

На правах рукописи



Карачин Вячеслав Игоревич

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

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2026

Работа выполнена на кафедре «Приборостроение и мехатроника» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»

Научный руководитель: **Кашаев Рустем Султанхамитович**, д.т.н., профессор, профессор кафедры «Приборостроение и мехатроника» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»

Официальные оппоненты: **Сафиева Равиля Загидулловна**, д.т.н., профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина», г. Москва

Фаттахов Яхья Валиевич, к.ф.-м.н., с.н.с., в.н.с. Лаборатории методов медицинской физики Казанского физико-технического института имени Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», г. Казань

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ», г. Казань

Защита состоится «25» сентября 2026 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.310.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», по адресу: 420066, Казань, ул. Красносельская, 51, ауд. Д-224.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения, просим направлять по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, Ученому секретарю диссертационного совета 24.2.310.01.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного энергетического университета и на официальном сайте КГЭУ <https://kgeu.ru/struktura-vuza/dissertatsionnye-sovety/dissertatsionnyy-sovet-24-2-310-01/soiskatel-karachin-vyacheslav-igorevich/>

Автореферат разослан « » 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.ф.-м.н.



Калимуллин Рустем Ирекович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень ее разработанности

«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. 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_z нефтей, приводит к образованию асфальтено-смолисто-парафиновых отложений (АСПО), ведет к повышенному энергопотреблению при добыче и транспортировке нефти. Основной углеводородный вклад в АСПО (до 18%) дает парафин, что актуализирует его контроль. Но существующие методы измерения характеристик парафинов (концентрация, температура застывания и строение индивидуальных н-алканов) не являются оперативными, остро стоит вопрос точности измерений – неопределенность анализа достигает $\pm 15\%$. Из-за инертности алканов к реагентам и физическим полям инструментальные методики контроля парафинов отсутствуют, и для этого необходима разработка оперативных методик и отечественных приборов (включая в режиме он-лайн). Их внедрение облегчит борьбу с АСПО.

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 Девликамова В.В., Унгера Ф.Г., Доломатова М.Ю. (представители уфимской школы), Туманяна Б.П., Глаголевой О.Ф., Сафиевой Р.З. [1] (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: Чижиком В.И., Вашманом А.А., Прониным И.С., Калабиным Г.А., Тагировым М.С., Скирдой В.Д. теория и аппаратура ПМР-релаксации (ПМРР) и спектроскопии с успехом используется для анализа НДС. Но есть существенный пробел в приборах и методиках контроля парафина, который определяет формирование АСПО, температур застывания нефтей и нефтепродуктов и строения н-парафинов. 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 данная тематика развивается в части разработки методик определения характеристик нефти/нефтепродуктов (в том числе и парафинов) и в конструировании автоматизированных анализаторов [2].

Самыми распространенными методами определения компонентного состава сред и свойств НДС считаются спектроскопические методы. Однако они непригодны для проточного контроля и с точки зрения требований к уровню обслуживания 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 ближней ИК-области спектра, комбинационное (Раман) рассеяние света и протонная магнитная резонансная релаксометрия. Но они требуют взаимного синергетического усовершенствования на основе квантовой оптики трехуровневых систем и развития оптических методов 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 [3, 4] отмечалось, что лазерным облучением можно осуществлять манипуляции с молекулами: детально визуализировать фрагменты молекул, осуществлять конверсию вещества из низкоспинового в высокоспиновое и др.

Проблема оперативного контроля концентраций парафина и температур застывания нефтей, идентификации молекул н-парафинов в нефтях и нефтепродуктах при их подготовке и транспортировке, а также для предотвращения АСПО нам видится в комплексном сочетании ПМР-релаксометрии (ПМРР) с молекулярной абсорбционной лазерной спектрофотометрией (ЛСФМ) как метода исследования фотометрических величин и их зависимостей от длины волны излучения. Метод ЛСФМ еще малоизучен, но перспективен в применении к НДС. Облучение приведет к изменению интенсивности колебаний и их частот, что позволит максимально использовать способность метода ПМРР 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.

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 и температур застывания нефтей и нефтепродуктов, 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 н-парафинов по данным ПМРР и ЛСФМ.

6. Разработать методики: определения концентраций н-парафинов, идентификации индивидуальных н-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 н-парафинов.

Методы и средства исследования. Решение задач осуществляется на основе ПМР-релаксометрии, ЛСФМ с применением релаксометра ПМР и светодиодных лазеров. Для разработки методик использовались методы математической статистики и аппроксимации в программе Advanced Grapher, физические испытания методов на отечественных и зарубежных нефтях. Из-за инертности парафинов нами предлагается применить комплексный метод ПМРР+ЛСФМ для возбуждения молекулярной подвижности парафинов с фиксацией изменениям их ПМР- и фотометрических параметров.

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

Научная новизна работы:

1. Установлены корреляции между концентрациями парафинов в нефтяных дисперсных системах и параметрами ПМР-релаксации и лазерной спектrophотометрии, 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 н-парафинов в их сольватном слое. Предложена модель ССЕ.

3. Впервые получены математические соотношения, связывающие параметры ПМР-релаксометрии и лазерной спектrophотометрии 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 спектrophотометрии для контроля характеристик н-парафинов в нефти.

6. Разработан измерительный комплекс для контроля характеристик н-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 н-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 н-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 спектrophотометрии.

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 установки для исследования нефтей комплексным методом ПМР-релаксометрии и лазерной спектrophотометрии.

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

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. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проанализированы причины, вызывающие сложности в определении концентраций парафина и температур застывания в нефтях и нефтепродуктах. Нефть – нативная система, в которой ее физико-химические свойства коррелированы не только между собой, но и с молекулярными энергетическими уровнями и частотами колебаний молекул. Учеными РГУНГ им. И.М. Губкина описаны характеристики парафинов как элементов, формирующих в нефти сложные структурные единицы (ССЕ) [1] и определяющих формирование АСПО. Термин «ССЕ» был утвержден на I Международном симпозиуме «Наука и технологии углеводородных дисперсных систем» вместо термина «мицелла».

Н-Парафины (н-алканы) – инертные компоненты нефти, отличающиеся слабым взаимодействием с физическими полями, вследствие чего отсутствуют инструментальные методы их контроля. Ядро ССЕ по принятым моделям сформировано из стэкинг-структур диаметром 0,9–1,7 нм в 4–5 слоев из тетрациклических ядер, а парафины образуют абсорбционно-сольватные оболочки вокруг ядра. В параметрах ПМР-релаксации протонная фаза *A* наиболее подвижных молекул отнесена к дисперсионной среде нефти, фаза *B* – протонам парафинов абсорбционно-сольватных оболочек ССЕ. Процессы образования ССЕ в тяжелых нефтях имеют признаки фрактальных структур, которые характеризуются соотношением между массой *M* (плотностью ρ) и линейным масштабом *L* (размеры ССЕ *R*) по формуле $M(L) \propto L^D$, где *D* – показатель фрактальности (скейлинга массы). Ранее методом ПМР-релаксометрии было установлено [5], что в тяжелых нефтях и битумах имеет место соотношение вида: $P_C = R_{ij}^d$, *d* = 3 между населенностью *P_C* (роль массы) ядра ССЕ и межпротонными расстояниями *R_{ij}* (линейный масштаб).

Другим важнейшим признаком фрактальности является зависимость оптического рассеяния света. По теории академика Валиева К.А. при наличии агрегатов должна наблюдаться зависимость интенсивности $I(k)$ малоуглового рассеяния света в виде: $I(k) \propto k^{-x}$, где $k = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$, где θ – угол рассеяния с длиной волны λ . Такая зависимость нами действительно наблюдается, и представлена для длины волны $\lambda = 1,825$ мкм на рисунке 1. В ней интегральная интенсивность рассеяния $(\sum_{2,5}^{17} I_i)/I_0$ описывается зависимостью

$$(\sum_{2,5}^{17} I_i)/I_0 = 2,9 \cdot 10^{22} \exp(-0,06\rho) = 2,9 \cdot 10^{22} \exp(-\rho/\rho_f), \quad (1)$$

где $\rho_f = 16,7$ кг/м³ – параметр, указывающий на группировку молекул по плотностям (формируя фракталы ССЕ) через $\rho_f \approx 16,7$ кг/м³.

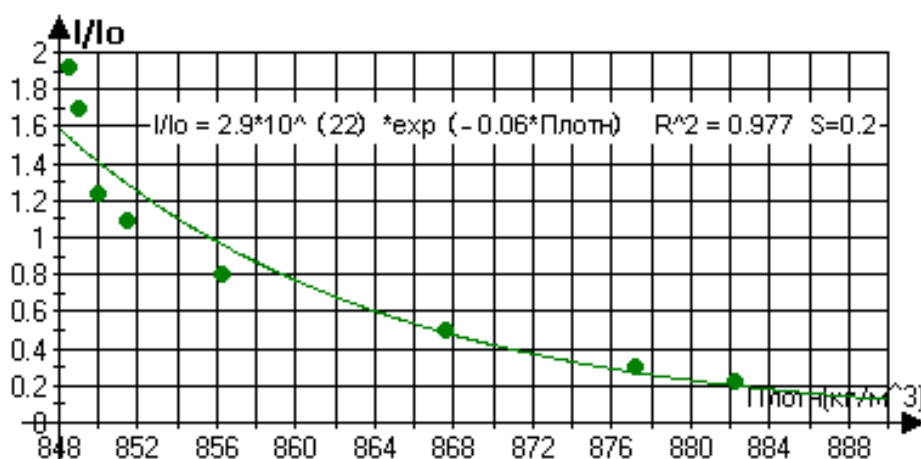


Рисунок 1 – Интенсивности рассеяния света $(\sum_{2,5}^{17} I_i)/I_0$ от плотности нефтей

Из инструментальных методов определения компонент нефти применение находит ближняя ИК-спектроскопия [1]. Кванты ближнего ИК-излучения более интенсивны и соответственно проникают глубже, чем при ИК. Из способов определения температур застывания T_3 основными являются микроскопия в поляризованном свете и методы охлаждения образца. Но время анализа составляет до 8 ч, потребляемая мощность до 2,5 кВт, что неприемлемо для проточного экспресс-контроля. Таким образом, определение параметров парафинов и температуры застывания нефти требует сложного, энергоемкого оборудования и подготовки образцов.

Во второй главе дано обоснование методик экспресс-контроля концентраций парафина. Большие перспективы как дополнение к ПМР-релаксометрии имеет электронная абсорбционная лазерная спектрофотометрия (ЛСФМ). В работе [6] показано, что за счет поляризации молекул электрическим полем волны лазера удастся не только визуализировать длинноцепные молекулы, но и по данным исследователей Технологического университета Карлсруэ некоторые ядерные спины оптическим облучением могут быть переведены в новое состояние с временем когерентности до 2 мс, интервал времени, в течение которого квантовая система сохраняет точно определенное квантомеханическое состояние. Это перспективно для квантовых компьютеров.

Известно, что молекулярные энергетические уровни отражают колебательные и вращательные движения с разностью уровней $\Delta E_{ij} = E_i - E_j = h\nu = hc/\lambda$ где ΔE_{ij} – в кДж/моль, длина волны $\lambda = c/\nu$ в нм = 10^{-9} м. Колебательные движения являются основными в динамике парафинов и имеют энергии переходов 0,6–50 кДж/моль, и их облучение квантами в этом диапазоне способно вызвать изменение динамики колебаний.

В работе [5] описаны результаты применения ПМР-релаксометрии на первом в СССР релаксометре ЯМР для исследований всего гомологического ряда жидких *n*-парафинов в сочетании с методом комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС).

В третьей главе представлена теоретическая модель эволюции намагниченности нефти при её облучении в видимой и ближней ИК области.

Скорость спиновой релаксации $(T_{1,2i})^{-1}$, вызванная модуляцией диполь-дипольных взаимодействий при вращательных и колебательных молекулярных движениях, записывается в виде соотношения:

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

где γ – гиромагнитное отношение; τ_{Ri} – времена корреляции вращательного движения, зависящие от температуры по формуле Аррениуса $\tau_R = \tau_0 \exp(E_A/RT)$, где $\tau_0 = \nu_0^{-1}$ – предэкспоненциальный множитель, равный обратной частоте вибрационных колебаний атома, N_i – число протонов в единице объема, a_0 – диаметр молекулы, E_A энергия активации движения, R – газовая константа.

Лазерное облучение увеличивает межпротонные расстояния R_{ij} и частоту внутримолекулярных колебаний (уменьшает τ_R), вызывая прирост времени спин-спиновой релаксации $T_{2i}(\Delta T_{2i}^*)$. В ПМР-релаксометрии используются T_{2i} и населенности P_{2i} , отнесенные к трем фазам: *A* (дисперсионная среда), *B* (*n*-парафины в оболочке ССЕ) и *C* (протоны, находящиеся близко к ядру ССЕ). Причина выбора времен спин-спиновой релаксации T_{2i} обусловлена:

- 1) значительно меньшим временем измерения по сравнению с временем спин-решеточной релаксации T_1 , что важно при измерениях нефти на потоке;
- 2) большей чувствительностью к упорядочению молекул с медленными молекулярными движениями, что важно при анализе структуры ССЕ;
- 3) большей чувствительностью к изменениям фазовой когерентности при действии на систему лазерным излучением.

Представлена модель эволюции намагниченности при лазерном облучении. Уровни энергии E_1 и E_2 с населенностями n_1 , n_2 на рисунке 2 являются результатом Зеемановского взаимодействия системы спинов с магнитным полем B_0 , третий уровень n_3 соответствует оптической накачке лазерным облучением.

Населенности уровней меняются с временами релаксации:

$$T_{1ik}^{-1} = w_{ik} + w_{ki}, \quad (3)$$

где $w_{ik} = w_{ki} \exp(h\nu_{ik}/kT)$ – вероятности релаксационных переходов. Изменение уровней 1 и 3 под действием лазера определяется вероятностью перехода W_{13} ($W_{13} = W_{31}$).

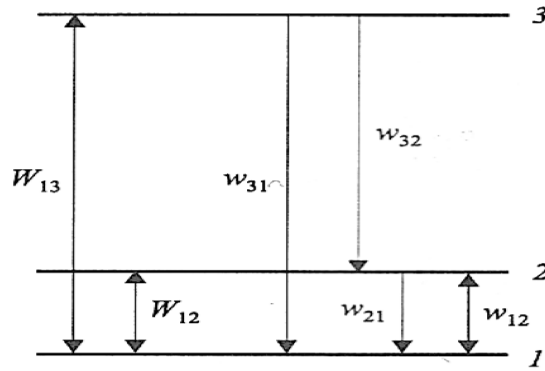


Рисунок 2 – Структура уровней энергии в методе ПМРР+ЛСФМ

Динамика изменений уровней при действии лазера:

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1(w_{12} + W_{13}) + n_2w_{21}, \quad (4)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_1(w_{12} + W_{12} + w_{23}h\nu/kT) - n_2(w_{21} + W_{21}) + w_{32}n_3, \quad (5)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = [n_1W_{13} - n_3(w_{31} + w_{32} + W_{13})], \quad (6)$$

Систему уравнений (4–6) можно переписать в виде:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\left(\frac{1}{2}\right) [(T_{12}^{-1} + T_{13}^{-1})n_1 + T_{21}^{-1}n_2 + T_{31}^{-1}n_3] - (n_1 - n_3)W_{13}, \quad (7)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\left(\frac{1}{2}\right) [-T_{12}^{-1}n_1 + (T_{21}^{-1} + T_{23}^{-1})n_2 - T_{32}^{-1}n_3] - (n_2 - n_3)W_{13}, \quad (8)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -\left(\frac{1}{2}\right) [(T_{31}^{-1} + T_{32}^{-1})n_3] - (n_3 - n_1)W_{13}, \quad (9)$$

Отсюда, в обобщенном виде имеем

$$\frac{d\Delta n_{12}}{dt} = \frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} = -\left(\frac{1}{2}\right) [T_{13}^{-1}n_1 + T_{23}^{-1}n_2] - (n_1 - n_2)W_{13} \quad (10)$$

Решением уравнения (10) для намагниченности $M(t)_{\text{нак}}$ будет:

$$M(t)_{\text{нак}} = M(0) \exp \left\{ -\left(\frac{1}{2}\right) [T_{13}^{-1}n_1 + T_{23}^{-1}n_2] - (n_1 - n_2)W_{13} \right\} \quad (11)$$

То есть ко времени ядерной релаксации намагниченности $M(t) = M_{\perp}(t) = M(0) \exp(-\frac{t}{T_2})$ добавится инкремент времени релаксации, необходимое для оптической накачки уровня 3 и релаксационных переходов между уровнями 2 и 3. Из литературных данных время пребывания атома в метастабильном состоянии $\sim 10^{-3}$ с и выше [7].

Нами установлено, что инкремент $T_{2B}(\text{мс})$ зависит от длины волны (энергии кванта $h\nu_i = hc/\lambda_i$) действия лазера, что видно из рисунка 3, где представлено экспериментальное подтверждение модели в виде зависимости инкремента $\Delta T_{2B}(\%)$ времен релаксации протонов парафинов в адсорбционно-сольватной оболочке ССЕ от $\lambda_i(\text{нм})$ лазера.

Кривая описывается уравнением:

$$\Delta T_{2B} = 282 \exp(-0,007\lambda_i) \quad (12)$$

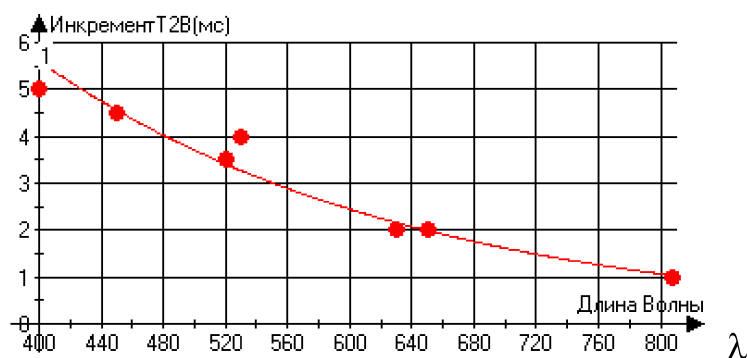


Рисунок 3 – Зависимости инкрементов ΔT_{2B} (мс) от λ (нм) облучения лазером

Из рисунка 3 видно, что облучение нефти самыми энергичными квантами $h\nu = 2,82$ eV фиолетового лазера (405 нм) дает инкремент $\Delta T_{2B}^* = 5$ мВ по сравнению с $\Delta T_{2A,B}^* = 1$ мс для ближнего ИК лазера ($\lambda = 805$ нм) с $h\nu = 1,55$ eV. Инкременты ΔT_{2A}^* и ΔT_{2B}^* в обеих фазах нефти наблюдаются также при облучении на длине волны ближней ИК области $\lambda = 1825$ нм парафина докозана $C_{22}H_{46}$, растворенного в нефти, представленные на рисунке 4.

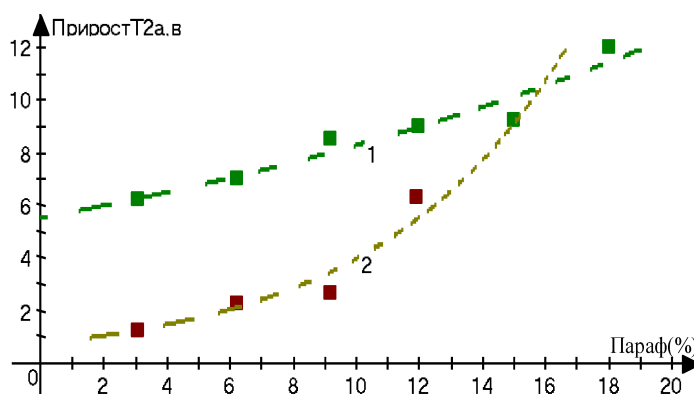


Рисунок 4 – Приросты инкрементов ΔT_{2A}^* (кривая 1) и ΔT_{2B}^* (кривая 2) при облучении на $\lambda = 1825$ нм парафина докозана $C_{22}H_{46}$, растворенного в нефти

Графики на рисунке 4 описываются уравнениями:

$$\Delta T_{2A} = 5,66 \cdot \exp(0,04 \cdot \text{Пар}) \quad (13)$$

$$\Delta T_{2B} = 0,76 \cdot \exp(0,165 \cdot \text{Пар}) \quad (14)$$

То есть показатель экспоненты для ΔT_{2B} (*Пар*) в 4 раза выше, чем для ΔT_{2A} (*Пар*) и облучение больше действует на протонную фазу *B* парафинов в адсорбционно-сольватных оболочках ССЕ).

Погрешности измерений концентраций *Пар* составляют: СКО = $\pm 2,8$ % с временем измерения на два порядка ($480/3 = 160$) раз короче, чем по ГОСТ 8.563–96 (ИСО 3405–88), который не пригоден для он-лайн измерений. Это делает предложенный оперативный метод контроля вполне востребованным. Для измерений параметров ЯМР-релаксации может быть использован портативный релаксометр ПМР NP-2 по патенту РФ №67719 от 2007 г., а также проточный анализатор ПМРА-IV по патенту РФ №2833962 от 2023 г.

В четвертой главе в таблице 1 приведены характеристики исследованных нефтей Поволжья и месторождений Вьетнама.

Таблица 1 – Характеристики исследованных нефтей Поволжья и Вьетнама

Свойства нефтей	Нефтей Поволжья	Альмет-нефть	Bach Hô №4	Bach Hô №3	Bach Hô №2	Ca Ngu Vang
Плотность при 20°C, $\rho(\text{кг/м}^3)$	600–953	867,5	851,9	867,8	879	801
Температура застывания (°C)	-12	-28	35,5	34,5	38,5	24
Вязкость сП при 20 °C	1,912–1710	43,15	-	-	-	-
Вязкость при 50°C	-	-	12,83	14,7	27,6	3,0
Вязкость при 70°C	-	-	6,60	7,66	16,6	1,79
Концентрация парафина, %	3,1–11,9	3,1–11,9	26,0	21,2	28,3	20,7

Описывается разработанный измерительный комплекс (рис. 5), включающий: релаксометр ПМР NP-2, набор лазерных излучателей, фототранзистор/фоторезистор и термостабилизатор для поддержания и изменения температуры образца при температурных измерениях.

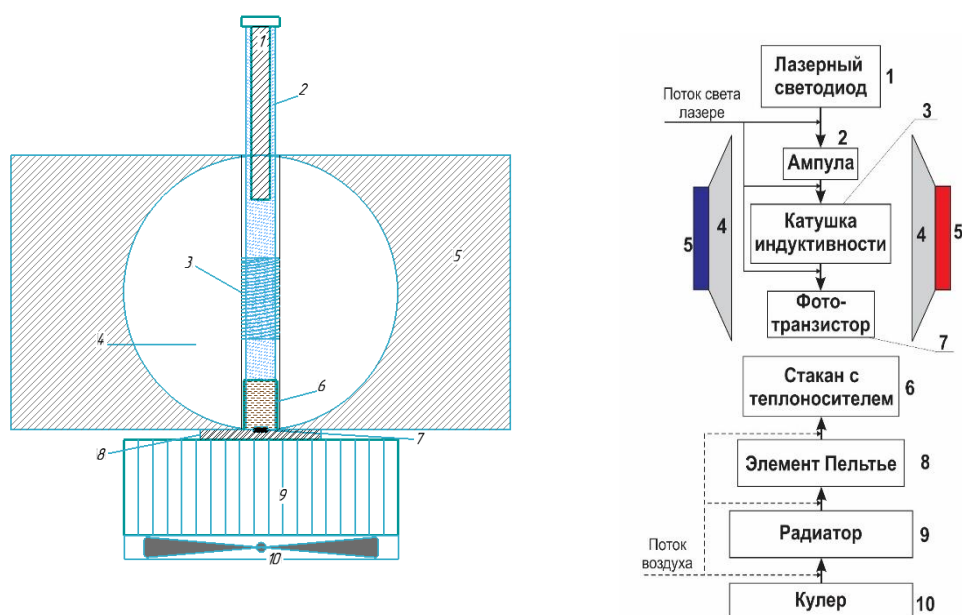


Рисунок 5 – Структурно-функциональная схема измерительного комплекса, сочетающего релаксометр ПМР с установкой лазерного спектрофотометра (1 – лазерный светодiod; 2 – ампула с исследуемой средой; 3 – рулонная катушка индуктивности; 4 – полюсной наконечник магнита; 5 – магнит NdFeB; 6 – стакан с теплоносителем;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

Релаксометр питается от аккумулятора 12 В или сети ~220 В; индукция поля $B_0 = 0,37$ Тл; магнит из сплава NdFeB-35 с катушкой; резонансная частота $\nu_0 = 14,32$ МГц; рулонная катушка датчика уменьшает неоднородность B_1 до 2

% в 75% объёма катушки; диаметр катушки датчика 22 мм; сигнал на выходе приёмника 2,5 мкВ при отношении сигнал/шум = 2; инструментальная погрешность 2–4%; критерий чувствительности $K = \nu_0^2 V = 3608 \text{ МГц}^2 \text{ см}^3$, что близко к лучшим аналогам. Термоблок на элементе Пельтье, ампула ($L = 40 \text{ мм}$) с фотодетектором. Источники излучения: He-Ne лазер (630 нм), светодиоды на длины волн 400, 450, 520, 808 нм, мощностью 200 мВт) и лампа ТРШ (1825 нм).

В качестве фоточувствительного элемента использован фототранзистор *n-p-n* типа *BPW85B*, имеющий по сравнению с фотодиодом: большие; КПД и коэффициент усиления по току, быстродействие, невосприимчивость к помехам. Использовался также при облучении в БИК-области фоторезистор ФР-765, имеющий чувствительность в диапазоне $\lambda = 1\text{--}3,2 \text{ мкм}$.

В пятой главе представлены разработанные методики измерения концентраций парафина Пар, температур застывания T_3 и способов идентификации индивидуальных *n*-алканов с использованием комплексного метода ПМРР+ЛСФМ. На рисунке 6 представлены сигналы фототранзистора (СФТ) (мВ) и T_{2B} (с) от протонов фазы *B* парафинов в адсорбционно-сольватной оболочке ССЕ от длины волны $\lambda = 525 \text{ нм}$ облучении лазером.

Из уравнений, приведенных на рис.8, получаем удобные зависимости:

$$\text{Пар} = 9,92 - 2,08 \ln \text{СФТ} \quad (15)$$

$$\text{Пар} = 3,16 - 3,95 \ln T_{2B} \quad (16)$$

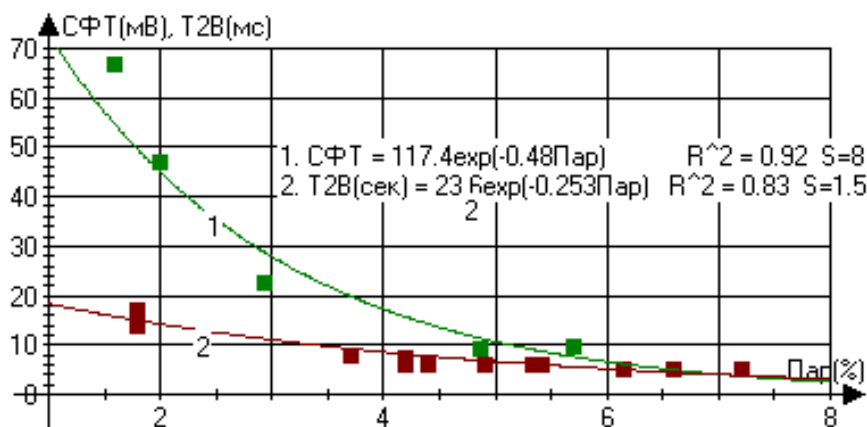


Рисунок 6 – Зависимости СФТ (мВ) и времен релаксации T_{2B} (сек) в нефтях Татнефть и Транснефть: 1 – сигнала на СФТ, 2 – времена спин-спиновой релаксации T_{2B} (мс)

Важные выводы можно сделать также из зависимостей скоростей релаксации $R_{2A} = T_{2A}(\text{с}^{-1})$ и $R_{2B} = T_{2B}(\text{с}^{-1})$ от Пар(%) в стандартных образцах (кривые 1,2) и R_2 от длины цепей CL_{mix} жирных кислот, аналогов *n*-алканов (их отличие – в наличие группы -COOH вместо -CH₃). По СФТ, T_{2B} , R_{2B} и $R_{2CL_{\text{mix}}}$ можно оценить концентрацию Пар и число CL_{mix} из соотношений:

$$\text{Пар}(\%) = 0,132 / (\text{СФТ}(\text{мВ}) + 0,02) \quad (17)$$

$$\text{Пар}(\%) = 9,1(T_{2B}(\text{сек}) - 0,043) \quad (18)$$

$$CL_{\text{mix}} = 8,33(\ln R_{2CL_{\text{mix}}} + 0,25) \quad (19)$$

Ниже точки пересечения кривых 1, 2 с кривой 3 при $CL_{\text{mix}} = 8$ длина цепочек соответствует легким парафинам и длинным временам релаксации T_{2A} .

Диапазон $C > 8$ соответствует молекулам $C_8H_{18} - C_{36}H_{74}$ и временами релаксации T_{2B} парафинов в адсорбционно-сольватной оболочке CSE .

На рисунке 8 приведены зависимости температур застывания $T_3(^{\circ}C)$ от $Пар$. Они для отечественной Каменской нефти описываются уравнением:

$$T_{заст} = 14,8 \ln Пар + 11,37 \quad (20)$$

Для вьетнамских нефтей Васн-Но зависимость имеет вид:

$$T_{заст} = 12,2 \ln Пар + 3,1 \quad (21)$$

Для дизельного топлива с добавками парафина $C_{12}H_{26}$ уравнением:

$$T_{заст} = 8,1 \ln Пар - 66 \quad (22)$$

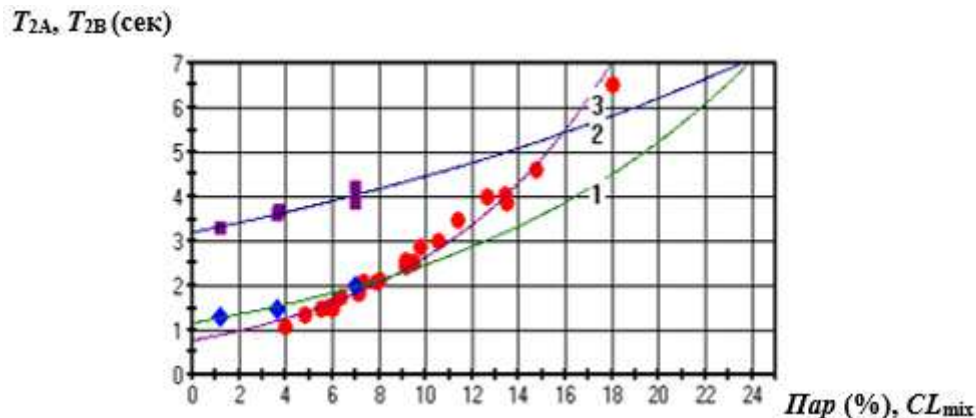


Рисунок 7 – Зависимости скоростей релаксации R_{2A} и R_{2B} фаз А и В от числа атомов углерода в парафинах стандартных образцов Томского ЦСМ (кривые 1,2), и R_{2CLmix} от длины цепей CL_{mix} жирных кислот (кривая 3 по данным [6])

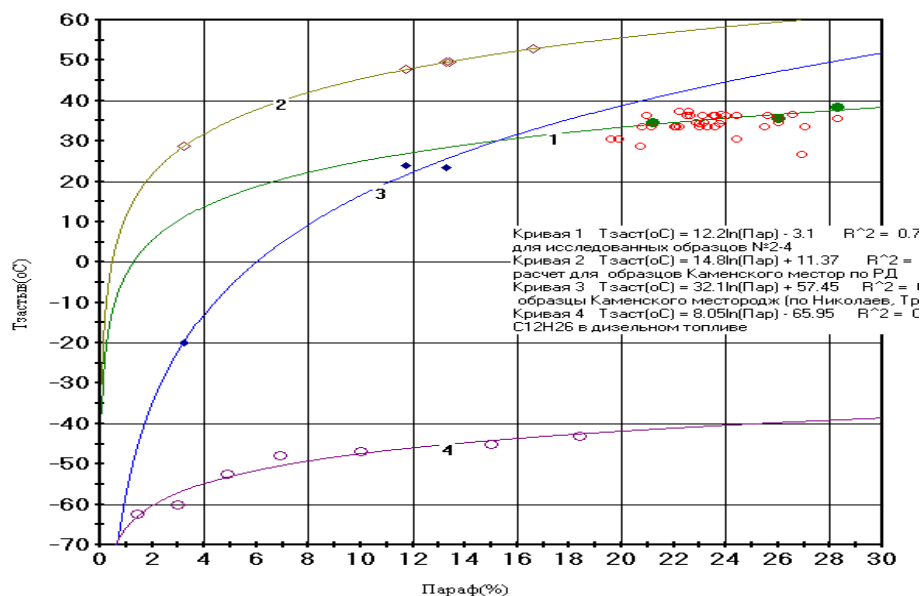


Рисунок 8 – Зависимости $T_3(^{\circ}C)$ от концентрации парафина: 1 – образцы № 2,3,4 Васн-Но, 2 – расчетные T_3 по РД 39-9-478-80; 3 – для нефтей Каменского месторождения, 4 – для парафина в дизельном топливе

Для идентификации н-алканов по числам n_C атомов С предлагается методика:

- определяется молекулярная масса ММ парафина (или её распределение) методом ПМРР по временам T_{2B} , описанным в работе [2];

- используя корреляции ММ [2] от числа n_C ;

$$MM = 0,82 \exp(0,0065 T_{2B}) \quad (23)$$

$$MM(a. u. m.) = 2,01 + 14,02 \cdot n_C, \quad (24)$$

получаем зависимости для числа атомов С в n-алканах

$$n_C = 0,0526(MM - 2,01) \quad (25)$$

$$n_C = 0,0431 \exp(0,0065 T_{2B}) \quad (26)$$

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 С по молекулярной массе ММ, вычисленной по временам релаксации и использованием литературных данных о зависимости ММ 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.

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 н-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.

ССЫЛКИ В АВТОРЕФЕРАТЕ

1. Сафиева Р. З., Мишин В. Д. Системный анализ эволюции представлений о нефтяных системах: от химии нефти до петроинформатике // Нефтехимия. 2021. Т. 61, № 5. С. 539–554. DOI: 10.1134/S0028242121050134.
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, No. 3. P. 1080. DOI: 10.3390/en16031080.
3. 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).
4. Levin L. [et al.]. Coherent control of bond making // Physical Review Letters. – 2015. – Vol. 114, № 23. – P. 233003. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.233003.
5. Кашаев С.-Х. Г., Ле Б., Зинятов М. З. Протонная магнитная релаксация, вязкость и колебания молекул в ряду н-парафинов // Доклады Академии наук СССР. 1964. Т. 157, № 6. С. 1438–1440.
6. Nikolskaya E., Hiltunen Y. Determination of carbon chain lengths of fatty acid mixtures by time domain NMR // Applied Magnetic Resonance. 2018. Vol. 49, No. 2. P. 185–193. DOI: 10.1007/s00723-017-0957-y.
7. Малышев В. А. Основы квантовой электроники и лазерной техники учеб. пособие для вузов. — М.: Высшая школа, 2005. — 416 с. — С. 74.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в отечественных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных WoS и SCOPUS и приравненных к публикациям в изданиях, входящих в Перечень ВАК

1. 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. (статья в отечественном издании МБД, приравнено к ВАК К2).

2. 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. (статья в отечественном издании МБД, приравнено к ВАК К2).

Статьи в материалах международных конференций, индексируемых в международной базе данных SCOPUS

3. 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. (статья в издании МБД SCOPUS).

4. 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. (статья в издании МБД SCOPUS).

Патенты

5. 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.

Публикации в прочих рецензируемых научных изданиях

6. 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.

7. 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.

Публикации в материалах докладов конференций

8. 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.

9. 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.

10. 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.

Подписано в печать 19.06.2026.

Формат 60x84^{1/16}. Печать цифровая.

Усл. печ. 1,05 л. Печ. 1,12 л.

Тираж 100 экз. Заказ № 158.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в редакционно-издательском центре «Школа».

420111, Казань, Дзержинского, 9/1.

Тел. сот.: 8-9172-64-84-83

E-mail: ric-school@yandex.ru