35; резонансная частота около 14,32 МГц; применение рулонной катушки датчика обеспечивает неоднородность радиочастотного поля B_1 на уровне 2 % в 75 % её объёма (внутренний диаметр 22 мм); при отношении сигнал/шум = 2 (капля воды) выходной сигнал приёмного усилителя — 2,5 мкВ; погрешность измерений ПМР-параметров $\approx 2-4$ % в зависимости от образцов и числа накоплений n сигналов спин-эхо (уменьшается как \sqrt{n} , время измерения 0,5–2 мин).

Программное обеспечение включает модули для управления релаксометром (измерение времён релаксации, амплитуд и населённостей протонных фаз) и обработки данных. По параметрам вроде низкого энергопотребления и малых габаритам релаксометр ПМР-NP-2п превосходит аналоги, по остальным соответствует им; по критерию чувствительности $K = \nu_0^2 V = 3608$ МГц²см³ (где s, h — сечение и длина катушки) близок к ним, что следует из отношения сигнал/шум в приёмнике.

$$C/\Pi = 4\pi s n_\nu \nu_0 M_0 q \eta \cdot 10^{-2} 1,2 \cdot 10^{-6} \sqrt{Z_0 \Delta \nu F}; \quad (4.1)$$

$$M_0 = \frac{(I + 1) N_0 \mu^2 B_0}{(3IkT)} = \frac{2\pi(I + 1) N_0 \mu^2 \nu_0}{(3\gamma IkT)}, \quad (4.2)$$

где n_ν — число витков катушки датчика; M_0 — намагниченность протонов образца; N_0 — число спинов в единице объёма; q — добротность контура приёмной катушки; ξ — коэффициент заполнения катушки; Z_0 — сопротивление контура при резонансе; $\Delta \nu$ — полоса пропускания частот приёмника релаксометра; F — шум-фактор приёмника.

Структурная схема релаксометра включает цифровую плату на основе ПЛИС (skonфигурированную как контроллер и программируемый генератор импульсов), соединённую с усилителем мощности УМ импульсов (передатчиком) и ПМР-датчиком в зазоре магнита с однородностью поля $\Delta B_0 =$

$4 \cdot 10^{-4} B_0$ и усилителем ПМР-сигналов УС (приёмником). Цифровая плата имеет схему передачи сигналов управления измерением программой запуска импульсных последовательностей КПМГ из компьютера или ноутбука в передатчик и передачи для обработки ПМР-сигналов приёмника в компьютер.

На рисунке 4.1 представлено фото интерфейса на мониторе ноутбука с разделением огибающей спин-эхо на компоненты в газоконденсате месторождения ВьетСовПетро. Высветилось два времени спин-спиновой релаксации.

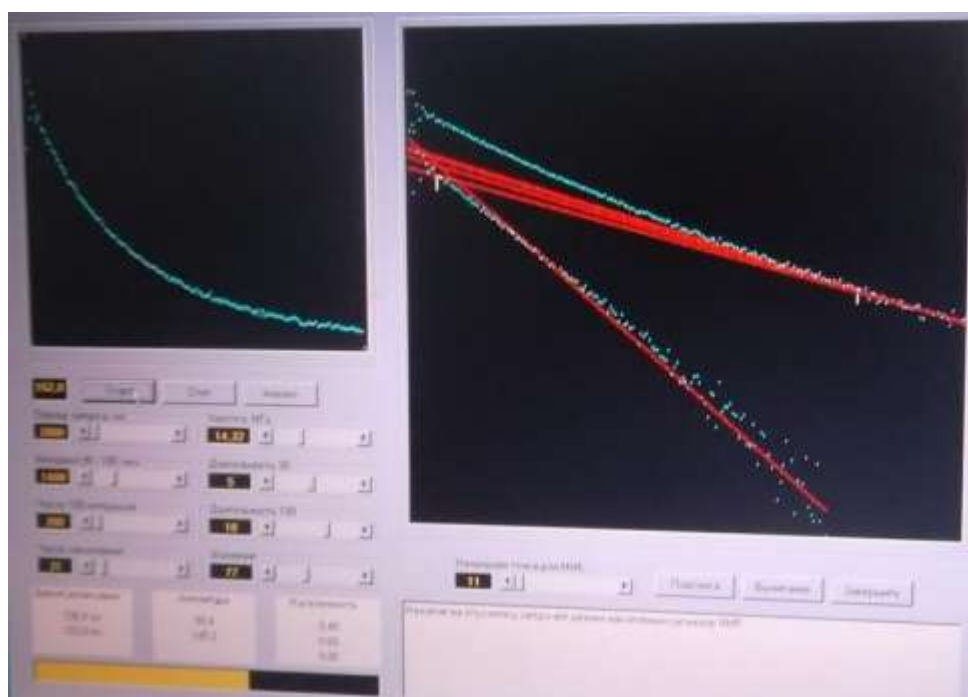


Рисунок 4.1 – Фото интерфейса монитора ноутбука с делениями огибающей спин-эхо на компоненты в газоконденсате месторождения ВьетСовПетро

При определении инструментальной погрешности релаксометра и ПМР-параметров в соответствии с требованиями системы сертификации ГОСТ Р Госстандарта России использованы следующие документы:

1. Технические условия на релаксометр ЯМР ТУ 25-4823764.0031-90 Министерства приборостроения (разработка методик на портативном релаксометре опиралась на них с учётом новизны комплектации, управления и обработки данных на ноутбуке).

2. Акт испытаний технико-экономических параметров анализатора «Релаксометр ПМР» от Инновационно-производственного Технопарка «Идея» (ООО «Идея-Резонанс», 2007 г.).

В ПМР-релаксометре возможны инструментальные, методические и субъективные погрешности [1.7]. Инструментальную погрешность измерений времен релаксации $\Delta T_2/T_2$ можно оценить с использованием формулы для скоростей релаксации:

$$(T_2)^{-1} = (T_2^*)^{-1} + (T_{2\text{ест}})^{-1} \quad (4.3)$$

где компонента $(T_2^*)^{-1} = \gamma \delta H / 2\pi$ обусловлена неоднородностью магнитного поля, $(T_{2\text{ест}})^{-1}$ – естественными релаксационными процессами. В нашем случае неоднородности поля $\frac{\delta H}{H_0} = 10^{-4}$ соответствует значение $(T_2^*)^{-1} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, для нефти $(T_{2\text{ест}})^{-1} \approx 20 \text{ с}^{-1}$. Тогда $\Delta T_2/T_2 \approx 1 \%$.

Доверительная вероятность P_d измерений бралась равной $P_d = 0,9$. Тогда, погрешности измерения γ_i будут описываться уравнением:

$$\gamma_i = \gamma_{\text{иср}} \pm k_i \sigma_i \quad (4.4)$$

где k_i – квантильный множитель, соответствующий данному P_d , σ_i – СКО или выборочная дисперсия. При $P_d = 0,95$ при любом законе распределения погрешностей, $k_i = 1,6$, поэтому:

$$\sigma_i = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{1}{n-1} \left\{ \sum y_i^2 - \frac{1}{n} \sum y_i^2 \right\}} \quad (4.5)$$

То есть точность измерения растет в \sqrt{n} раз, а время измерения при $n = 10$ составляло максимум 1,5 минуты. Погрешность измерения γ_i лежала в пределах $\gamma_i \approx 1,5 \%$ для измерений времен релаксации. С учетом инструментальной

погрешности $\gamma_0 = \pm 1,44 \%$, основная приведенная погрешность ООП = $\pm 3,94 \%$. Но есть еще один фактор, влияющий на точность измерений ПМР-параметров – зависимость времен спин-решеточной T1 и спин-спиновой T2 релаксации от настройки 90°-го импульса [4.1]. Это требует использования импульсных последовательностей, устраняющих данный эффект.

Аппаратурные погрешности включают погрешности воспроизводимости, систематическую, прогрессирующую и основную.

Максимальная погрешность воспроизводимости сигнала γ_B :

$$\gamma_B = \Delta_{q\text{Max}} 100\% / (\lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}}) = \Delta_{q\text{Max}} 100\% / Nq = 100\% / 2N, \quad (4.6)$$

где $\Delta_{q\text{Max}}$ – абсолютная погрешность аналого-цифрового преобразования (АЦП), $N = \lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}}$ – число интервалов q квантования. Для 8-разрядного АЦП $\gamma_B = 100\% / 2 \cdot 256 = \pm 0,2\%$. Линейность амплитудного детектора составляла <40 Дб, что обеспечило линейность амплитудных измерений в пределах $N = \lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}} = 2^8 = 256$, величиной q , т.е. $\Delta_d = q/2 = \pm 0,2 \%$.

Дополнительная погрешность $\delta_{\text{доп}}$ может возникать из-за изменения резонансной частоты ν (в кГц) магнитного поля от температуры внешней среды и устраняется термостатированием магнита с образцом в устройстве [4.2]. Погрешность от нестабильности B_1 не превышала $\pm 0,3 \%$, стабильность длительностей импульсов обеспечивалась фиксированными уровнями цифровых микросхем, а стабильность питающих напряжений — $\pm 0,2 \%$. Таким образом, дополнительная погрешность составила $\delta_d = \pm 0,94 \%$.

Систематические и дрейфовые погрешности от изменений характеристик элементов аппаратуры устранялись регулярной коррекцией по запаянным стандартным образцам с известными временами релаксации; стабильность температуры в датчиках поддерживалась с точностью $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, что дало систематическую погрешность $\delta_c = \pm$. Таким образом, основная инструментальная погрешность составила:

$$\gamma_0 = \pm 1,4 \% \quad (4.7)$$

Основная погрешность пробоотбора обусловлена вариацией массы образца (число резонирующих ядер пропорционально массе пробы) и коэффициента заполнения катушки датчика ПМР. Точность обеспечивалась: а) измерением образцов одной массы; б) использованием пробирок одного диаметра; в) размещением в одной области максимальной однородности полей H_0 и H_1 , при заполнении ампулы на высоту $2/3$ катушки и центрировании образца. Погрешности измерений времён релаксации $\Delta T_2/T_2$ оценивают по формуле:

$$(T_2)^{-1} = (T_2^*)^{-1} + (T_2)^{-1} \quad (4.8)$$

где $(T_2^*)^{-1} = \gamma \delta B / 2\pi$ - обусловлена неоднородностью магнитного поля, $(T_2)^{-1}$ – обусловлена естественными релаксационными процессами (диполь-дипольным, скалярным и др.). В нашем случае неоднородности поля $\delta B/B_0 = 10^{-4}$ при резонансной частоте $\nu_0 = 18.45$ МГц будет соответствовать значение $(T_2^*)^{-1} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В этом случае погрешность $\Delta T_2/T_2 \approx 1 \%$.

4.3 Погрешности обработки результатов экспериментов

Доверительная вероятность P_d измерений бралась равной $P_d = 0,95$, что обычно и делается при систематических измерениях [4.3]. Тогда, погрешности измерения будут описываться уравнением:

$$\gamma_{\text{exp}} = \gamma_{\text{иср}} \pm 1,6\sigma_i \approx 2,2 \% \quad (4.9)$$

где $k_i = 1,6$ – квантильный множитель, соответствующий данному $P_d = 0,95$, σ_i – среднеквадратическое отклонение (СКО):

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{[1/(n-1)]\{\sum_1^n y_i^2 - (1/n)[\sum y_i]^2\}} \quad (4.10)$$

При измерениях старались использовать максимальное $n = 100$.

При Аррениусовом характере зависимости времен корреляции τ_c от температуры $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT)$, значения энергий активации E_A можно определить из прямолинейных участков T_1 и T_2 от обратной температуры $10^3/T$ К в прикладной программе AdvancedGrafer и далее непосредственно из времен релаксации $T_{1,2}^{(2)}$ и $T_{1,2}^{(1)}$ по формуле:

$$E_A = 19,13 \lg(T_{1,2}^{(2)} / T_{1,2}^{(1)}) [T^{(1)}T^{(2)} / (T^{(2)} - T^{(1)})], \quad (4.11)$$

получаемой логарифмированием τ_c . Учитывая, что ОПП измерений времен релаксации составила ОПП = $\pm 3,75$ %, а систематическая температурная погрешность $\gamma_c = \pm 0,25$ %, максимальная погрешность определения E_a составляет $\gamma_E = \pm 4$ %. На рисунке 4.2 представлены скриншот и фото с экрана ноутбука разных разработанных нами релаксометров.



Рисунок 4.2 – Огибающие сигналов спин-эхо (в левой части экрана монитора) и их разложения на компоненты (правая часть) при измерениях времен спин-спиновой T_{2i} , и спин-решеточной T_{1i} релаксации и населенностей протонных фаз P_{1i} и P_{2i} для разных нефтей. Параметры измерений задаются в верхнем левом окне экрана с клавиатуры ЭВМ

Для измерения оптического сигнала после прохождения лазерного излучения через нефть и анализа ПМР-параметров методом ПМР-релаксометрии предложена структурно-функциональная схема измерительного комплекса, сочетающего релаксометр ПМР с компонентами лазерного фотометра, представленная на рисунке 4.3.

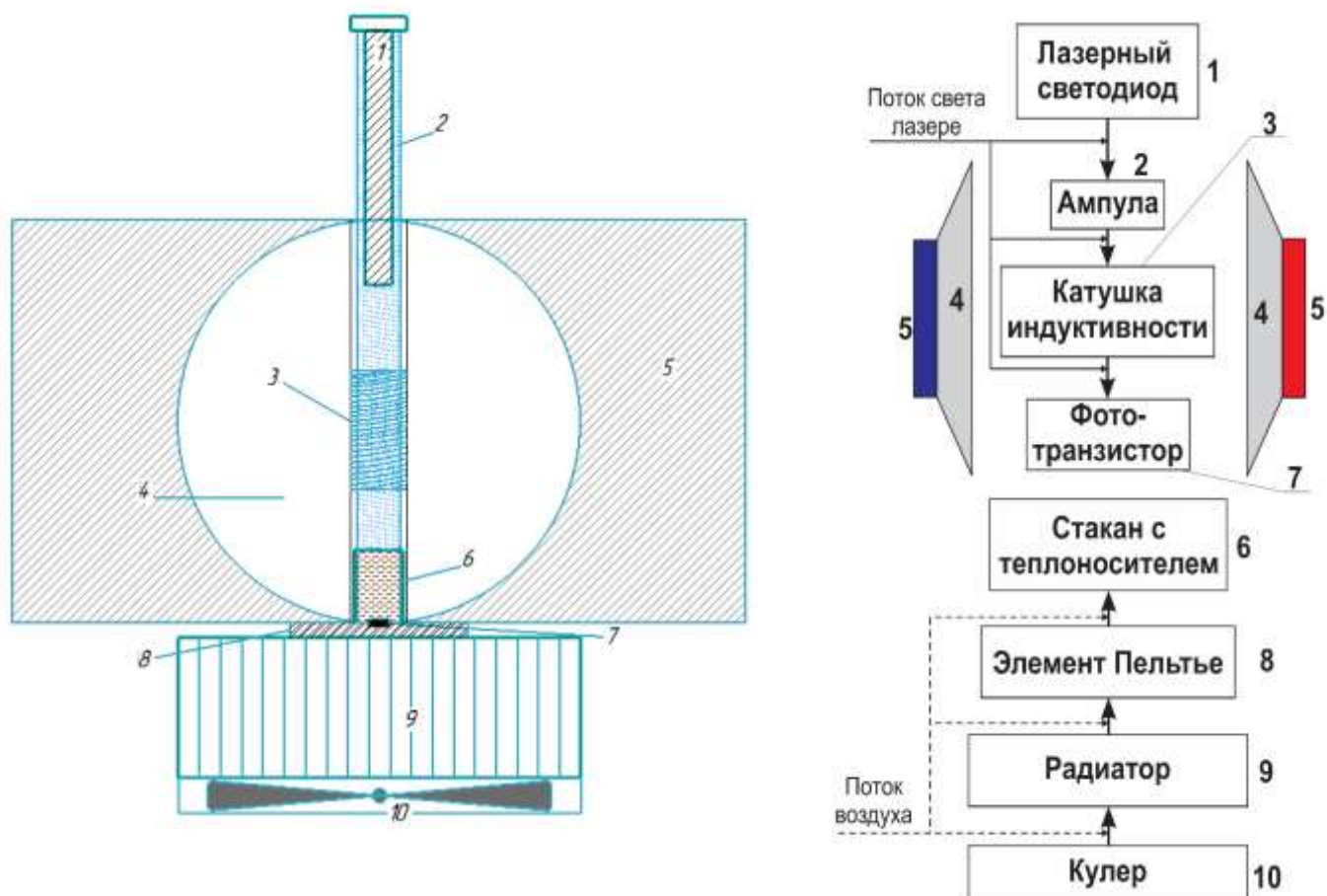


Рисунок 4.3 – Структурно-функциональная схема измерительного комплекса, сочетающего релаксометр ПМР с установкой лазерного спектрофотометра (1 – лазерный светодиод; 2 – ампула с исследуемой средой; 3 – рулонная катушка индуктивности; 4 – полюсной наконечник магнита; 5 – магнит NdFeB; 6 – стакан с теплоносителем; 7 – фототранзистор; 8 – элемент Пельтье; 9 – радиатор; 10 – кулер)

4.4 Описание оптической части измерительного комплекса

На рисунке 4.4 представлена пробирка с нефтью на длину оптического пути $L = 40$ мм, фототранзистором, прикрепленным на дне пробирки и лазерным

источником, вставленным внутрь пробирки. На рисунке 4.5 магнит с синим лазерным источником на $\lambda = 450$ нм, 1000 мВт. На рисунке 4.6 – общий вид измерительного комплекса с тем же лазерным источником.



Рисунок 4.4 –
Пробирка с
нефтью



Рисунок 4.5 – Магнит с
синим лазерным
источником



Рисунок 4.6 – Общий вид
измерительного комплекса с лазерным
светодиодом

За неимением дорогостоящего перестраиваемого лазера, наряду с газоразрядным He-Ne лазером ЛНГ-11 [4.4], с длиной волны излучения $\lambda = 610$; 630; 650 нм, использованы полупроводниковые лазерные светодиоды: LDTO-18, на длину волны 808 нм, мощностью 500 мВт, диаметром луча 5,6 мм; красный на $\lambda = 650$ нм, 200 мВт; зеленый на $\lambda = 525$ нм, 200 мВт; фиолетовый на $\lambda = 405$ нм, 200 мВт. Все лазерные светодиоды непрерывные.

Полупроводниковые излучающие диоды (светодиоды – СД) по принципу действия основаны на явлении электролюминесценции при протекании тока в структурах с р-п переходом, преобразуют электрическую энергию в световую. Когерентное монохроматическое или спонтанную люминесценцию в полупроводнике получают методами возбуждения (накачки): оптическим, воздействуя на полупроводник (п/п) пучком быстрых электронов с высокой

энергией, возбуждением полупроводника импульсами электрического поля (ударной ионизацией). Удельная энергия излучения:

$$E = \Phi/S \quad (4.12)$$

где Φ – мощность потока излучения, S – сечения луча. В нашем случае для 200 мВ красного и зеленого на длины волн $\lambda = 650$ и 525 нм, имеем: E (Вт/м²) = 1600 Вт/м². Для $\lambda \approx 400$ нм энергия составила $E = 8 \cdot 10^5$ Вт/м².

В качестве источника некогерентного перестраиваемого ближнего инфракрасного излучения использована лампа ТРШ 1500–2300 с напряжением питания 3 В и током 600 мА и трехслойный интерференционный светофильтр на длину волны $\lambda = 1825$ нм. Технические параметры ТРШ 1500–2300: цветовая температура 1500–2300 °С, мощность 10,46 Вт, $I = 1$ А, $U_{\text{пит}} = 2,5–9,6$ В.

В качестве элемента, чувствительного к $\lambda = 400–1080$ нм использован фототранзистор n-p-n типа ВРW85В, имеющий преимущества перед фотодиодом (ФД): КПД и усиление по току ФТ больше, чем у ФД, высокое быстродействие, невосприимчивость к шумам и помехам. Характеристики, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Характеристики фототранзистора ВРW85В

1	Диапазон детектируемых длин волн, нм при угле $\varphi = \pm 25^\circ$	450–1080
2	Ток световой коллектора, мА (при $E = 1$ мВт/см ² , $\lambda = 950$ нм)	1,5–4,0
3	Напряжение $U_{КЭ}$, В; $U_{ЭК}$, В; ток коллектора, мА	70, 5, 50
4	Рассеиваемая мощность, мВт (при $<55^\circ\text{C}$)	100
5	Диапазон рабочих температур, °С	-40÷+100
6	Емкость колл.-эмитт.(при $U_{КЭ} = 20$, $f = 1$ МГц), Е = 0, рФ	3
7	Время вкл./выкл. (при $U_{КЭ}=5$ В, $I_K = 5$ мА, $R = 100$ Ом), мкс	2,0/2,3
8	Чувствительность: 0,6 при 650 нм; 0,3 при 550 нм.	0,1–1,0

Измерения в ближней ИК-области при облучении на $\lambda = 1825$ нм произведены с использованием фоторезистора ФР-1-4 с диапазоном по длинам

волн $\lambda = 1-3,2$ мкм и максимумом чувствительности на $\lambda = 1,5-2,2$ мкм. В таблице 4.2 приведены его характеристики.

Таблица 4.2 – Характеристики ФР-1-4

№	Характеристики фоторезистора ФР-1-4	
1	Диапазон длин волн, нм	1–3,2 мкм
2	Напряжение U_p , В не более	20
3	Сопротивление R, Ом, не менее	0,22-1
4	Ток темновой I_T , мкА, не более; Ток общий, mA (при $E = 200$ лк), не менее	10, 1,5
5	Время срабатывания, с, не более	0,08
6	Температурный коэффициент T_s %/°C, не более	+0,3÷-0,7
7	Мощность P_{MAX} , мВт,	8
8	Рабочий температурный диапазон, °C	-60÷ +85

4.5 Описание термостатирующего/регулирующего термоблока

Для температурных измерений стабилизация и изменения температуры в образце осуществляются блоком (рисунок 4.7), расположенным под датчиком и магнитом. Он состоит из: алюминиевого стакана с глицерином, в который перед началом измерений своей нижней частью погружается пробирка для передачи потока тепла от термоэлемента ТЕС1-12706 (рисунок 4.8) образцу в ампуле требуемой температуры при пропускании тока через термоэлементы.

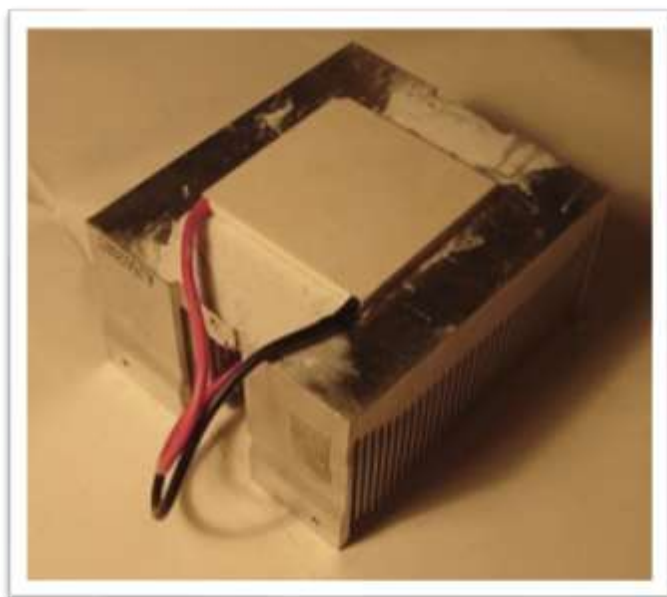


Рисунок 4.7 – Фото термоблока из ТЭ с радиатором

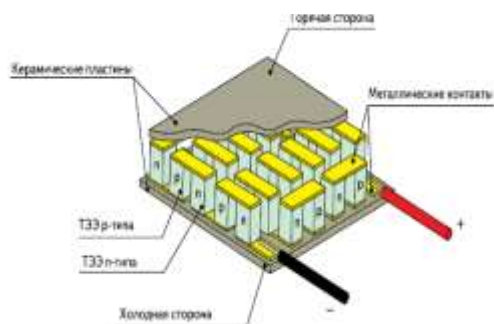


Рисунок 4.8 – Термоэлектрический генераторный модуль типа TEC1-12706

Медные пластины в верхней и нижней части термоэлемента предназначены для равномерного распределения потока тепла, радиатор предназначен для отвода потока тепла или холода с помощью кулера.

В таблице 4.4 приведены технические характеристики модуля TEC1-12706. В ТЭ необходимо обеспечить надежный тепловой контакт ТЭ с радиатором; напряжение питания должно быть <12 В (т.е. 75 % от U_{\max}).

Таблица 4.4 – Характеристики термоэлемента TEC1-12706

№	Характеристики термоэлемента TEC1-12706	Значение
1	Холодопроизводительность Q_{\max} , Вт	50 при 25°C, 57 при 50 °C
2	Максимальная разность температур ΔT_{\max} , °C	66 при 25°C, 75 при 50°C
3	Максимальный ток I_{\max} , для ΔT_{\max} , А	6,4
4	Максимальное напряжение U_{\max} , для ΔT_{\max} , В	14,4 при 25 °C, 16,4 при 50°C
5	Сопротивление R постоянному току, Ом	1,98 при 25°C, 2,3 при 50°C

№	Характеристики термоэлемента ТЕС1-12706	Значение
6	Коэффициент COP – отношения мощности охлаждения к потребляемой электрической	0,3-0,5
7	Допустимый нагрев горячей стороны, град	80
8	Допустимое число циклов вкл/выкл.	5000
9	Габариты, мм	40×40×3,8

На рисунке 4.9 представлен градуировочный график ТЕС1-12706.

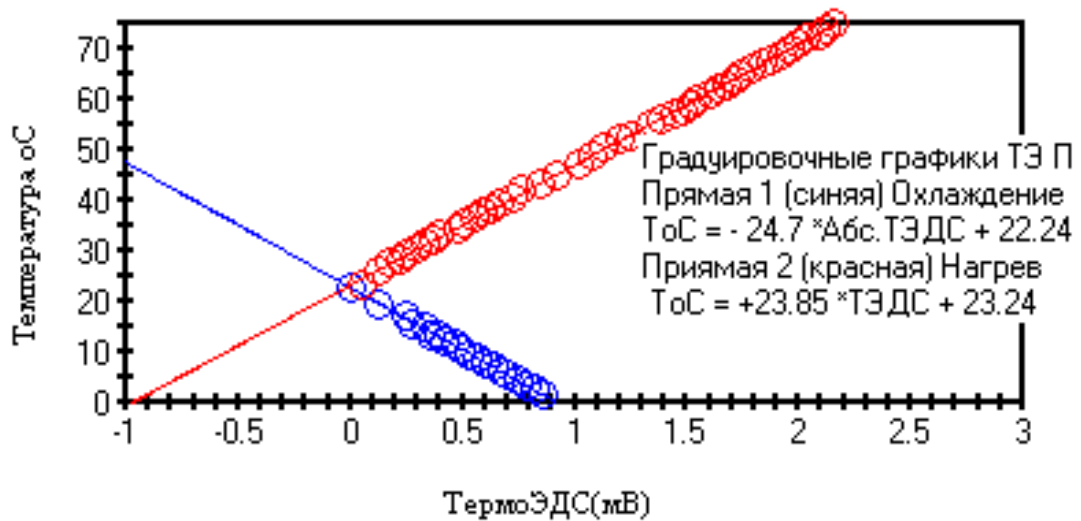


Рисунок 4.9 – Градуировочный график зависимости термоЭДС при нагреве/ охлаждении на термоэлементе ТЕС1-12706

На рисунке 4.10 представлены зависимости термосопротивления ТС от температуры для двух образцов – высокопарафинистого образца нефти №2 MSP-10 Вах Нб с концентрацией Пар = 28,3 %, $\rho = 879 \text{ кг/м}^3$, кинетической вязкостью $\nu_{50} = 27,57$; $T_{\text{конд}} = 35,6 \text{ }^\circ\text{C}$ при облучении лазером $\lambda = 650 \text{ нм}$ и стандартного образца нефти Томского ЦСМ с Пар = 7 %, $\rho = 814 \text{ кг/м}^3$.

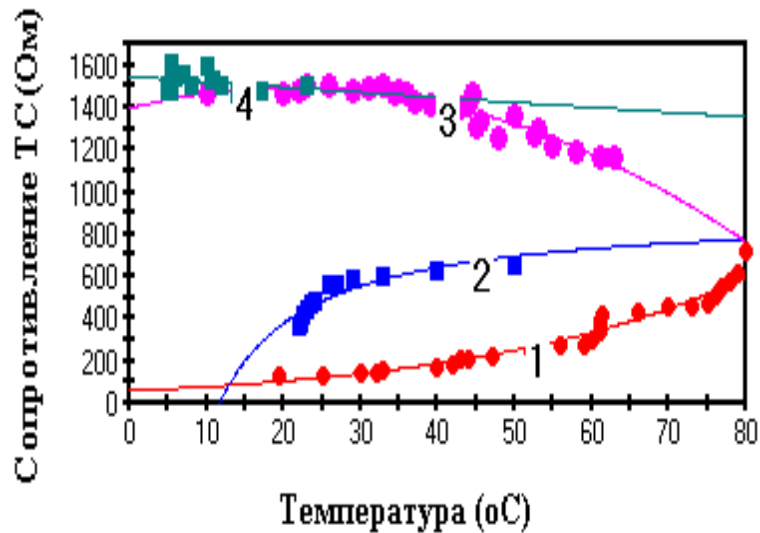


Рисунок 4.10 – Зависимости термосопротивления ТС от температуры для образцов – высокопарафинистой вьетнамской нефти MSP-10 с 28,3 % Пар (кривая 1 – нагрев, 2 – охлаждение) и стандартного образца нефти с 7 % Пар (кривая 3 – нагрев, 4 – охлаждение)

Кривые с $R^2=0,7-0,98$, СКО $S = 36-60$ описываются уравнениями:

1. Нагрев нефти MSP-10 при облучении лазером с $\lambda = 650$ нм:

$$R_{TC} = 59,8 \exp(0,028T \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (4.13)$$

2. Охлаждение $R_{TC} = -10589,5/T \text{ } ^\circ\text{C} + 908,4 \quad (4.14)$

3. Нагрев в стандартном образце с 7 % П:

$$R_{TC} = -0,2T^2 + 9,1T + 1396 \quad (4.15)$$

4. Охлаждение $R_{TC} = 1546T \quad (4.16)$

При сравнении графиков 1 и 2 для высокопарафинистого образца нефти MSP-10 с 28,3 % Пар видно, что наблюдается гистерезис при процессах нагревания-охлаждения во всем исследованном температурном диапазоне. Гистерезис характерен для фазовых переходов ФП в парафинистой нефти [8]. С использованием известной зависимостей [4.5], [4.6] температур плавления и

кристаллизации n-парафинов от числа атомов С можно утверждать, что ФП имеют место для n-парафинов строения $C_{15}H_{32}$ – $C_{42}H_{86}$. Для стандартного образца нефти с 7 % парафинов гистерезиса практически не наблюдается, т.е. фазового перехода парафина нет. Потенциально это еще один способ идентификации и измерения концентрации парафинов в нефти. Но данный способ еще требует развития и в нашем случае не обсуждается.

Потенциально это еще один способ идентификации и измерения концентрации парафинов в нефти. Но данный способ еще требует развития и в нашем случае не обсуждается.

В последнее десятилетие возросла потребность в т.н. SARA-анализе (saturates, asphaltenes, resins, aromatics – SARA), где парафины попадают в категорию насыщенных углеводородов (saturates), и которых трудно идентифицировать алканы из-за низкой амплитуды их сигнала (рисунок 4.11).

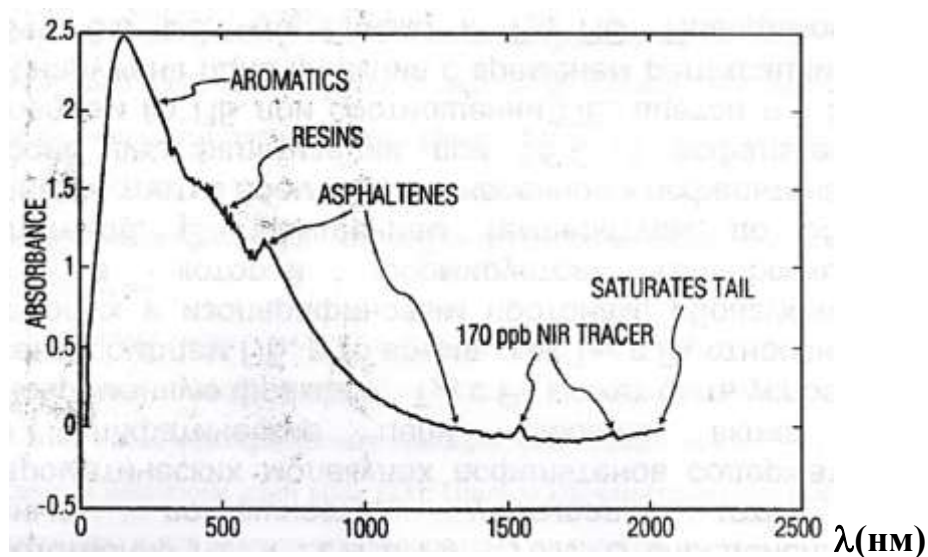


Рисунок 4.11 – SARA–спектр нефтяной дисперсной системы

Методом ПМР-релаксометрии данный анализ осуществлен в работе [1.54].

4.6 Многоэлементный приемник теплового и электромагнитного излучения электронных плат релаксометра ПМР

Из-за нечувствительности SARA-анализа к индивидуальным парафинам возникла необходимость в установке их контроля, в том числе в потоке лазерными датчиками излучения/поглощения. Это потребовало позиционирования источников лазерного излучения на базе роботизированных автономных комплексов [А5]. Испытанные в измерительном комплексе элементы, чувствительные в диапазоне $\lambda = 450\text{--}1800$ нм фототранзистор ВРW85В или отечественный фоторезистор ФР-1-4 на диапазон $\lambda = 1000\text{--}3200$ нм использованы для выявления дефектных деталей на платах релаксометра ПМР. Известно, что одним из проявлений дефекта радиодетали является превышение её температуры. Верхняя границы интенсивности безотказной работы $\lambda_{\max}(\tau)$ для доверительной вероятности $P(\tau) = 0,9$ будет находиться в пределах $\lambda_{\max}(\tau) \cdot \tau^{-1} = 10^{-5}\text{--}10^{-9}$, а сама вероятность безотказной работы обычно описывается экспонентой:

$$P(\tau) = \exp(-\lambda\tau) \approx 1 - \lambda\tau \quad \text{для } \lambda\tau < 0,1 \quad (4.17)$$

Для достижения уровня безотказности необходим постоянный контроль температуры. Из всех методов диагностики без отключения аппаратуры от работы, наиболее подходящей является локальная диагностика, при которой выявляются конкретные деградирующие или дефектные радиодетали по тепловыделению при нарушении агрегатного состояния, появлению тепловых неоднородностей и качеству пайки. Диагностика используется для устранения дефектов без отключения платы.

Нами предложен многоэлементный фотоприемник (МФП) теплового (ИК) и электромагнитного излучения диапазоне в виде матрицы, накладываемой при диагностике на радиотехническую плату и получен

патент РФ № 2846537 от 24.02.2025 [А10] для бесконтактного измерения излучений и температуры в диапазоне 380–3200 нм.

В фотоэлектронике для этих целей чаще используются классические полупроводники – кремний и германий [3.7]. Известно изобретение по патенту № 2519024 [4.7], относящееся к многоэлементным или матричным фотоприёмникам на основе антимида индия, чувствительным в диапазоне 3–5 мкм. Конструкция включает матрицу фоточувствительных элементов (МФЧЭ) на фотодиодах, кремниевый МОП-мультиплексор, микрокриогенную систему (МКС) и корпус с окном для приёма ИК-излучения; МФЧЭ поэлементно скоммутирована с МОП-мультиплексором от каждого фотодиода и контакта к общей базе (подложке).

Недостатком данного изобретения является сложность конструкции, далекий спектральный диапазон и необходимость в системе охлаждения.

Детектирование ИК излучения несет информацию о температуре тел, что применяется для обнаружения техники в условиях ограниченной видимости. Основной проблемой детектирования ИК излучения является малый коэффициент поглощения полупроводниковыми материалами. Действительно, энергия кванта в ИК недостаточна и это заставляет применять различные конструкции для концентрации ЭМ поля, например решетки или антенны. Но подобные концентраторы поля обычно являются резонансными, то есть работают в узком спектральном диапазоне. Создание р-п-переходов в материалах легированием приводит к снижению подвижности носителей и увеличению времени отклика.

Для решения этой проблемы предложены и реализованы детекторы, где генерация фототока не требует р-п – перехода, например, использующие явление фотонного ветра [4.8], плазменного увлечения [4.9], термоэлектрического эффекта на биметаллических контактах [4.10]. Первый эффект является слабым в меру малости импульса фотона по сравнению с импульсом электрона в полупроводнике, второй требует полупроводниковых материалов со сверхвысокой электронной подвижностью, третий является

сложным в реализации из-за необходимости процессов совмещения и литографии.

Из области техники известно устройство-аналог «Тепловой приемник оптического излучения» по патенту №2397458 [4.11], который содержит корпус в виде прямоугольного металлостеклянного тела. Термочувствительные элементы ориентированы на плоскости приёмной площадки в виде мозаики из элементов, расположенных по концентрическим окружностям с радиусами, которые увеличиваются на каждой последующей окружности от центра круга и равны удвоенному размеру элемента по сравнению с предыдущей (рисунок 4.12).

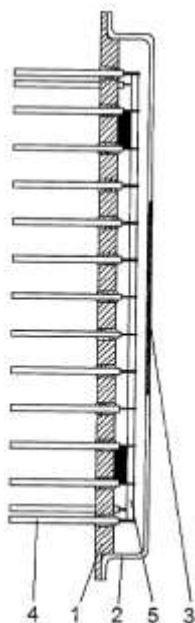


Рисунок 4.12 – Конструкция теплового приёмника излучений включает: 1 – основание, 2,3 – крышку с окном 4 из материала, прозрачного для регистрируемого излучения (например, BaF_2); на основании 1 с диэлектрической прокладкой закреплена диэлектрическая подложка 5, на поверхность которой со стороны входного окна нанесены приёмные элементы 6, формирующие термочувствительный слой.

Позолоченные выводы 4 размещены на основании корпуса 1

Первым патентом-прототипом является патент РФ №2811537 [4.12].

В тепловом приемнике излучения использован кварцевый кристаллический элемент, выполненный в форме мезаструктуры, с нанесенными на его поверхность тонкопленочными электродами. В

приемнике используют контактные пружины из материала с большим тепловым сопротивлением (манганина); на поверхность тонкопленочного электрода нанесено поглощающее покрытие для исключения отвода тепла от кварцевого кристаллического элемента; внутренний объем приемника вакуумирован; против электрода с поглощающим покрытием расположено входное окно, выполненное из прозрачного в ИК диапазоне материала. Недостатками изобретения является сложность и хрупкость конструкции, зависимость от температуры.

Для усиления поглощения известны технические решения, основанные на структурировании поверхности чувствительного материала – эффекты «развитой поверхности», описанные в патенте США CN №111987111 А [4.13], где поверхность полупроводникового слоя, выполнена в виде ломаной линии для необходимости достижения дипольного антенного резонанса. Результаты достигаются благодаря эффекту усиления локальной напряженности электрического поля электромагнитной волны вблизи заостренных объектов. Эффект является нерезонансным, то есть наблюдается в широком диапазоне длин волн.

Еще одним близким к заявляемому нами изобретению является второй патент-прототип №2816104 [4.14]. Изобретение относится к детекторам ЭМИ ИК-диапазонов на основе двумерных материалов (ДМ). Сущность изобретения в том, что в детекторе ЭМИ, включающем чувствительный элемент из ДМ, снабженном двумя металлическими контактами, граница между одним контактом и ДМ выполняется гладкой, а вторая граница – микроструктурированной в форме ломаной линии, содержащей острые углы, направленные остриями в сторону ДМ. Технические результаты заключаются в расширении диапазона рабочих температур, диапазона детектируемых длин волн - от единиц микрометров до единиц миллиметров, возможности использования произвольных тонкопленочных материалов в качестве чувствительного элемента, в том числе с низкой подвижностью порядка менее $10^3 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Однако, антенный дипольный резонанс требует

размера выступа и меандра порядка длины волны излучения, что приводит к нерациональному использованию площади детектирующего элемента, особенно в дальнем ИК и терагерцовом диапазонах, где размер контакта составляет от десятков микрон до единиц миллиметров. Кроме того, в этом случае появляется большое число поверхностных дефектов, что снижает скорость срабатывания. Ничего в описании патента не сказано о линейной зависимости выходного сигнала от падающего лучистого потока вследствие асимметричного усиления поля только вблизи одного из контактов «металл – двумерный материал». Но из рисунка патента [4.14] видно, что Сигнал/Шум меняется в очень широких пределах (от 5 до $5 \cdot 10^7$ Гц^{-1/2}), напряжение фототока меняется от – 0,05 до +0,13 мВ в диапазоне концентрации носителей n-p, см⁻² в $\pm 4 \cdot 10^{12}$.

В предлагаемом нами изобретении – многоэлементный приемник теплового и электромагнитного излучения (МЭПТИ) включает набор фоторезисторов и кварцевых элементов, выполненные в форме инвертированных мезоструктур, при этом на элементы нанесена пленка толщиной, меньшей длины волны света, деленной на показатель преломления этого материала. В МЭПТИ электрические сигналы переменного напряжения, снимаемые с кварцевых кристаллических элементов и фоторезисторов (на основе фоточувствительных элементов из сернистого свинца в диапазоне 1,0–3,2 мкм) подмешиваются к резонансной частоте генератора частоты релаксометра протонного магнитного резонанса (ПМР). С помощью МЭПТИ по изменению резонансной частоты релаксометра ПМР определяют температуру излучающего элемента диагностируемой поверхности (платы, элемента блока, отдельного узла).

Такая возможность предоставляется потому, что температура $T(^{\circ}\text{C})$ диагностируемой поверхности может быть определена из частоты $\nu_{\text{кв}}$ (МГц) вибраций кварцевых элементов по формуле [4.15]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 169491\nu_{\text{кв}}(\text{МГц}) - 846525, \quad (4.18)$$

которая отражает линейную зависимость между $T(^{\circ}\text{C})$ и $\nu_{\text{кв}}(\text{МГц})$ при определении температуры поверхности диагностируемого объекта.

Изменение резонансной частоты $\nu_0(\text{МГц})$ релаксометра ПМР можно контролировать по таким ПМР-параметрам, как амплитуда сигнала спин-эхо $A_1(\text{y.e.})$ и временам спин-спиновой релаксации $T_2(\text{мс})$, зависимости которых от частоты $\nu_0(\text{МГц}) = 14,35 \text{ МГц}$ представлены на рисунке 4.13.

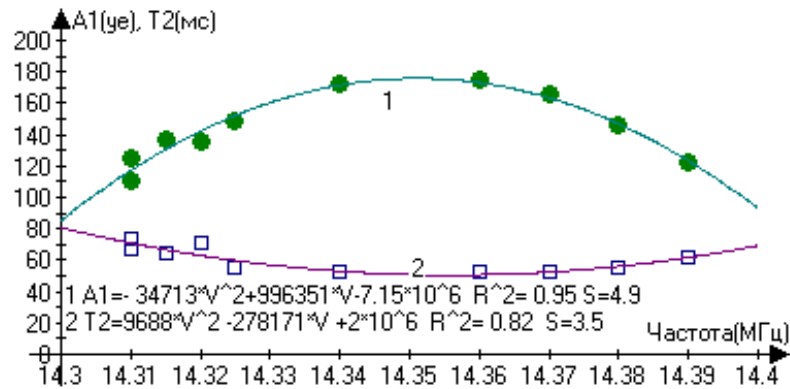


Рисунок 4.13 – Зависимости первой амплитуды A_1 спин-эхо (кривая 1) и времен спин-спиновой релаксации T_2 от отклонений от частоты резонанса

Наилучший коэффициент корреляции $R^2 = 0,95$ наблюдается для амплитуд сигналов спин-эхо $A_1(\text{y.e.})$, зависимость которых от ν_0 в диапазоне $\Delta\nu_0 = 14,31-14,39 = 80 \text{ кГц}$ с СКО = 3,1, описываются как:

$$A_1 = -34713\nu_0^2 + 996351\nu_0 - 715000 \quad (4.19)$$

Из современных синтезаторов резонансной частоты для ЯМР-релаксометров на основе прямого цифрового синтеза (DDS) рекомендуется AD9850, обеспечивающий сигнал до 62,5 МГц (половина опорной частоты 125 МГц) с шагом 0,0291 Гц. На рисунке 4.14 приведена принципиальная схема синтезатора вместе с цепями управления.

2. повысить линейность чувствительных элементов в форме пленки по прототипу [4.14];

3. снизить погрешность (3,1 %) измерений частоты и соответственно температуры.

5 РАЗРАБОТКА НА БАЗЕ МЕТОДОВ ПМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ И ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРАФИНА В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ, ТЕМПЕРАТУР ИХ ЗАСТЫВАНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ Н-ПАРАФИНОВ ПО ИХ СТРОЕНИЮ

Результаты главы 5 опубликованы в работах автора [А3, А4, А6, А7]

5.1 Зависимости сигналов на фототранзисторе от свойств нефтей и зависимости по данным ЯМР ВР

Для оценки/подтверждения чувствительности метода ЛСФМ, предварительно были получены зависимости сигнала на фототранзисторе (СФТ) (мВ) от физико-химических свойств (ФХС) нефти, включающей в своем составе ССЕ – концентрации серы $S(\%)$ и вязкости η (сП), а также плотности ρ (кг/м³) в тяжелых нефтях ПАО «Татнефть» и «Транснефть – Прикамье». Зависимости приведены на рисунке 5.1.

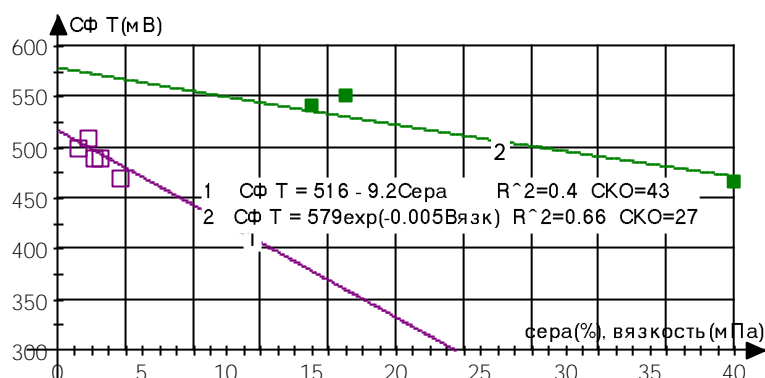


Рисунок 5.1 – Зависимость сигнала на ФТ от концентраций серы (1) и вязкости (2)

Они с коэффициентом корреляции $R^2 \approx 0,55$ и СКО ≈ 35 описываются:

$$СФТ = 516 - 9,2S \quad (5.1)$$

$$\text{СФТ} = 579 \exp(-0,0058\eta) \quad (5.2)$$

После преобразования ФХС выражаются уравнениями в удобной форме:

$$S = 4,3 - 0,004\text{СФТ} \quad (5.3)$$

$$\eta = 69555/\text{СФТ} - 112 \quad (5.4)$$

Зависимость сигнала на фототранзисторе СФТ от плотности – важная компонента разработки метода оперативного контроля парафина в исследуемой нефти, а также бензина, нефраса и растворителя, т.к. многие характеристики коррелируют [8] с плотностью нефти. Полученная зависимость приведена на рисунке 5.2.

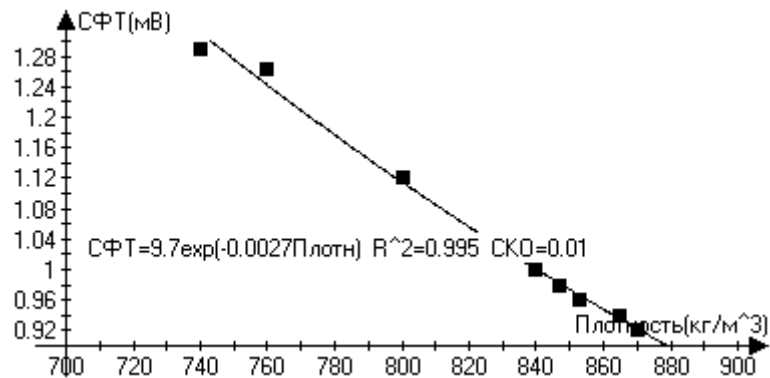


Рисунок 5.2 – Зависимость СФТ от плотности ρ_{20} нефтей, бензина, нефраса

Зависимость с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,995$ и СКО = 0,01 описывается уравнением:

$$\text{СФТ} = 9,7 \exp(-0,0027\rho_{20}) \quad (5.5)$$

Или после преобразования к удобной форме:

$$\rho_{20}(\text{кг/м}^3) = 841,5 - 370 \ln \text{СФТ}(\text{мВ}) \quad (5.6)$$

Из рисунка 5.2 видно, что с ростом ρ_{20} нефтяной дисперсной системы СФТ экспоненциально падает вследствие рассеяния и поглощения. Но следует отметить, что перепад СФТ составляет $\Delta\text{СФТ} = 0,38$ мВ, что говорит об очень небольшом изменении оптической плотности для плотности в диапазоне её изменения 740–870 кг/м³, что надо учитывать при интерпретации данных.

Можно предполагать, что по мере увеличения концентрации парафинов Пар под действием сил Ван-дер-Ваальса должна возрастать их степень ассоциированности и, следовательно, должны наблюдаться рост населенностей протонов P_B (рисунок 5.3) и укорочение времен релаксации T_{2B} (рисунок 5.4), фиксируемых экспериментально через площади линии спектра ЯМР высокого разрешения от CH_2 - характеристические группы, полученным на спектрометре Tesla-487 на частоте 100 МГц.

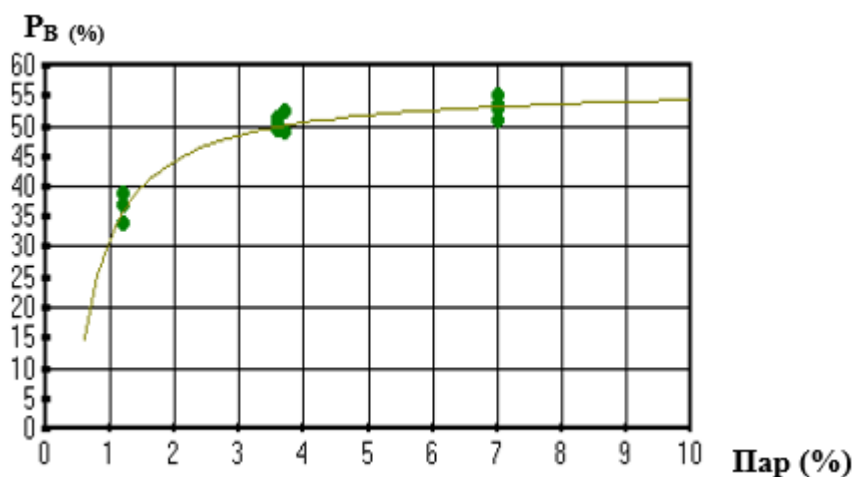


Рисунок 5.3 – Зависимость P_B от концентрации n-парафинов (%)

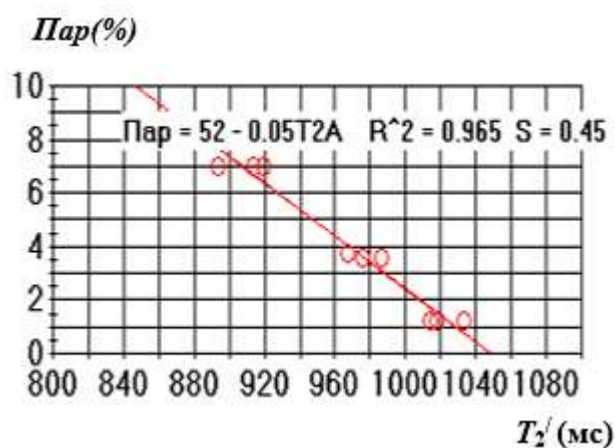


Рисунок 5.4 – Зависимость Пар(%) от T_2' (мс) по данным ЯМР ВР

Населенность протонов фазы В описывается уравнением:

$$P_B = 56,8 - 25,3/\text{Пар} \quad (5.7)$$

Таким образом, появляется еще один канал верификации характеристик дисперсионной среды (парафинов) нефти по населенностям протонов и по площади линий спектра ЯМР высокого разрешения от CH_2 -групп. Но для этого необходимо иметь сложный спектрометр ЯМР высокого разрешения, что возможно только в специализированных лабораториях, но не на потоке.

Величину абсолютной ошибки измерения γ_{AC} для парафина Пар(%) методом ПМР-релаксометрии в соответствии с теорией ошибок [4.3] можно вычислить по формуле $\gamma_{ABC} = \frac{t_{\alpha n} S_i}{\sqrt{n}}$, где $t_{\alpha n}$ – коэффициент Стьюдента, $S \approx 0,4$ – СКО. Для доверительного интервала $P_d = 0,95$ имеем величину $t_{\alpha n} = 2,2$. Поскольку СКО равно $S \approx 0,4$, абсолютная ошибка составит $\gamma_{ABC} = 2,2 \cdot (0,4) / 3,46 = 0,25$, и основная приведенная погрешность ОПП (при максимальном Пар $\approx 25\%$) при измерениях методом ПМРР (хотя в нефтях концентрация нафтенов может достигать до 75% [1.1]) составит $\text{ОПП}_{\text{ПАР}} = \gamma_{ABC} \cdot 100\% / 50 \approx 1,1\%$, при n накоплении ошибки снизятся в $(n)^{0,5}$ раз.

5.2 Зависимость сигнала на фототранзисторе (СФТ) от концентраций парафина и взаимные корреляции ЛСФМ и ПМРР

Для разработки методики измерения концентраций парафина в нефти экспериментально были получены зависимости СФТ от концентрации Пар(%) для нефтей СИКНС (Транснефть) и СИКН (Татнефть) при облучении красным, зеленым и фиолетовым лазерными светодиодами (рисунок 5.5). Используемые диодные лазеры имели следующие энергии квантов, вычисляемые из длин волн, описанных в главе 4 по формуле:

$$h\nu = hc/\lambda \sim 1,2 \cdot 10^5 / \lambda \quad (5.9)$$

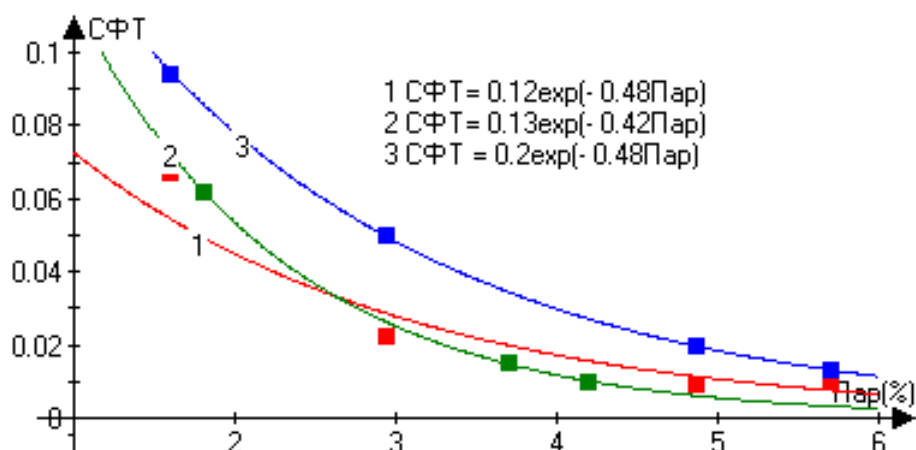


Рисунок 5.5 – Зависимости СФТ(В) от концентрации Пар(%) для нефтей СИКНС (Транснефть) и СИКН (Татнефть) при облучении красным лазером (кривая 1), зеленым (кривая 2) и фиолетовым лазером (кривая 3)

Как видно из рисунка 5.5, для тяжелых нефтей СИКНС и СИКН, при облучении разными лазерами, зависимости описываются близкими экспонентами, свидетельствующем о росте поглощения со снижением значений СФТ, но СФТ при облучении фиолетовым лазером максимально, что подтверждает выводы, сделанные в Главе 3 из зависимостей на рисунке 3.11 о максимальном поглощении от наибольшего кванта фиолетового лазера и соответственно максимального инкремента времени спин-спиновой релаксации.

Для установления наличия корреляции СФТ с параметром ПМР – временем T_{2B} (мс) протонов парафинов в адсорбционно-сольватной оболочке ССЕ, на рисунке 5.7 представлены зависимости СФТ(мВ) и T_{2B} (мс) от Пар(%).

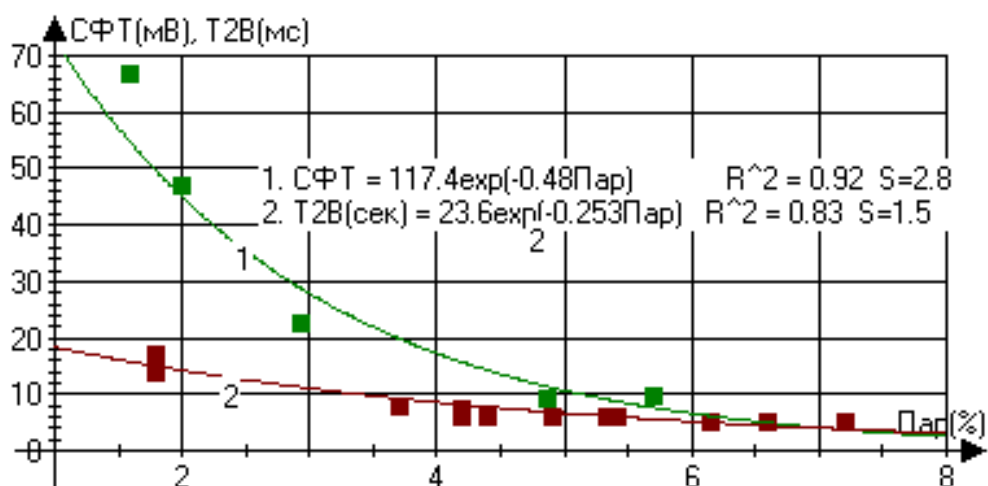


Рисунок 5.6 – Зависимости СФТ(мВ) при облучении лазером с $\lambda = 525$ нм, мощностью 200 мВт и времен релаксации T_{2B} (сек) при измерении релаксометром ПМР-NP1. 1 – СФТ на фототранзисторе, 2 – времена T_{2B} (мс) от % парафинов в стандартных образцах

Кривые описываются с $R^2 = 0,87$ и СКО $S \approx 5$ соотношениями на рисунке 5.6.

Из уравнений, приведенных на рисунке 5.6, получаем удобные для использования соотношения Пар(СФТ) и Пар(T_{2B}):

$$\text{Пар} = 9,92 - 2,08 \ln \text{СФТ} \quad (5.10)$$

$$\text{Пар} = 125 - 3,95 \ln T_{2B}(\text{мс}) \quad (5.11)$$

Сигналы на рисунке 5.6 свидетельствуют о взаимных корреляциях между ПМР-релаксометрией и лазерной спектрофотометрией, отличаясь коэффициентами и показателями экспоненты. Приравнивая правые части уравнений (5.10) и (5.11), получим:

$$T_{2B}(\text{мс}) = 1,93 \text{СФТ}^{0,526} (\text{мВ}) \quad (5.12)$$

Ошибка измерения T_{2B} (мс) через СФТ составит $\delta \approx \pm 0,34$ %, а точнее среднее от $\pm 0,30$ % и $0,38$ %. Видим определенные отличия

предэкспоненциальных коэффициентов и показателей экспоненты, что ожидаемо для этих разных методов. С ростом числа парафинов в сольватной оболочке T_{2B} падает из-за увеличения вязкости и соответственно сигнал на СФТ несколько падает (на максимум $\Delta\text{СФТ} = 0,14 \text{ В}$) при прохождении сквозь нефть с ССЕ в её составе. Видно, что оба метода позволяют верифицировать друг друга и взаимно уточнять данные. Таким образом можно составить словесный алгоритм методики измерения парафинов в нефтях:

5.2.1 Методика измерения n-парафинов в нефтях

1. В ноутбуке включить программу Minipulse T_2-T , включить релаксометр;
2. Установить пробирку, заполненной нефтью до верхнего уровня катушки индуктивности в датчик Релаксометра ПМР;
3. Установить в термостате температуру, необходимую для измерений;
4. Через интерфейс, показанном на рисунке 4.1 настроить параметры измерений времен спин-спиновой релаксации: период $T(\text{с}) = 1-10$ сек запуска серии импульсов КПМГ $90^\circ-(180^\circ - T)_N$, интервал τ (мкс) = 200–500 мкс между 180° -ми импульсами, числа импульсов N (выбирается для охвата динамического диапазона изменений амплитуд спин-эхо), число $n = 3-30$ накоплений измерений (выбирается из лимита времени измерений);
5. Стартовать измерения (без лазера), выждать установленное число накоплений;
6. В правой части логарифмов амплитуд спин-эхо (СЭ) курсор вывести на начало линейной части серии СЭ, провести через них «линейку»;
7. Нажать кнопку вычитания теоретических значений «линейки» из экспериментальных значений СЭ и повторить п.6;
8. Повторить пп.6,7.

9. Считать результаты со значениями времен спин-спиновой релаксации T_{2B} и населенность её протонов R_{2B} , высвеченные на интерфейсе в его центральной части, запомнить параметры;

10. Включить лазер на определенную длину волны;

11. Повторить пп.5–8 при включенном лазере и получить значения T_{2B}^* при облучении лазером;

12. С фототранзистора считать значения сигнала (СФТ) и запомнить значения СФТ в базе данных ноутбука;

13. Из значений времен релаксации T_{2B}^* вычесть значения времен релаксации T_{2B} без облучения, получить инкремент ΔT_{2B} ;

14. По формуле (5.11) вычислить концентрацию парафина в нефти методом ПМР-релаксометрии. Запомнить значения в базе данных ноутбука;

15. По формуле (5.10) вычислить концентрацию парафина в нефти методом ЛСФМ. Запомнить значения в базе данных ноутбука;

16. Сравнить значения концентраций парафинов, полученные данными двумя методами и рассчитать их среднее значение. Разница не должна превышать 2 %, точность амплитудных измерений релаксометром ПМР;

17. Если разница концентраций превышает 2 %, повторить измерения при большем числе накоплений измерений методами ПМРР и ЛСФМ.

Скорость релаксации – еще один количественный ПМР-параметр для процесса измерения концентрации парафинов и идентификации их структуры по числу атомов С. Важные выводы можно сделать из рисунка 5.7, где представлены зависимости скоростей спин-спиновой релаксации в фазах нефти А и В: $R_{2A} = 1/T_{2A}(c^{-1})$ и $R_{2B} = 1/T_{2B}(c^{-1})$ от концентрации парафина Пар(%) в стандартных образцах Томского ЦСМ и R_2 от длины CH_2 -цепочек CL_{mix} жирных кислот по данным [5.1], отличающихся от парафинов только наличием на концах CH_2 цепочек групп $-COOH$ вместо $-CH_3$. Жирные кислоты (ЖК) – это алифатические одноосновные карбоновые кислоты, аналоги n-парафинов.

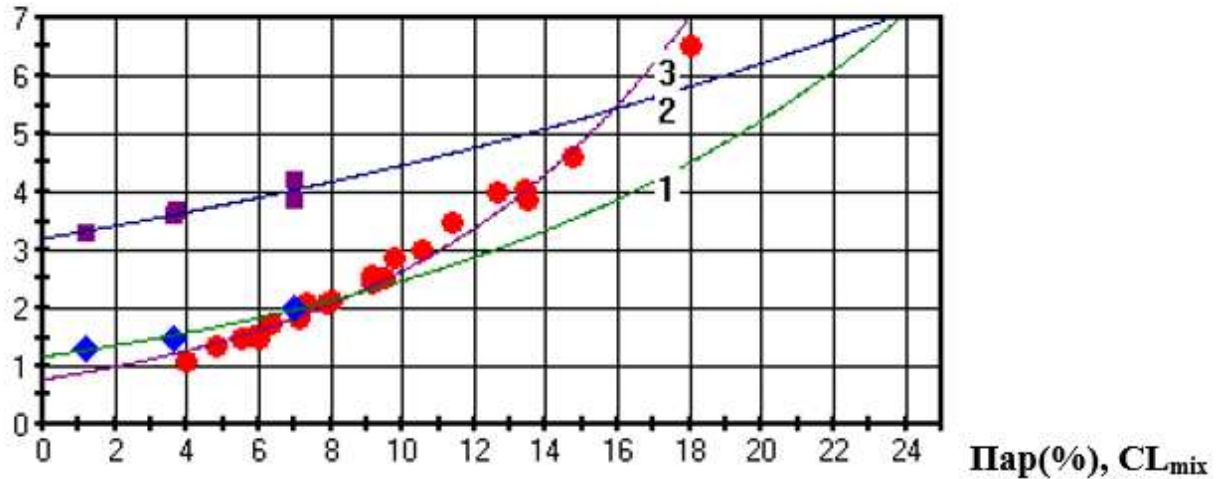
$R_{2A,B}, R_{2CL_{mix}} (c^{-1})$ 

Рисунок 5.7 – Зависимости R_{2A} и R_{2B} фаз А и В от концентрации Пар в стандартных образцах Томского ЦСМ (кривые 1,2), и $R_{2CL_{mix}}$ от длины цепей CL_{mix} жирных кислот – аналогов парафинов (кривая 3 по [5.1])

С ростом концентрации Пар и длины их цепочек растет скорость релаксации, т.е. падают времена релаксации T_{2A} и T_{2B} . Налицо пропорциональность между параметрами релаксации и длиной цепочек CL_{mix} , жирных кислот, описываемые соотношениями (5.13, 5.14).

Зависимости для R_{2B} и CL_{mix} описывается соотношениями:

$$R_{2B} = T_{2B}^{-1} = 3,2 \exp(0,033 \text{Пар}) \quad (5.13)$$

$$R_{2CL_{mix}} = 0,78 \exp(0,12 CL_{mix}) \quad (5.14)$$

Как видно из рисунка 5.7, наблюдается качественное (и частично количественное вблизи точки пересечения) совпадение зависимостей скоростей спиновой релаксации $(T_{2A,B})^{-1}$ фаз А и В нефти и жирных кислот из работы [5.1]. С ростом концентрации парафинов растет длина цепочек CL_{mix} и соответственно растет их упорядоченность, приводящая к сокращению времен релаксации $T_{2A,B}$. Точки пересечения кривых 1, 2 с кривой 3 важны для идентификации числа атомов углерода в парафинах. Так, можно предполагать, что ниже точки пересечения $\text{Пар}(\%), CL_{mix} = 7$ длина цепочек n-парафинов соответствует легким

парафинам с числом атомов углерода $C = 2-7$, имеющим длинные времена релаксации T_{2A} дисперсионной среды. Диапазон $\text{Пар}(\%) = CL_{\text{mix}} > 8$ соответствует молекулам $C_8H_{18}-C_{36}H_{74}$ с временами релаксации T_{2B} , которые можно отнести к жидким парафинам, адсорбированным на оболочке ССЕ. Выше (по числу атомов C) точки пересечения кривых 2 и 3 при $\text{Пар}(\%) = CL_{\text{mix}} = 16$ парафины можно отнести к твердым парафинам, обычно присутствующим в нефти в виде кристаллов. То есть, в первом приближении парафины в нефтях в фазе А (в маслах), максимально присутствуют в виде легких молекул $C_4H_{10}-C_7H_{16}$, а в фазе В с $R_{2B} = T_{2B}^{-1}$ соответствуют максимальному количеству $C_8H_{18}-C_{36}H_{74}$ с максимумом при $C_{23}H_{68}$ (рисунок 2.8).

Это служит обоснованием для определения концентраций парафинов по T_{2B} .

Зависимости концентрации Пар от R_{2B} описываются уравнениями:

$$\text{Пар}(\%) = 3,03(\ln R_{2B}(c^{-1}) - 1,16) \quad (5.15)$$

$$CL_{\text{mix}} = 8,33(\ln R_{2CL_{\text{mix}}} + 0,25) \quad (5.16)$$

Объединяя уравнения (5.15) и (5.16), получим корреляцию СФТ с T_{2B} для парафинов:

$$T_{2B} \text{СФТ} + 0,02T_{2B} - 0,043\text{СФТ} = 0,0145 \quad (5.17)$$

5.3 Зависимости параметров ПМР и температуры T_3 застывания в нефти и дизельном топливе от температуры и концентраций парафина

На рисунке 5.8 представлены полученные при температурах 50°C и 16°C зависимости T_{2A} , T_{2B} в искусственных образцах, приготовленных добавками

разных количеств выделенного из ДТ парафина (депарафината) в депарафинированное дизельное топливо.

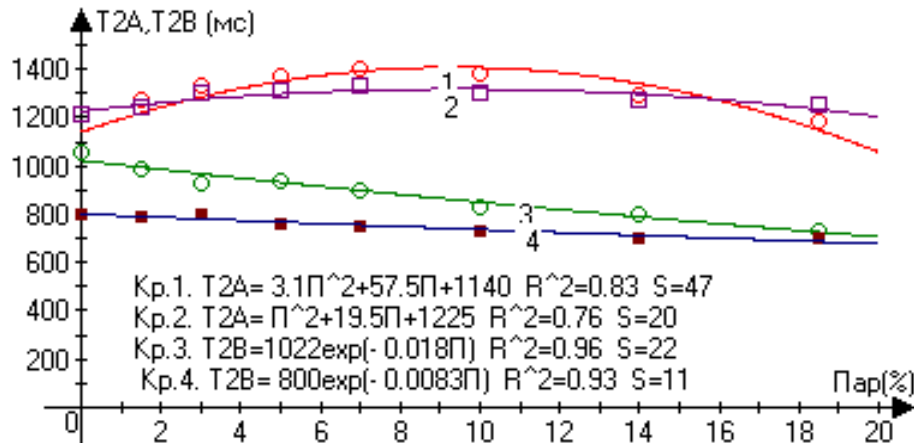


Рисунок 5.8 – Зависимости времен релаксации $T_{2A,B}(\Pi)$ от Пар в нефти. Здесь О, о – T_{2A} ,

T_{2B} (кривые 1, 3), измеренные при 50 °С, и □, ■ – T_{2A} , T_{2B} (кривые 2, 4) при 16 °С

Как это видно из рисунка 5.9, зависимость T_{2A} (кривая 1), измеренная при температуре 50 °С имеет максимум при концентрации Пар ≈ 7 %, что можно интерпретировать как достижение при 50 °С дисперсионной средой (характеризуемой T_{2A}) минимальной вязкости η при Пар ≈ 7 %. Такой вывод сделан на основании ранее установленной зависимости η от T_2 [5.2]:

$$\eta = 1,12(T/298 \cdot T_{2A})^{1,25} \quad (5.18)$$

Времена релаксации T_{2B} , характеризующие протоны в адсорбционно-сольватной оболочке ССЕ на кривой 3, с ростом концентрации парафина падают, что вполне естественно объясняется повышением вязкости η с ростом числа молекул по формуле [2.1]:

$$T_{2B} = (1,15/\eta^{0,5})(T/298)^{0,5} \quad (5.19)$$

Рост зависимостей T_{2A} и R_B до 7 %, по-видимому, связан с ростом ассоциаций парафинов и адсорбцией алканов из среды в парафиновые ассоциаты. Тогда, для оставшихся в дисперсионной среде нафтеновых и ароматических молекул возрастает стерическая свобода молекулярного движения, что ведет к росту T_{2A} . При концентрации выше 7 % ассоциаты, по-видимому, начинают оказывать тормозящее стерическое воздействие на трансляционную подвижность нафтенов, что приводит к укорочению времен релаксации T_{2A} .

Такой вывод подтверждается также зависимостями населенностей протонов этой фазы В при температурах 50 и 16 °С на рисунке 5.9. Значения R_B также имеют максимум при 7 % Пар, и для ассоциированных парафинов населенность протонов растет с $R_B = 12 %$ до 19 %.

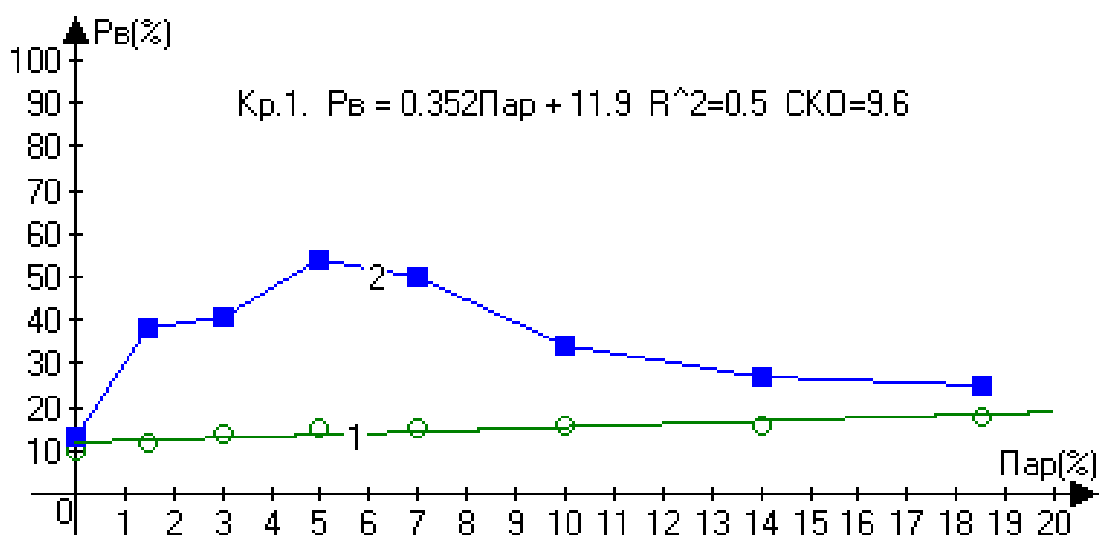


Рисунок 5.9 – Зависимость населенностей протонов R_B (Пар). Здесь о – R_B , измеренные

при 50 °С, ■ – R_B , измеренные при 16 °С

Уже при 16 °С имеет место образование зародышей надмолекулярных кристаллических структур n-парафинов, которые оттягивают из нафтеновой среды все линейные парафины, оставляя в дисперсионной среде в основном циклические нафтены, которые приобретают большую степень свободы

трансляционной подвижности, что приводит соответственно к более высоким значениям T_3 и времен релаксации T_{2A} .

Результаты комплексного исследования методами ЯМР, рентгенографической и ИК-спектроскопии показывают, что асфальтены способны содержать кристаллические фазы высокомолекулярных парафинов [5.3] На рисунке 5.10 приведено распределение числа N ассоциированных молекул парафинов в зависимости от температуры. Кривая 1 – распределение максимумов N , кривые $C_6 - C_{15}$ – кривые изменения числа ассоциированных молекул с температурой.

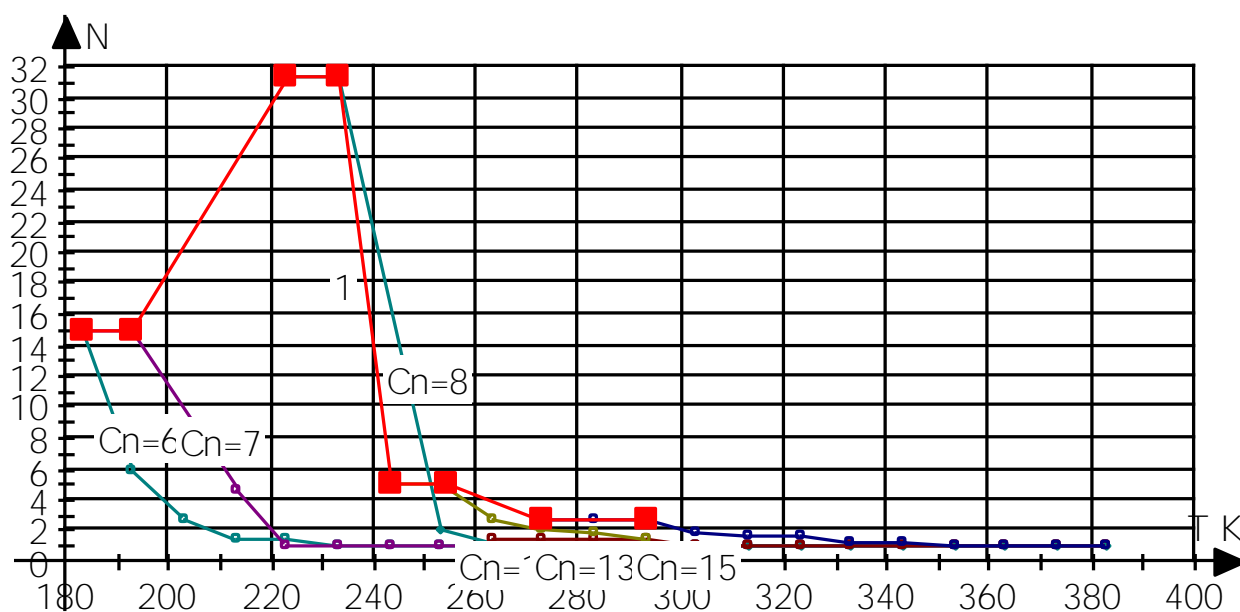


Рисунок 5.10 – Распределение числа N ассоциированных молекул парафинов в зависимости от температуры. Кривая 1 – распределение максимумов N , кривые $C_6 - C_{15}$ – кривые изменения числа ассоциированных молекул с температурой

На рисунке 5.11 приведена зависимость температур застывания T_3 (°C) от концентрации парафина Пар для разных нефтей. Из рисунка видно, что точки зависимости T_3 (Пар) для образцов №2,3,4 парафинистых нефтей месторождения Вах Н² имеют разброс, распределены в пределах $T_3 \approx 33,6 \div 37,5$, описывается уравнением:

$$T_3(^{\circ}\text{C}) = 12,2 \ln(\Pi) - 3,1 \quad R^2 = 0,795 \quad S = 0,94 \quad (5.20)$$

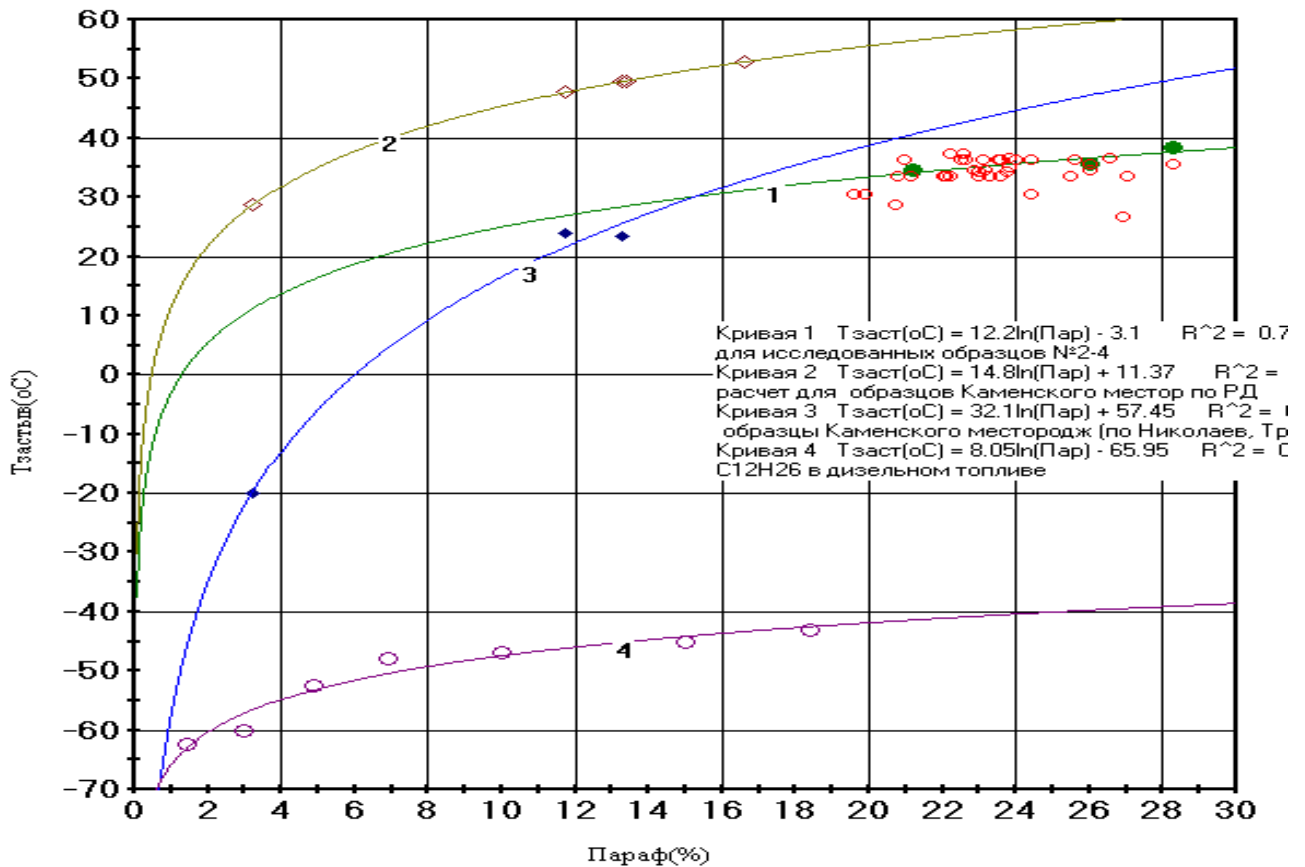


Рисунок 5.11 – Зависимости $T_3(°C)$ от концентрации парафина, кривые: 1 – образцы №2,3,4 Вах Нб, 2 – расчетные $T_3(°C)$ по РД39-9-478-80; 3 – для нефти Каменского месторождения, 4 – для парафина в дизельном топливе

По РД 39-9-478-80 рассчитываются температуры начала массовой кристаллизации парафина в поверхностных условиях, т.е. для разгазированных нефтей Западной Сибири [9]. Но расчет $T_3(°C)$ по РД 39-9-478-80 для нефтей Вах Нб дает двукратное отклонение от значений регламента T_3 этих нефтей и использован быть не может.

На рисунке 5.12 приведена зависимость $T_3(°C)$ от времени спин-спиновой релаксации $T_{2A}(мс)$ в тяжелых нефтях (Бурейкинская, Степнозерская, Зусеевская и Дёмкинская) плотностью больше $\rho = 921 \text{ кг/м}^3$. Зависимость с $R^2 = 0,96$ и СКО = 2,3 описывается уравнением:

$$T_3(°C) = 762 / T_{2A} - 72,5 \quad (5.21)$$

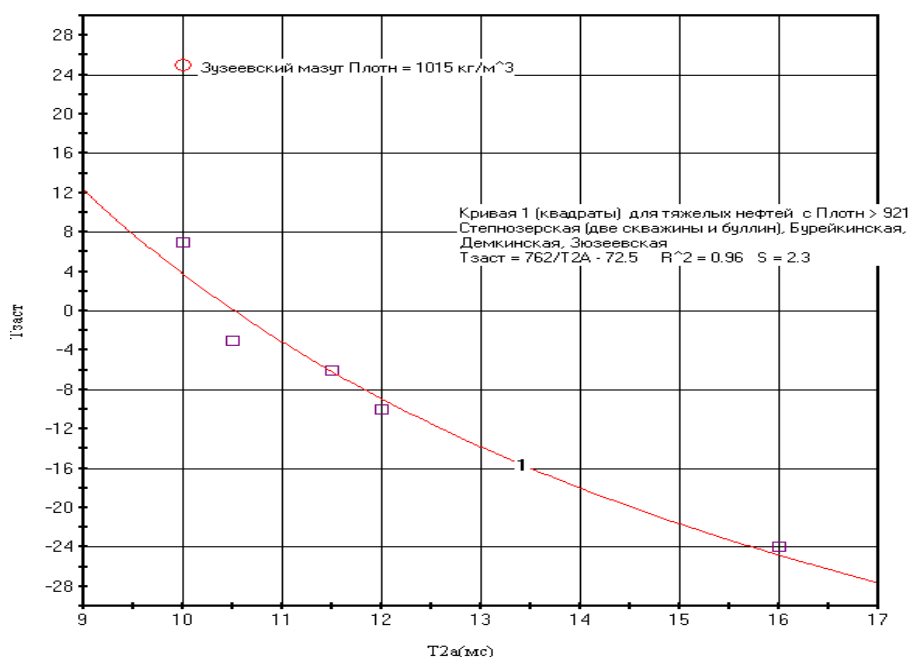


Рисунок 5.12 – Зависимость T_3 (°C) от времени T_{2A} (мс) в тяжелых нефтях (Бурейкинская, Степнозерская, Зузеевская и Дёмкинская) с $\rho > 921$ кг/м³

5.3.1 Методика измерения температур застывания T_3 нефти и дизельного топлива

1. В ноутбуке включить программу Minipulse T_2 -T, включить релаксометр;
2. Установить пробирку, заполненную нефтью до верхнего уровня катушки индуктивности, в датчик Релаксометра ПМР;
3. Установить в термостате температуру, необходимую для измерений;
4. Через интерфейс, показанном на рисунке 4.1, настроить параметры измерений времен спин-спиновой релаксации: период T (с) = 1–10 с запуска серии импульсов КПИМГ $90^\circ - (180^\circ - T)_N$, интервал τ (мкс) = 200–500 мкс между 180° -ми импульсами, числа импульсов N (выбирается для охвата динамического диапазона изменений амплитуд спин-эхо), число $n = 3$ –30 накоплений измерений (выбирается из лимита времени измерений);
5. Стартовать измерения (без лазера), выждать установленное число накоплений;

6. В правой части логарифмов амплитуд спин-эхо (СЭ) курсор вывести на начало линейной части серии СЭ, провести через них «линейку»;
7. Нажать кнопку вычитания теоретических значений «линейки» из экспериментальных значений СЭ;
8. Повторить пп.6,7;
9. Считать результаты со значениями времен спин-спиновой релаксации T_{2B} и населенность её протонов R_{2B} , высвеченные на интерфейсе в его центральной части, зафиксировать значения параметров;
10. Включить лазер на определенную длину волны;
11. Повторить пп.5–8 при включенном лазере и получить значения T_{2B}^* при облучении лазером;
12. С фототранзистора считать значения сигнала (СФТ) и зафиксировать значения СФТ в базе данных ноутбука;
13. В зависимости от значений T_{2A} По формулам (5.21, 5.22) вычислить температуру застывания нефти методом ПМР-релаксометрии. Сохранить значения в базе данных ноутбука;
14. По формулам (5.23, 5.24) с использованием измеренных ранее методом ЛСФМ средних концентраций парафинов в нефти вычислить температуру застывания нефти. Сохранить значения в базе данных ноутбука;
15. Сравнить значения температуры застывания, полученные данными двумя методами и рассчитать их среднее значение. Разница должна быть $<2\%$, точность амплитудных измерений релаксометром ПМР;
16. Если разница температуры застывания превышает 2% , повторить измерений при большем числе накоплений.

5.4 Зависимости температур застывания T_3 от времен релаксации T_{2A} и концентрации Пар в дизельном топливе

На рисунке 5.13 приведена зависимость $T_3(^{\circ}\text{C})$ от времен $T_{2A}(\text{мс})$ для дизельного топлива плотности $\rho = 722 \text{ кг/м}^3$ и вязкости $\eta = 1,56 \text{ мПа}$ в диапазоне $T_3(^{\circ}\text{C}) = -70 \div -40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

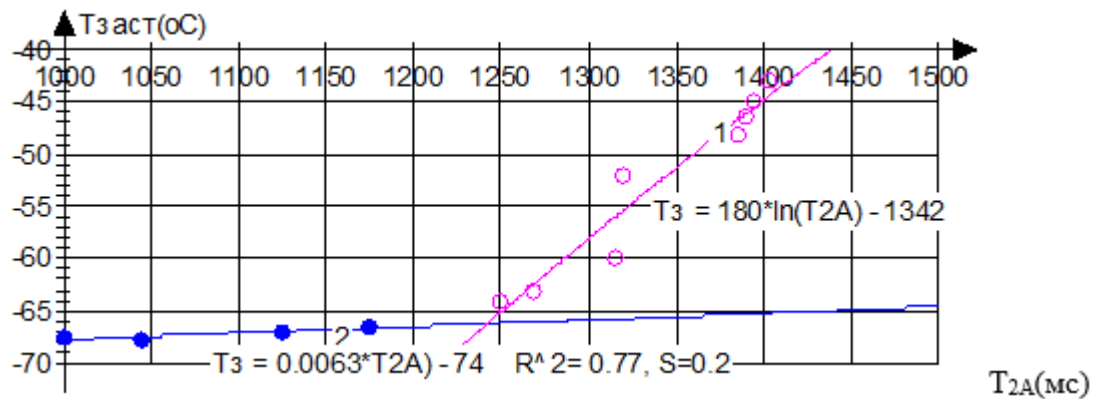


Рисунок 5.13 – Зависимость $T_3(^{\circ}\text{C})$ от $T_{2A}(\text{мс})$ для дизельного топлива

Полученная зависимость для ДТ описывается кривыми 1 и 2, меняющими наклон на границе $T_{2A} = 1250 \text{ мс}$, которые описаны двумя уравнениями:

$$T_3(^{\circ}\text{C}) = 180 \ln T_{2A} - 1342 \quad (5.21)$$

$$T_3(^{\circ}\text{C}) = 0,0063 \ln T_{2A} - 74 \quad (5.22)$$

С другой стороны, по данным лабораторных анализов установлена корреляция между температурой застывания T_3 и концентрацией выделенного из ДТ н-парафина Пар, приведенная на рисунке 5.14.

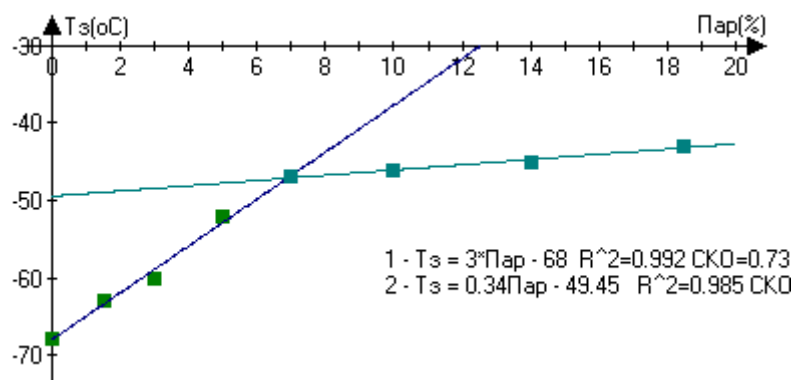


Рисунок 5.14 – Зависимость температуры застывания $T_3(\Pi)$ ДТ от Пар

Зависимость описывается уравнениями:

$$\text{при Пар} < 7 \% \quad T_3 = 3\text{Пар} - 68 \quad (5.23)$$

$$\text{при Пар} > 7 \% \quad T_3 = 0,34\text{Пар} - 49,45 \quad (5.24)$$

То есть, T_3 имеет излом при Пар = 7 % и растет с ростом концентрации Пар, поскольку температура застывания определяется дисперсионной средой, а надмолекулярные кристаллические структуры оставляют в среде только легкие алканы и нафтены легкокипящей фазы ДТ.

5.5 Инкременты времен релаксации при облучении на длине волны 1825 нм Альметьевнефти с добавками твердого парафина $C_{22}H_{46}$

Из спектров поглощения нефтей в ближней инфракрасной области (БИК) видно, что один из пиков поглощения нефтей с величиной пропускания всего в 20–30 % приходится на длину волны $\lambda = 1825$ нм.

На рисунке 5.15 показан прирост $\Delta T^*_{2A,B}$ при облучении на $\lambda = 1825$ нм образцов нефти Альметьевнефть с добавками твердого парафина $C_{22}H_{46}$.

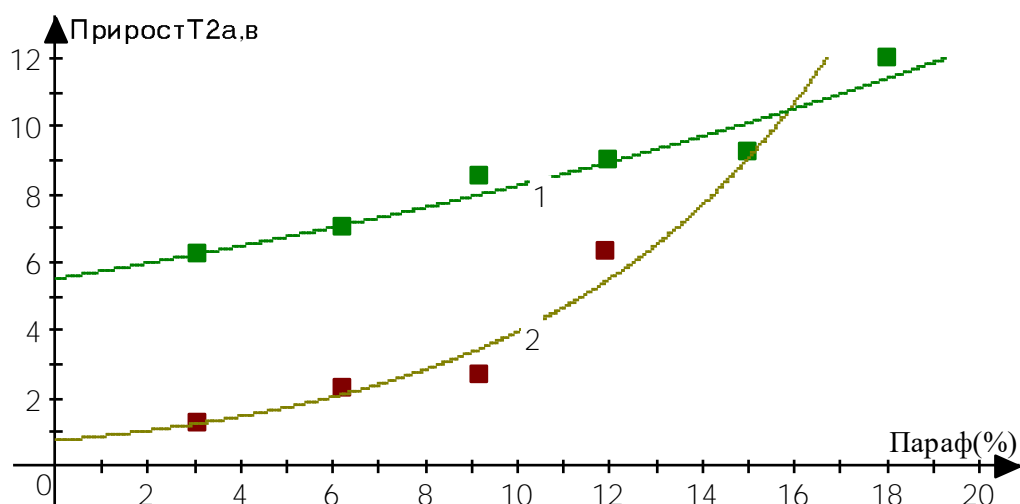


Рисунок 5.15 – Зависимость инкрементов ΔT_{2A}^* и ΔT_{2B}^* от концентрации парафина при облучении на $\lambda = 1825$ нм образцов нефти Альметьевнефть с добавками твердого парафина $C_{22}H_{46}$

Из графиков на рисунке 5.16 видно, что при облучении нефти с парафином доказан $C_{22}H_{46}$, растворенным в нефти Альметьевнефть инкременты времен релаксации растут и описываются уравнениями:

$$\Delta T_{2A} = 5,66 \exp(0,04 \text{ Пар}) \quad (5.25)$$

$$\Delta T_{2B} = 0,76 \exp(0,165 \text{ Пар}) \quad (5.26)$$

Из рисунка 5.15 и уравнений видно, что показатель экспоненты для уравнения (5.26) выше, чем для уравнения (5.25), и можно констатировать, что облучение больше действует на приращение T_{2B} протонов парафинов в адсорбционно-сольватной оболочке ССЕ. Практически же удобнее пользоваться преобразованными уравнениями:

$$\text{Пар}(\%) = 13,9 - 14,54 / \Delta T_{2A}^* \quad (5.27)$$

$$\text{Пар}(\%) = 36,6 - 212,6 / \Delta T_{2B}^* \quad (5.28)$$

Отметим, что зависимость для ΔT_{2B}^* более крутая, чем для ΔT_{2A}^* , что косвенно свидетельствует о том, что парафины в большей степени «размораживаются» по сравнению фазой А (дисперсионной средой).

Время измерения составляет 1–2 минуты. Погрешность измерений концентраций парафинов составляет СКО = $\pm 0,5\%$, что близко к погрешности ГОСТ 8.563-96 (ИСО 3405-88), но время измерения кратно меньше. Это делает предложенный экспресс-метод контроля вполне востребованным.

5.6 Методика идентификации формул n-парафинов по измерениям их времен ПМР-релаксации и молекулярной массы

Температурные зависимости времен релаксации позволяют получать их распределение, а это, в свою очередь, позволяет идентифицировать индивидуальные n-парафины используя таблицу, приведенную в работе [2.15]. В таблице 2.2 приведены времена релаксации в n-алканах, свободных от кислорода. Построенные по данным таблицы зависимости T_1 и T_2 в ряду n-алканов от числа атомов углерода в их молекулах, дополненная нашими данными по доступным парафинам представлены на рисунке 5.16.

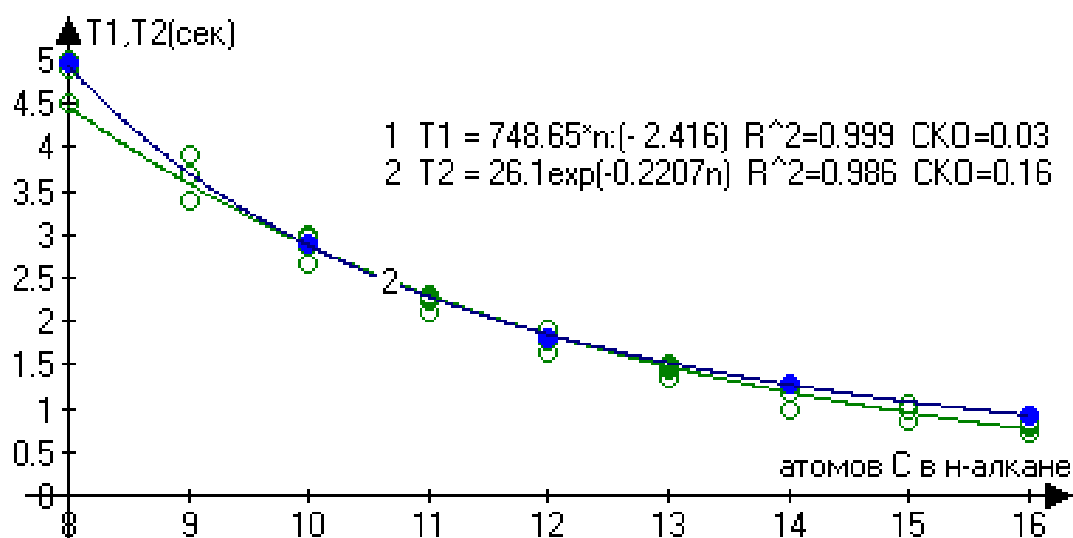


Рисунок 5.16 – Зависимости T_1 (кривая 1) и T_2 (кривая 2) в ряду n-алканов от числа n атомов углерода C в их молекулах

Зависимости кривых с $R^2 = 0,99$ и СКО = 0,1 описываются уравнениями:

$$T_1 = 748,65 \cdot n^{-2,416} \quad (5.29)$$

$$n = 0,414(6,62 - \ln T_1) \quad (5.30)$$

$$T_2 = 26 \cdot \exp(-0,221 \cdot n) \quad (5.31)$$

$$n = 4,525(3,26 - \ln T_2) \quad (5.32)$$

Таким образом, по временам релаксации можно с СКО $\approx 0,1$ идентифицировать число атомов С и соответственно формулу n-алкана.

Еще один способ идентификации n-алканов – путем вычисления числа атомов n_C углерода C_n по их корреляциям с молекулярной массой ММ (а.е.м.) с погрешностью $\delta \approx 2,1$ % по зависимости ММ(n_C), полученной в работе [5.4], и представленной на рисунке 5.17. Метод заключается в следующем:

Методом ПМР-релаксометрии по временам релаксации T_{2B} по уравнению (5.33),

$$\text{ММ(а. у. м.)} = 0,82 \exp(-0,065 T_{2B}), \quad (5.33)$$

вычисляется ММ. Поскольку, в соответствии с графиком на рисунке 5.17, ММ связана с числом n_C атомов С парафинов уравнением:

$$\text{ММ(а. у. м.)} = 2,01 + 14,02 \cdot n_C, \quad (5.34)$$

можно оценить число атомов n_C по формуле:

$$n_C = C = 0,0526(\text{ММ} - 2,01), \quad (5.35)$$

$$n_C = 0,0431 \exp(0,0065 T_{2B}) \quad (5.36)$$

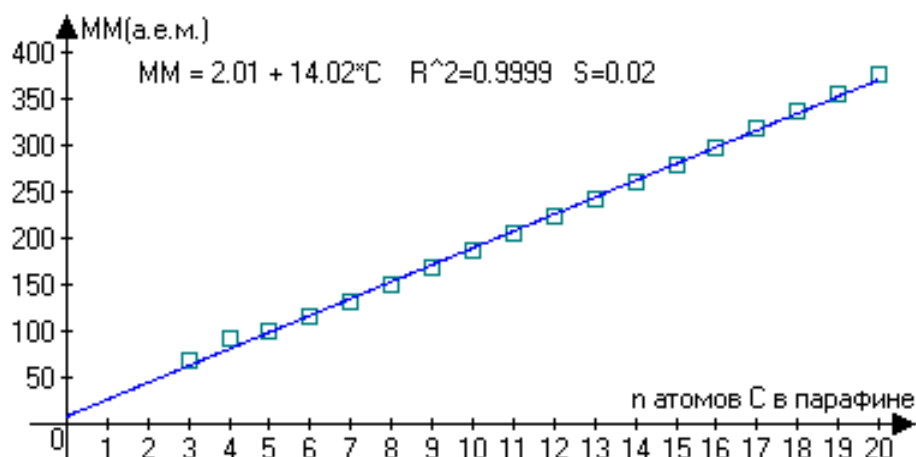


Рисунок 5.17 – Корреляция между молекулярной массой ММ (а.е.м.) алканов и числом атомов n углерода n_C в их молекулах [1.2]

Тем самым предоставляется возможность из графика на рисунка 5.17 и по формуле (5.36) по параметрам ПМР-релаксации определять число атомов углерода $n_C = C$, идентифицировать парафин, а также определять его молекулярную массу. В случае, если имеется спектр распределения времен релаксации T_{2B} , полученный через обратное преобразование Лапласа [5.5] можно получить также распределение молекулярных масс.

5.6.1 Методика идентификации n-алканов по измерениям их времен ПМР-релаксации и молекулярной массы

1. В ноутбуке включить программу Minipulse T_2 -T, включить релаксометр;
2. Установить пробирку, заполненной нефтью до верхнего уровня катушки индуктивности в датчик Релаксометра ПМР;
3. Установить в термостате температуру, необходимую для измерений;
4. Через интерфейс, показанном на рисунке 4.1 настроить параметры измерений времен спин-спиновой релаксации: период $T(c) = 1-10$ сек запуска серии импульсов КПМГ $90^\circ-(180^\circ-T)_N$, интервал τ (мкс) = 200–500 мкс между

180°-ми импульсами, числа импульсов N (выбирается для охвата динамического диапазона изменений амплитуд спин-эхо), число $n = 3-30$ накоплений измерений (выбирается из лимита времени измерений);

5. Стартовать измерения (без лазера), выждать число накоплений;
6. В правой части логарифмов амплитуд спин-эхо (СЭ) курсор вывести на начало линейной части серии СЭ, провести через них «линейку»;
7. Нажать кнопку вычитания теоретических значений «линейки» из экспериментальных значений СЭ и повторить п.6;
8. Повторить пп.6,7.
9. Считать результаты со значениями времен спин-спиновой релаксации T_{2B} и населенность её протонов P_{2B} , высвеченные на интерфейсе в его центральной части, запомнить параметры;
10. По средним значениям времен релаксации T_1 и T_2 и формулам (5.25-5.28) вычислить число n атомов углерода в структуре молекул n -алканов. Зафиксировать значения в базе данных ноутбука;
11. По значениям времен релаксации T_2 по формуле (5.29) методом ПМРР вычислить значение ММ нефти. Зафиксировать значения в базе данных ноутбука;
12. По значениям молекулярной ММ массы нефти по формуле (5.31) вычислить значение числа n атомов углерода в структуре молекул n -алканов. Зафиксировать значения в базе данных ноутбука;
13. Сравнить значения n , полученные двумя методами и рассчитать их среднее значение. Разница должна быть $<2\%$;
14. Если разница температуры застывания превышает 2% , повторить измерений при большем числе накоплений n .

5.7 Формулы и метрология измерений методами ПМРР-ЛСФМ

Концентрация парафинов через T_{2B} (мс) и СФТ(мВ)

Методом ПМРР: Пар = 12,5 – 3,95lnT_{2В}(мс) с R² = 0,83 и СКО = 1,5 (1)

Методом ЛСФМ: Пар = 9,92 – 2,08lnСФТ с R² = 0,92 и СКО = 2,8 (2)

Корреляция между методами: T_{2В} = 1,93СФТ^{0,526} или СФТ = 1,9T_{2В} – 1,25 (3)

Через инкременты ΔT_{2В} при облучении лазером

$$\Delta T_{2В} = 282 \exp(-0,007\lambda) \text{ с } R^2 = 0,9, \text{ СКО} = 3 \quad (4)$$

И т.к. ΔT_{2В} = 0,76exp(0,165Пар) с R² = 0,54 и СКО = 1,5, (5)

отсюда Пар(ΔT_{2В}) = 6,06ln(ΔT_{2В}) + 1,65 (6)

Температуры застывания

Для Каменской нефти: T₃ = 14,8lnПар + 11,37 с R² = 0,8 и СКО = 1,5 (7)

Или подставляя уравнение (1): T₃ = 14,8ln{12,5 – 3,95lnT_{2В}} + 11,37 (8)

для вьетнамских нефтей: T₃ = 12,2lnПар – 3,1 R² = 0,795 с СКО = 0,94 (9)

для дизельного топлива: T₃ = 8,05lnПар – 65 R² = 0,95 с СКО = 1,6 (10)

т.к. в нефти Пар = 9,92 – 2,08lnСФТ(мВ), то T₃ = 8·ln[(9,94 – 2,1·lnСФТ) – 66 (11)

Число n_С атомов С в n-парафинах

Так как ММ(а. у. м.) = 0,82exp(-0,0065T_{2В}) с R² = 0,99 и СКО = 2,75 (12)

то используя уравнение графика ММ(а. у. м.) = 14,02·n_С + 2,01, (13)

получим n_С = 0,0526(ММ – 2) и n_С = 0,0431exp(0,006T_{2В}) (14)

В аргументах ln и exp везде стоят значащие цифры параметров

Таблица 5.1 – Сравнение ГОСТ, анализаторов и метрологии измерения параметров парафина

Параметры парафинов	ГОСТы	Анализаторы	Показатель точности R^2 , СКО
Концентрация парафинов в нефти	ГОСТ 11851-2018 ОПП = 2,3 %	АРН-2 перегонкой нефти при 500 °С Потребляемая мощность – 1,2 кВт	ПМРР+ЛСФМ, метрология По $T_{2В}$ $R^2 = 0,83$ СКО = 1,5 По СФТ $R^2 = 0,9$ СКО = 3 По инкременту $\Delta T_{2В}$ с $R^2 = 0,92$ СКО = 2,8
Температура застывания нефти	ГОСТ 20287-2023 ОПП = 2,3 %	АТП-22 по текучести Потребляемая мощность 0,5 кВт	По $T_{2В}$ $R^2 = 0,8$ СКО = 1,4
Температура застывания дизельного топлива	ГОСТ 11851-2018 Повторяемость 8 °С Воспроизводимость 5,3 °С	ЛАЗ-М Потребляемая мощность –70 Вт	По $T_{2В}$ $R^2 = 0,95$ СКО = 1,5
Число n_c атомов С в н-алканах	ГОСТ 23683	Анализатора нет. Измеряют n_c по зависимости от $T_{пл}$, измерением Клин-223	По ММ, определяемой из T_2 $R^2 = 0,99$ СКО = 2,75

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Подтверждено экспериментально наличие в нефтяных дисперсных системах сложных структурных единиц (ССЕ), в сольватном слое которых адсорбированы парафины начиная с числом $C = 8 \div 23$. Предложены модели ССЕ, подтверждаемые экспериментально.

2. Подтверждено, что параметры ПМР-релаксации и рассеяния света отражают наличие ССЕ, значения частот ν_k колебаний и изменения сольватного слоя ССЕ. Обоснована взаимодополняемость методов ПМР-релаксометрии и ЛСФМ при определении молекулярных движений и концентраций парафинов.

3. Теоретически на модели эволюции намагниченности при облучении лазером обоснован инкремент времен релаксации протонов парафинов в нефти.

4. Разработанная модель эволюции намагниченности при облучении лазером экспериментально подтверждена ростом инкремента ΔT_{2B} со снижением длины волны облучения.

5. Разработан измерительный комплекс для исследований нефтей методом ПМР-релаксометрии и лазерной спектрофотометрии на разных длинах волн и температурах.

6. Установлено, что характеристики нефти можно измерять методом лазерной спектрофотометрии по сигналу на фототранзисторе (СФТ) при облучении образца лазером.

7. Впервые разработаны методики измерения концентрации парафина по инкрементам ΔT_{2B} по временам спин-спиновой релаксации T_{2B} протонов при облучении нефтей лазером.

8. Впервые предложена методика определения температур застывания нефти и дизельного топлива по их зависимости от концентраций парафина и времен ПМР-релаксации T_{2B} .

9. Предложена методика идентификации n-алканов и числа их атомов n C по молекулярной массе MM , вычисленной по временам релаксации и использованием литературных данных о зависимости MM от n_C .

10. Обобщены метрологические характеристики методов ПМР-релаксометрии, дополненных методом лазерной спектрофотометрии.

11. Приведена таблица сравнения точностей ГОСТов, анализаторов с метрологией измерений параметров парафинов в нефти и ДТ измерительным комплексом, использующим методы ПМРР в сочетании с ЛСФМ.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Дальнейшие исследования целесообразно направить на промышленную реализацию разработанного комплекса ПМР-релаксометрии и лазерной спектрофотометрии в виде проточного анализатора для непрерывного мониторинга парафинов в трубопроводах и технологических линиях (в режиме on-line). Требуется углубление теоретической модели эволюции намагниченности с учётом многоуровневой структуры сложных структурных единиц (ССЕ) и кинетики фазовых переходов при совместном действии магнитного и лазерного полей. Перспективным является применение методов машинного обучения для обработки полиэкспоненциальных огибающих спин-эхо с целью автоматического выделения протонных фаз и идентификации индивидуальных n-алканов по их временам релаксации. Кроме того, следует расширить спектр контролируемых параметров, включив определение концентраций асфальтенов и смол, а также создать на базе предложенного многоэлементного приёмника теплового и электромагнитного излучения (патент РФ № 2846537) систему диагностики дефектов радиоэлектронных плат релаксометра без его отключения. Завершающим этапом станут длительные сравнительные испытания разработанных экспресс-методик на различных типах отечественных и зарубежных нефтей для верификации метрологических характеристик и внесения изменений в нормативную документацию.

СПИСОК ТЕРМИНОВ, УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

1. ЯМР (ПМР) – ядерный (протонный) магнитный резонанс
2. ИК – инфракрасный
3. ЯМР ВР – ядерный магнитный резонанс высокого разрешения
4. УВ – углеводород
5. БИК – ближний инфракрасный
6. НМС – надмолекулярные структуры
7. ЯМРР – ядерная магнитно-резонансная релаксометрия
8. АСП – асфальтены-смолы-парафины
9. НДС – нефтяные дисперсные системы
10. ММ – молекулярная масса
11. АСПО – асфальто-смолисто-парафиновые отложения
12. ВМС – высокомолекулярные соединения
13. СЕ – структурная единица
14. П – парафин
15. ПАВ – поверхностно-активные вещества
16. ФП – фазовый переход
17. ФХС – физико-химические свойства
18. УФ – ультрафиолетовый
19. ЭМ – электромагнитный
20. Б-Л-Б – закон Бугера, Ламберта и Бера
21. СГА – структурно-групповой анализ
22. СДА – структурно-динамический анализ
23. ППМВ – парный потенциал межчастичных взаимодействий
24. СВЧ – сверхвысокочастотный
25. ВЧ – высокочастотный
26. АЦП – аналого-цифровой преобразователь
27. РЧ – радиочастотный
28. С/Ш – сигнал/шум
29. ЭВМ – электронно-вычислительная машина
30. КПМГ – Карр-Парселл-Мейбум-Гилл
31. ТУ – технические условия
32. СИ – средство измерений
33. СКО – среднее квадратическое отклонение
34. СДФП – структурно-динамический фазовый переход

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихомирнов Л. И., Земцов С. А., Волков С. В., Мещеряков М. А., Волчков С. В. Интеллектуальное месторождение. Комплексный подход к оперативному управлению предприятием нефтегазодобывающей отрасли на базе цифровых инструментов, с использованием методов машинного обучения и искусственного интеллекта // Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений. – 2019. – № 3–4 (22–23). – С. 50–57. – URL: <https://itps.com/upload/iblock/0a9/ky11nc2ao7eays8krn1c56iu03gxc4mk.pdf> (дата обращения: 19.01.2026).

2. Патент № 150614 РФ, МПК G01N 1/10. Автоматический пробоотборник / М. С. Немиров, С. И. Силантьев, Е. В. Савинов, Р. Р. Нурмухаметов; заявитель и патентообладатель ООО «Нефтеавтоматика». — № 2010117384/28; заявл. 27.04.2010; опубл. 27.07.2010, Бюл. № 21. — 4 с.

3. Safieva R. Z., Mishin V. D. Systems Analysis of the Evolution of Views on Oil Systems: From Petroleum Chemistry to Petroinformatics // Petroleum Chemistry. – 2021. – Vol. 61, № 5. – P. 539–554. – DOI: 10.1134/S0965544121050123.

4. Чижик В. И. [ред.]. Квантовая радиопизика: учеб. пособие / С.-Петербург. гос. ун-т; [П. М. Бородин и др.]. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. – 689 с.

5. Вашман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. – М.: Наука, 1979. – 236 с.

6. Патент РФ № 2333476. Способ определения содержания парафинов и асфальтенов в нефти / Скирда В. Д., Шкаликов Н. В.; заявитель: Шлюмберже Текнолоджи Б.В. – № 2006146961/28; заявл. 10.09.2008; опубл. Бюл. № 25.

7. Кашаев Р. С., Темников А. Н., Тунг Ч. В., Киен Н. Т., Козелков О. В. Релаксометр протонного магнитного резонанса // Приборы и техника эксперимента. – 2019. – № 2. – С. 145–148. – DOI: 10.1134/S003281621902023X.

8. Kashaev R. S., Nguyen Duc Ahn, Kozelkova V. O., Kozelkov O. V., Dudkin V. V. Online Multiphase Flow Measurement of Crude Oil Properties Using Nuclear (Proton) Magnetic Resonance Automated Measurement Complex for Energy Safety at

Smart Oil Deposits // Energies. – 2023. – Vol. 16, № 3. – Art. № 1080. – DOI: 10.3390/en16031080. – URL: <https://doi.org/10.3390/en16031080> (дата обращения: 19.01.2026).

9. Предпринт университета Гёттингена, центр CRC 1073 "Atomic Scale Control of Energy Conversion", университета Гамбурга (ФРГ). – 2024. – 08.08. – URL: <https://www.uni-goettingen.de/de/437142.html> (дата обращения: 19.01.2026).

10. Levin L. [et al.]. Coherent control of bond making // Physical Review Letters. – 2015. – Vol. 114, № 23. – P. 233003. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.233003.

1.1 Сафиева Р. З., Мишин В. Д. Системный анализ развития представлений о нефтяных системах: от химии нефти к петроинформатике // Петролеомика. – 2021. – Т. 1, № 1. – С. 2–18. – URL: https://petroleomics.ips.ac.ru/images/contents/2021/%D1%821-1_%D1%81%D1%82%D0%B0%D1%82%D1%8C%D1%8F_1.pdf (дата обращения: 19.01.2026).

1.2 Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. – М.: Химия, 1998. – 448 с.

1.3 Красногорская Н. Н., Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н., Габдикеева А. Р., Соков Ю. Ф., Хлесткин Р. Н. Модель сложной структурной единицы в конденсированных средах // Химия и технология топлив и масел. – 1987. – № 5. – С. 35–36.

1.4 Yen T. F., Tynan E. C., Vaughan G.B. [et al.]. Electron Spin Resonance Studies of Petroleum Asphaltics // Spectroscopy of Fuels. – 1970. – Vol. 4. – P. 187–201.

1.5 Унгер Ф. Г. Проблемы химии нефти. – Новосибирск: Наука, Сиб. Отд. РАН, 1992. – С. 114–121.

1.6 Долوماتов М. Ю., Ахметов С. А. О связи энтропии и молекулярной массы вещества в критическом состоянии // Нефтепереработка и нефтехимия: проблемы и перспективы: материалы LIII Конгресса нефтепромышленников России. – Уфа, 2001. – С. 258–261.

1.7 Анисимов М. А., Рабинович В. А., Сычев В. В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 190 с.

1.8 Карери Дж. Порядок и беспорядок в структуре материи / пер. с итал. Б. О. Кербикова; под ред. И. М. Халатникова. – М.: Мир, 1985. – 232 с.

1.9 Дмитриева З. Т. Инструментальные методы исследования нефти / отв. ред. Г. В. Иванов; Акад. наук СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т химии нефти. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 113–116.

1.10 Пригожин И. Р. От существующего к возникающему: время и сложность в физических науках / пер. с англ. – М.: Наука, 1985. – 327 с.

1.11 Мельников М. Я., Смирнов В. А. Фотохимия органических радикалов. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 336 с.

1.12 Васильев Ю. В., Кирсанов Е. А., Кожоридзе Г. Д. [и др.]. Определение среднестатистических характеристик концентрированной дисперсии парафинов в нефти // Коллоидный журнал. – 1992. – Т. 54, № 6. – С. 13–16.

1.13 Злобин А.А. Влияние фрактальной размерности асфальтовых агрегатов на макросвойства нативной нефти // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2018. – Т.17, №2. – С.136–151. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.2.4

1.14 Евдокимов И. Н., Лосев А. П. Нефтяные нанотехнологии – преодоление стереотипов // Нефтяное хозяйство. – 2008. – № 8. – С. 78–81.

1.15 Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю. Особенности вязкого течения жидких сред со смолисто-асфальтовыми веществами // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – № 6. – С. 32–34.

1.16 Кашаев Р. С. Изучение нефтяных дисперсных систем методом ЯМР-релаксометрии: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М.: ИНГиМ РАН, 2000.

1.17 Mandelbrot B. B. Fractals: form, chance, and dimension / transl. from French by A. Szabo. – San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1977. – 265 p.

1.18 Куликов Д. В., Мекалова Н. В., Закиричный М. М. Физическая природа разрушения. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 1999. – 395 с.

1.19 Пьетронеро Л., Тозатти Э. [ред.]. Фракталы в физике: тр. VI Междунар. симпоз. по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, 9–12 июля 1985); пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – С. 56.

1.20 Валиев К. А. Теоретические вопросы исследования жидкого вещества спектроскопическими методами: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Свердловск, 1963.

1.21 Годун Б. А. Влияние технологии производства битумов на их структуру: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Львов: ЛПИ, 1982. – 20 с.

1.22 Ролдугин В. И. Фрактальные структуры в дисперсных системах // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 10. – С. 931–959.

1.23 Simon S., Ruwoldt J., Sjoblom J. A critical update of experimental techniques of bulk and interfacial components for fluid characterization with relevance to well fluid process in transport // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2020. – Vol. 277. – Art. № 102120. – DOI: 10.1016/j.cis.2020.102120.

1.24 Garner S. [et al.]. The effect of temperature gradient on cold finger deposits // *Proc. of the 13th Intern. Conf. on Petroleum Phase Behaviour and Fouling (Florida, USA, June 10–14, 2012)*. – P. 13.

1.25 Главати О. Л. Физикохимия диспергирующих присадок к маслам. – Киев: Наукова думка, 1989. – 184 с.

1.26 Слоним И. Я. // *Оптика и спектроскопия*. – 1960. – Т. 8, вып. 1. – С. 98–108.

1.27 Schroeder R. // *SPIE Magazine*. – 2003. – Vol. 5, № 3. – P. 18.

1.28 Евдокимов И. Н., Лосев А. П. Применение УФ-видимой абсорбционной спектроскопии для описания природных нефтей // *Нефтегазовое дело*. – 2007. – № 1. – URL: <http://www.ogbus.ru> (дата обращения: 19.01.2026).

1.29 Barbaro A., Cecchi G., Mazzinghi P. Oil UV extinction coefficient measurement using a standard spectrophotometer // *Applied Optics*. – 1991. – Vol. 30, № 7. – P. 852.

1.30 Mullins O. C. [ed.]. Structures and dynamics of asphaltenes / O. C. Mullins, E. Y. Sheu. – New York: Plenum Press, 1994. – Ch. II. P. 21–78.

1.31 Долوماتов М. Ю., Маврин А. В. База данных по электронным спектрам углеводородных систем в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК-области // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13, № 2. – С. 43–44.

1.32 Пурэвсүрэн С., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. [и др.]. Экспресс-метод анализа свойств нефтей и нефтяных фракций при их переработке // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – № 3. – С. 18–25.

1.33 Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13, № 4. – С. 869–874.

1.34 Chang H., Ku M. S. Determination of oil content in wastewater using infrared spectroscopy // Applied Spectroscopy. – 2000. – Vol. 54, № 2. – P. 239–245.

1.35 Wilt B. K., Welch W. T., Rankin J. G. Determination of asphaltenes in petroleum crude oils by Fourier transform infrared spectroscopy // Energy & Fuels. – 1998. – Vol. 12, № 5. – P. 1008–1012.

1.36 Вахтель А. В. Применение ИК-спектроскопии и ЯМР-релаксометров Миниспек в масложировой промышленности. – М.: фирма «Брукер», 2004.

1.37 Яковлева М. В., Пахместеров Л. В., Сафиева Р. З. Применение БИК-спектроскопии для исследования кристаллизации парафинсодержащих дисперсий // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 1. – С. 24–29.

1.38 Горбачук В. В., Сироткин В. А., Варфоломеев М. А., Климовицкий А. Е. Руководство к практическим работам по спектральным методам исследования. – Казань: Казан. ун-т, 2018. – 42 с. – URL: https://kpfu.ru/staff_files/F1656353610/Spektralnye_metody_issledovaniya.pdf (дата обращения: 19.01.2026).

1.39 Amin M., Hartmann J.-M., Samanta A. K., Küpper J. Laser-Induced Alignment of Nanoparticles and Macromolecules for Coherent-Diffractive-Imaging Applications // J. Am. Chem. Soc. – 2025. – Vol. 147, № 9. – P. 7445–7451. – DOI: 10.1021/jacs.4c15679.

1.40 Маркин А. Н., Суховерхов С. В. Исследование кинетики выделения парафинов в нефти // Вестник Дальневосточного отделения РАН. – 2011. – № 5. – С. 66–71.

1.41 Маркин А. Н., Низамов Р. Э., Суховерхов С. В. Нефтепромышленная химия: практическое руководство. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.

1.42 Kriz P., Andersen S. I. Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization // Energy & Fuels. – 2005. – Vol. 19, № 3. – P. 948–953.

1.43 Kruka V. R., Cadena E. R., Long T. E. Cloud-point determination for crude oils // Journal of Petroleum Technology. – 1995. – Vol. 47, № 8. – P. 681–687. – DOI: 10.2118/28505-PA.

1.44 Alcazar-Vara L. A. [et al.]. Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems // Fuel. – 2012. – Vol. 93. – P. 200–212.

1.45 Roener R. M., Hanson F. V. Determination of wax precipitation temperature and amount of precipitated solid wax versus temperature for crude oils using FT-IR spectroscopy // Energy & Fuels. – 2001. – Vol. 15, № 3. – P. 756–763.

1.46 Tinsley J. F. [et al.]. Waxy gels with asphaltenes 1: characterization of precipitation, gelation and morphology // Energy & Fuels. – 2009. – Vol. 23. – P. 2056–2064.

1.47 Hammami A. [et al.]. Cloud points: can we measure or model them? // Petroleum Science and Technology. – 2003. – Vol. 21. – P. 345–358.

1.48 Углеводороды нефти [Электронный ресурс] // Studref.com. – URL: https://studref.com/696579/matematika_himiya_fizik/uglevodorody_nefti (дата обращения: 10.08.2024).

1.49 Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. – М.: Наука, 1984. – 230 с.

1.50 Харитонов В. В., Попова Т. Б. Влияние полидисперсности среды на механизм и осадкообразования углеводородных материалов // Тезисы докладов IV Международной конференции. – Томск, 2000.

1.51 Барсуцкий З. Р., Тульбович Б. И., Кисловец Р. М. // Радиоспектроскопия: сб. – Пермь: Изд. Пермского ин-та, 1988. – С. 138–149.

1.52 Хрящев А. М., Попов О. Г., Посадов Н. А. // Нефтехимия. – 1991. – Т. 31, № 5. – С. 606–608.

1.53 Баталина Л. С., Сафин В. А., Вищуренко А. А., Бурюкин Ф. А., Ваганов Р. А. Исследование растворимости АСПО нефтяных резервуаров в технических растворителях // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 3. – С. 125–129.

1.54 Khasanova N., Sakharov B., Volkov V., Nurgaliev D. Low field method for analysis of heavy oils without extraction // Proc. of the 17th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2017. – Viena, Austria, 2017. – P. 297–304.

1.55 Николаев А. В., Трейгер Л. М. Опыт разработки научных рекомендаций для проектирования системы сбора и транспорта высокостывающей нефти в условиях недостатка информации о её физико-химических и реологических свойствах // Технические науки - от теории к практике: сб. ст. по матер. LXIII междунар. науч.-практ. конф. № 10(58). – Новосибирск: СибАК, 2016. – С. 27–41.

1.56 РД 39-9-478-80. Методическое руководство по выявлению залежей, нефти которых насыщены или близки к насыщению парафином. – Введ. 1980-01-01. – [М.]: ВНИИ, 1980. – 32 с.

1.57 Амерханов И. М. Закономерности изменения свойств пластовых жидкостей при разработке нефтяных месторождений. – М.: ВНИИОЭНГ, 1980. – 56 с.

1.58 Дегтярев В. Н. Перекачка высоковязких и застывающих нефтей. – Самара: ВК-Транс, 2006. – 144 с.

1.59 Тугунов П. И. [и др.]. Типовые расчеты при проектировании и эксплуатации нефтебаз и нефтепроводов. – Уфа: ООО «ДизайнПолиграф-Сервис», 2002. – 658 с.

1.60 Агапкин В. М., Кривошеин Б. Л., Юфин В. А. Тепловой и гидравлический расчеты трубопроводов нефти и нефтепродуктов. – М.: Недра, 1981. – 256 с.

1.61 Лесин В. И., Еремин Н. А. Природные и синтезированные наноразмерные окислы железа – нанороботы в процессах управления с помощью магнитного поля извлечением, транспортировкой, подготовкой и переработкой нефти // Нефтегазовое дело. – 2018. – № 1. – С. 29–33.

2.1 Zavoisky E. K. Paramagnetic relaxation of liquid solutions for perpendicular fields // Journal of Physics USSR. – 1945. – Vol. 9, № 3. – P. 211–215.

2.2 Bloch F., Hansen W. W., Packard M. Nuclear induction // Physical Review. – 1946. – Vol. 69. – P. 127.

2.3 Awojogbe O. B., Dada O. M., Boubaker K., Adesola O. A. Flow dynamics in restricted geometries: a mathematical concept based on Bloch NMR flow equation and Boubaker polynomial expansion scheme // Journal of Applied Mathematics & Physics. – 2013. – Vol. 1. – P. 71.

2.4 Carr H. Y., Purcell E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments // Physical Review. – 1954. – Vol. 94, № 3. – P. 630–638.

2.5 Meiboom S., Gill D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times // Review of Scientific Instruments. – 1958. – Vol. 29, № 8. – P. 688–691.

2.6 Олсон Г., Пиани Д. Цифровые системы автоматизации системы управления. – СПб.: Невский Пр-т, 2002. – 254 с.

2.7 Analog Devices. AD8307. User's manual. – 2001. – P. 25–44.

2.8 Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption // Physical Review. – 1948. – Vol. 73, № 7. – P. 679–712.

2.9 Агишев А. Ш., Зинятов М. З., Кашаев С.-Х. Г., Кучерявенко Н. С., Самигуллин Ф. М. Спин-эхо спектрометр // Приборы и техника эксперимента. – 1963. – № 1. – С. 78–81.

2.10 Кашаев С.-Х. Г., Ле Б., Зинятов М. З. Протонная магнитная релаксация, вязкость и колебания молекул в ряду n-парафинов // Доклады Академии наук СССР. – 1964. – Т. 157, № 6. – С. 1438–1440.

2.11 Ле Б., Кашаев С.-Х. Г., Зинятов М. З., Липатова И. П., Ламанова И. А. Спектры комбинационного рассеяния нормальных парафиновых углеводородов C11-C17 и их времена спин-решеточной релаксации // Химия и технология топлив и масел. – 1963. – № 11. – С. 22–24.

2.12 Агишев А.Ш. Исследование броуновского вращения несферических молекул методом ЯМР // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1964. – Т. 46, – С. 3.

2.13 Кашаев С.-Х. Г., Гайсин Н. К. Корреляция между протонной спин-решеточной релаксацией и внутримолекулярными колебаниями в жидких н-спиртах C₂-C₁₀ // Доклады Академии наук СССР. – 1967. – Т. 173, № 6. – С. 1374–1377.

2.14 Робинзон Е. А., Кашаев С.-Х. Г., Ле Б., Урманчиев Ф. А., Одинцов М. Г., Липатова И. П., Ламанова И. А., Шагидуллин Р. Р. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов нефтей Татарии // Известия АН СССР. Отделение химических наук. – 1957. – № 4. – С. 93–113; № 6. – С. 711–718; 1958. – № 3. – С. 324–327; 1961. – № 7. – С. 1310–1315.

2.15 Shikhov I., Arns C. H. Temperature-dependent oxygen effect on NMR D-T₂ relaxation-diffusion correlation of n-alkanes // Applied Magnetic Resonance. – 2016. – Vol. 47, № 12. – P. 1391–1408.

2.16 Кашаев Р. С. Изучение нефтяных дисперсных систем использованием ЯМР релаксометрии // Advances in Energy Research. – 2013. – Vol. 16. – 68 p. – E-book. – Nova Science Publishers, Inc., ID 12590, N.-Y., USA.

2.17 Hill N. E. // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1954. – Vol. 67B. – P. 149.

2.18 Kashaev R. S. Correlation between viscosity and nuclear (proton) magnetic relaxation of oil disperse systems // Applied Magnetic Resonance. – 2018. – Vol. 49. – P. 309–325. – DOI: 10.1007/s00723-018-0977-2.

2.19 Kashaev R. S., Kien N. T., Tung Ch. V., Kozelkov O. V. Correlation of physicochemical properties of Bạch Hổ oils with proton NMR relaxation parameters

and their temperature dependence // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – Vol. 59, suppl. 1. – P. S21–S29. – DOI: 10.1134/S0965544119130073.

2.20 Кашаев Р. С. Структурно-динамическое упорядочение и парный потенциал межчастичных взаимодействий // *Журнал физической химии*. – 2019. – Т. 93, № 8. – С. 1182–1190. – DOI: 10.1134/S0023158419080134.

2.21 Кашаев Р. С. Изучение динамики структурного упорядочения в нефтяных системах методом ЯМР // *Нефтехимия*. – 2002. – Т. 42, № 5. – С. 33–40.

2.22 Кашаев Р. С. Влияние структурного упорядочения на физико-химические свойства нефтей // *Журнал физической химии*. – 1999. – Т. 73, № 11. – С. 1972–1977.

2.23 Идиятуллин З. Ш., Темников А. Н., Кашаев Р. С. Автоматизированный малогабаритный релаксометр ядерного магнитного резонанса // *Приборы и техника эксперимента*. – 1992. – № 5. – С. 237–238.

2.24 Кашаев Р. С. Универсальный портативный экспресс-анализатор на основе импульсного ЯМР // *Фундаментальные исследования*. – 2009. – № 5. – С. 80–84.

2.25 Oxford Instruments. The business of science [Электронный ресурс] // Аврора. – URL: <https://www.avrora-test.ru> (дата обращения: 10.08.2024).

2.26 Jones A. Determination of the oil content of paraffin by means of pulsed NMR. Application Note 22 [Электронный ресурс]. – URL: www.bruker.de (дата обращения: 10.08.2024).

3.1 Ядерный магнитный резонанс: учеб. пособие / П. М. Бородин [и др.]; под ред. П. М. Бородина. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. – 344 с.

3.2 Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов. – М.: Мир, 1986. – 504 с.

3.3 Афанасьев Ю. В., Студенцов Н. В., Щелкин А. П. Магнитометрические преобразователи, приборы, установки. – Л.: Энергия. Ленингр. отд., 1972. – 272 с.

3.4 Кухлинг Х. Справочник по физике. – М.: Мир, 1985. – 520 с.

3.5 Малышев В. А. Основы квантовой электроники и лазерной техники: учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. шк., 2005. – 543 с.

3.6 Долوماتов М. Ю. Химическая физика многокомпонентных органических систем. – Уфа: Ин-т пробл. нефтеперераб. и нефтехимии РАН, 2000. – 122 с.

3.7 Голенищев-Кутузов В. А., Голенищев-Кутузов А. В., Несмелова И. М. Перспективные материалы и приемники излучения фотоэлектроники и фотоэнергетики: монография. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2013. – 171 с.

3.8 Amin M. Visualization of molecular structures with unprecedented details // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – Vol. 137, № 9. – P. 3009–3012

3.9 Энглин Б. А. Применение жидких топлив при низких температурах. – М.: Химия, 1980. – 208 с.

3.10 Фукс Г. И. Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. – М.: Знание, 1982. – 61 с.

3.11 Глейстон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций: кинетика химических реакций, вязкость, диффузия и электрохимические явления. – М.: Иностранная литература, 1948. – 584 с.

3.12 Кашаев С.-Х. Г., Ле Б., Зинятов М. З. Протонная магнитная релаксация, вязкость и колебания молекул в ряду n-парафинов // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 157, № 6. – С. 1438–1440.

3.13 Abraham A. The Principles of Nuclear Magnetism. – Oxford: Clarendon Press, 1961. – 599 p.

3.14 Кашаев Р. С., Газизов Э. Г. Влияние облучения в видимой и инфракрасной области спектра на параметры ЯМРР протонов в дисперсных системах // Журн. прикл. спектроск. – 2010. – № 7–8. – С. 321–328.

3.15 [Электронный ресурс]. – URL: <http://ostashevvb.spb.ru> (дата обращения: 12.08.2024).

3.16 Зобов П. М., Любименко В. А., Хлебникова Т. Д., Гришина Н. Н., Хамидуллина И. В., Хлебников В. Н. Исследование состава, оптических свойств

и реологии газовых конденсатов // Башк. хим. журн. – 2022. – Т. 1. – С. 46–50. – DOI: 10.17122/bsj-2022-1-46-50.

4.1 Куприянова Г. С., Мозжухин Г. В., Молчанов В. В., Северин Е. А., Шмелёв А. А. Метод многоимпульсной регистрации сигнала ЯМР в неоднородном магнитном поле // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2012. № 4. С. 118–125.

4.2 Пат. 137355 РФ. Устройство термостатирования магнита с образцом / Кашаев Р. С.; заявл. № 2013143433/28; заявл. 25.09.2013; опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – 3 с.

4.3 Новицкий П. В., Зограф И. А., Лабунец В. С. Динамика погрешностей средств измерений. – Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1990. – 192 с.

4.4 Паспорт. Лазер газовый ЛНГ-111 СКП 63 4211 1771. – [Б. м.: б. и.], [б. г.].

4.5 Рыжов А. Н. Конформационный анализ алканов в задачах «структура – свойство»: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. – М., 2005. – 181 с.

4.6 Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. Т. 1 / под ред. П. Г. Сергеева. – М.: Госхимиздат, 1954. – 164 с.

4.7 Пат. 2519024 РФ. Многоэлементный инфракрасный фотоприемник / Филачев А. М., Болтарь К. О., Бурлаков И. Д., Патрашин А. И., Яковлева Н. И.; заявл. № 2012132891/28; заявл. 31.07.2012; опубл. 10.06.2014, Бюл. № 16.

4.8 Obratsov P. A., Mikheev G. M., Garnov S. V., Obratsov A. N., Svirko Y. P. Polarization-sensitive photoresponse of nanographite // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 98, № 9. – P. 091903. – DOI: 10.1063/1.3559928.

4.9 Muravev V. M., Fortunatov A. A., Dremine A. A., Kukushkin I. V. Plasmonic interferometer for spectroscopy of microwave radiation // JETP Letters. – 2016. – Vol. 103, № 6. – P. 380–384. – DOI: 10.1134/S0021364016060084.

4.10 Cai X. et al. Sensitive room-temperature terahertz detection via the photothermoelectric effect in graphene // Nature Nanotechnology. – 2014. – Vol. 9, № 10. – P. 814–819. – DOI: 10.1038/nnano.2014.182.

4.11 Пат. 2397458 РФ. Тепловой приемник оптического излучения / Олейник А. С., Федоров А. В.; патентообладатель Саратовский гос. техн. ун-т. – № 2009129746/28; заявл. 03.08.2009; опубл. 20.08.2010, Бюл. № 23.

4.12 Пат. 2811537 РФ. Кварцевый тепловой приемник излучения / Жуков А. О., Белов П. Ю., Юдаев Д. Т., Макаров Д. В., Никитин А. В., Гладышев А. И., Батяй А. Н.; патентообладатель ФГБНУ «Экспертно-аналитический центр». – № 2023117985; заявл. 07.07.2023; зарег. 15.01.2024; опубл. 15.01.2024, Бюл. № 2.

4.13 CN 111987111 А. Патент США.

4.14 Пат. 2816104 РФ. Детектор электромагнитного излучения / Бочаров А. Ю., Домарацкий И. К., Кащенко М. А., Кононенко О. В., Мыльников Д. А., Сёмкин В. А., Свинцов Д. А., Шабанов А. В.; патентообладатель АО «СКАНДА РУС». – № 2023135752; заявл. 28.12.2023; зарег. 26.03.2024; опубл. 26.03.2024, Бюл. № 9.

4.15 Пат. 67719 РФ. Портативный релаксометр ядерного магнитного резонанса / Кашаев Р. С., Идиятуллин З. Ш., Темников А. Н. – № 2007126361/22; заявл. 25.06.2007; опубл. 27.10.2007, Бюл. № 30.

5.1 Nikolskaya E., Hiltunen Y. Determination of carbon chain lengths of fatty acid mixtures by time domain NMR // Applied Magnetic Resonance. – 2018. – Vol. 49, № 2. – P. 185–193. – DOI: 10.1007/s00723-017-0953-2.

5.2 Kashaev R. S., Nguyen D. A., Kozelkova V. O., Kozelkov O. V., Dudkin V. V. Online multiphase flow measurement of crude oil properties using nuclear (proton) magnetic resonance automated measurement complex for energy safety at smart oil deposits // Energies. – 2023. – Vol. 16, № 3. – P. 1080. – DOI: 10.3390/en16031080.

5.3 Шкаликов Н. В., Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Скирда В. Д. Характеристика асфальтенов методом релаксации ^1H ЯМР // Магнитный резонанс твердых тел. Электрон. ж. 2008. Т. 10, № 1. С. 11–19. URL: https://mrsej.kpfu.ru/contents/2008/MRSej_081001011.pdf (дата обращения: 23.02.2026).

5.4 Кашаев Р. С., Сунцов И. А., Тунг Ч. В., Киен Н. Т., Усачёв А. Е., Козелков О. В. Экспресс-метод и аппаратура протонного магнитного резонанса для

измерения плотности и молекулярной массы нефтей // Журн. прикл. спектроск. – 2019. – Т. 86, № 2. – С. 277–282. – DOI: 10.1007/s00723-018-1046-6.

5.5 Овсеенко Г. А. Методы обеспечения достоверности измерений при проточном экспресс-контроле характеристик нефти методом протонного магнитного резонанса: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.12.04 / Казан. гос. энерг. ун-т. – Казань, 2025. – 24 с.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1 Карачин В.И., Кашаев Р.С., Козелков О.В. Исследования парафинистых нефтей методом лазерной фотометрии и протонной магнитной резонансной релаксометрии // Journal of Advanced Research in Technical Science. 2022. № 31. С. 36-38. DOI 10.26160/2474-5901-2022-31-36-38. EDN WDPSQG.

A2 Карачин В.И., Кашаев Р.С., Козелков О.В. Использование метода лазерной фотометрии и ПМР-релаксации для исследования нефтей // Технические и технологические системы: Материалы тринадцатой Международной научной конференции, Краснодар, 23–25 ноября 2022 года. Краснодар: Общество с ограниченной ответственностью "Издательский Дом - Юг", 2022. С. 316-318.

A3 Kozelkova V.O., Ovseenko G.A., Karachin V.I., Kien N.C., Van Tung T., Kozelkov O.V. Application of nuclear magnetic resonance for the express-control of water concentration // Proceedings of the 2022 4th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering, REEPE 2022: 4, Moscow, 17–19 марта 2022 года. Moscow, 2022. DOI 10.1109/REEPE53907.2022.9731372. EDN WYENJI.

A4 Kozelkova V.O., Ovseenko G.A., Karachin V.I., Van Tung T., Chi Kien N., Kashaev R.S. On-line nuclear magnetic resonance analyzer for the production of new emulsion fuels // Proceedings of the 2022 4th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering, REEPE 2022: 4, Moscow, 17–19 марта 2022 года. Moscow, 2022. DOI 10.1109/REEPE53907.2022.9731458. EDN MCOBKW.

A5 Карачин В.И., Кашаев Р.С., Корнилов В.Ю. Динамическое моделирование в среде SimInTech микромашинных мехатронных модулей позиционирования лазерных источников облучения в установке экспресс-контроля структуры потоков скважинной жидкости // Мехатроника, автоматика и робототехника. 2023. № 11. С. 27-31. DOI 10.26160/2541-8637-2023-11-27-31. EDN TSCCSW.

A6 Kashaev R.S., Kozelkova V.O., Ovseenko G.A., Karachin V.I., Kozelkov O.V. Multiparametric Flow-Through Measuring Complex for Express Control of Oil Quality Using a Proton Magnetic Resonance Relaxometry Method // Measurement Techniques. 2023. Vol. 66. No. 5. P. 349-358. DOI 10.1007/s11018-023-02234-5. EDN LQSDUQ.

A7 Карачин В.И., Кашаев Р.С., Козелков О.В. Методы лазерной фотометрии и ПМР-релаксометрии для исследования парафинистых нефтей // Приборостроение и автоматизированный электропривод в топливно-энергетическом комплексе и жилищно-коммунальном хозяйстве: Материалы VIII Национальной научно-практической конференции, Казань, 08–09 декабря 2022 года. – Казань: Казанский государственный энергетический университет, 2023. – С. 49-52. – EDN HGMRDT.

A8 Карачин В.И., Кашаев Р.С., Козелков О.В. Влияние лазерного излучения на динамику молекул в нефтяных дисперсных системах. Исследование методом протонной магнитной резонансной релаксометрии // Исследовательская инициатива - 2023: Сборник статей Международного научно-исследовательского конкурса, Петрозаводск, 25 октября 2023 года. – Петрозаводск: Международный центр научного партнерства «Новая Наука» (ИП Ивановская И.И.), 2023. – С. 299-303. – EDN PQOCNJ.

A9 Kashaev R.S., Ovseenko G.A., Kozelkova V.O., Karachin V.I., Kozelkov O.V. Technology of Application of a Hardware and Software Complex Based on the PMR Relaxometry Method for Express Monitoring of Crude Oil Characteristics with Gas Analysis in an Explosive Zone // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2025. Vol. 59. No. 1. P. 95-99. DOI 10.1134/S0040579525700186. EDN QNUJBQ.

A10 Многоэлементный приемник теплового и электромагнитного излучения: пат. 2846537 Рос. Федерация: МПК G01N 24/08 / Р.С. Кашаев, В.И. Карачин; патентообладатель ФГБОУ ВО "Казанский государственный энергетический университет". – № 2025104130; заявл. 24.02.2025; опубл. 08.09.2025, Бюл. № 25.