

УДК 665.71: 543.429.23

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ**Кашаев Р.С., Козелков О.В.***Казанский государственный энергетический университет, Казань, e-mail: kashaev2007@yandex.ru*

Сделан анализ современных приборов и методов анализа физико-химических свойств (ФХС) нефти, нефтепродуктов и химических веществ. Выявлены ограничения применяемых в настоящее время приборов. Определены зависимости расхода и погрешности его определения от плотности и влажности скважинной жидкости, плотности от влажности и температуры. Сделан вывод о преимуществах метода ядерной магнитной резонансной (ЯМР) релаксации по сравнению с другими для удовлетворения требований ГОСТ 8.615-2005, поскольку метод и аппаратура проточного анализа методом ЯМР позволяют в едином приборе осуществлять экспресс-анализ скважинной жидкости. Описана аппаратура и методика реализации экспресс-метода ЯМР для определения расхода, концентрации воды, плотности нефти и газового фактора в скважинной жидкости. Описаны графические зависимости параметров ЯМР-релаксации от ФХС и уравнения их аппроксимирующие, по которым могут быть определены необходимые параметры ГОСТ в нефтях.

Ключевые слова: приборы, методы, анализ, физико-химические свойства нефти, нефтепродукты, ЯМР

DEVICES AND METHODS FOR ANALYSIS OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF OILS**Kashaev R.S., Kozelkov O.V.***Kazan State Power Engineering University, Kazan, e-mail: kashaev2007@yandex.ru*

An analysis is made of contemporary devices and methods for determination of the physico-chemical properties (PCP) of oils, oil products and chemical substances. Were revealed restrictions of used at time devices. Determined dependences of oil-well productivity and measurement errors from density and water concentration, density from water and temperature. Conclusion is made concerning advantages of method of nuclear magnetic resonance (NMR) relaxation over others for satisfaction requirements of GOST 8.615-2005, because method and apparatus of on-line analysis by NMR-method gives opportunity to realize express-analysis of oil-well liquid in one device. Were described an apparatus and methods for realization of NMR express-method for determination of oil-well productivity, concentrations of water, density and gas factor in oil-well liquid. Also described obtained graphical dependences of NMR-relaxation parameters from PCP and equations, which approximate them using which parameters of GOST in oils can be determined.

Keywords: apparatus, devices, methods, analysis, physico-chemical properties oils, products, NMR

В последнее десятилетие повысились требования к точности современных приборов и методов анализа физико-химических свойств (ФХС) нефти, нефтепродуктов и химических веществ. Так, по ГОСТ 8.615-2005 требуется оперативный контроль расхода Q , концентрации воды W , газа G и плотности ρ добытой скважинной жидкости (СКЖ) в проточном режиме (на скважинах, в трубопроводах). Но для высокообводненных нефтей погрешности измерений, например, расхода могут достигать 15%, сами измерения длительны во времени, не охватывают всего диапазона и требуют целого набора дорогостоящих анализаторов. Цель работы – анализ приборов, используемых для измерений параметров СКЖ и предложение альтернативы на базе проточного анализатора протонного магнитного резонанса (ПМРА).

Используемые на нефтепромыслах приборы и методы определения физико-химических свойств параметров нефти, нефтепродуктов и химических веществ

Физико-химические свойства скважинной жидкости – Q , W , G и ρ в СКЖ являются

одними из трудноопределяемых параметров на потоке [1], поскольку применяемые приборы и методы имеют ограничения не только по диапазону измерений, но и из-за влияния мешающих факторов, таких как примеси и нестабильные и неопределенные структуры потоков многофазной среды скважинной жидкости при измерениях в проточном режиме. Наметилась тенденция к использованию многофазных измерителей (МФИ) Q , W , G и ρ как на континентальных месторождениях, так и на морских промыслах.

Из зарубежных многофазных расходомеров (МФР) Q следует отметить «мультиметрасходомер» MPFM-50 на расходомере Кориолиса в сочетании с влагомером. МФИ Agar способен работать в диапазоне вязкостей до 3000 сПуаз, расхода по жидкости 48–530 м³/сутки, по газу 170–530 м³/сутки. В США Agar используют фирмы Shell, Техасо, Сопосо, ВР, Амосон, в которых МФИ показывают высокую стабильность при работе с переменным содержанием обводненности 0–100 % об. и 2–93 % газа об.

В разработке Г.А. Калабина [2], в «Автоматизированной системе измерений рас-

ходов и параметров состава сырой нефти «Волна», основанной на ядерном магнитном резонансе (ЯМР) высокого разрешения, погрешности измерений расхода составляют $\pm 0,25\%$ (но оговаривается, что определяется точностью вторичной аппаратуры), для концентрации воды, плотности и серы $\pm 1\%$, газового фактора $\leq 4\%$.

В технологических процессах по добыче нефти в настоящее время используется периодичность измерений концентрации воды W – раз в сутки по ГОСТ 2477 по объединенной пробе (при отсутствии влагомера). Это сказывается на точности анализов особенно при контроле на групповой замерной установке нескольких (6–24) скважин, при добыче с разделом продукции, а также при прорывах пластовой воды в скважине, когда в течение короткого времени параметры могут резко меняться. С ростом добычи высокообводненных нефтей с $W \geq 90\%$ остро встала проблема разработки инструментального оперативного метода измерений W в диапазоне 0–100%. Используемые анализаторы типа ВЭН-3М или автоматический УВТН, основаны на методах СВЧ и имеют большие погрешности в области инверсии фаз эмульсий ($W \sim 65$ –80%). Для коммерческого и бригадного учета (при $W < 60\%$) на нефтепромыслах используется способ измерения влажности, основанный на измерении диэлектрической проницаемости, например цифровым анализатором ЦВН-2С, а за рубежом применяют систему *AQUASYST WMC 5250Z* (фирмы *Endress + Hauser Ltd., Manchester*) на том же принципе. Недостатком данного способа является ограниченный диапазон измерений, поскольку в водонефтяных эмульсиях в области $W = 60$ –75% наблюдается инверсия фаз, что не позволяет использовать его для анализа сырой нефти с концентрацией воды выше 50%. Микроволновый способ измерения влажности фирмы *AGAR Corporation (Houston, Texas)*, реализованный в анализаторе *AGAR OW-101*, основан на поглощении электромагнитной энергии на частоте 4 МГц. Диапазон измерений по рекламному проспекту составляет 0–100%. Но непрерывность диапазона достигается путем компьютерной «сшивки» градуировочной кривой в области инверсии фаз, и наши исследования показали, что в области «сшивки» погрешность достигает 30%. Таким образом, отсутствуют анализаторы W в нефти на весь диапазон 0–100%, не говоря уже об анализаторах скважинной жидкости, содержащей газовую компоненту.

При учете рекомендаций фирмы «Jiskoot Autocontrol Ltd» [1] по представительности пробоотбора содержание воды в диапазоне $W = 0$ –1% может определяться с точностью $\pm 0,02 \div 0,05\%$. Действительно, нами разработан (и включен в Госреестр) анализатор АОЛ-101, работающий в ближней ИК-области спектра и определяющий влажность в этом диапазоне с точностью $\pm 0,04\%$. Если $W = 0 \div 5\%$, в общую погрешность измерения количества нефти определение содержания воды вносит погрешность в $\pm 0,1 \div 0,25\%$, что сравнимо с погрешностью определения объема (массы), т.е. на пробоотборную систему приходится уже более половины суммарной погрешности. Ситуация осложняется для содержания воды до 50–70%. Для таких пределов СН погрешность составляет $\pm 2,5 \div 3,5\%$. Ситуация еще более осложняется в присутствии газа. Так, исследованиями (Золотов, Коробов) [3] установлена следующая зависимость расхода Q всей продукции скважин от составляющих ее компонентов:

$$Q = Q_{\text{ж}}[1 + (1 - N)\rho_{\text{г}}(aP^n + V_{\text{сг}})/\rho_{\text{н}}], \quad (1)$$

где $Q_{\text{ж}}$ – массовый расход дегазированной жидкости, N – массовый процент обводненности, $\rho_{\text{г}}$, $\rho_{\text{в}}$, $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{н}}$ – плотности газа, воды, жидкости и нефти при нормальных условиях, P – давление сепарации, $V_{\text{сг}}$ – объем свободного газа, содержащегося при нормальных условиях в одном объеме нефти, a и n – коэффициенты, экспериментально определяемые для различных пластов месторождений. Для Мухановского месторождения $\rho_{\text{г}} = 0,0012$ т/м³, $\rho_{\text{н}} = 0,840$ т/м³, $\rho_{\text{в}} = 1,1$ т/м³, плотность растворенного газа равна $\rho_{\text{рг}} = 0,5$ т/м³. С учетом плотностей $Q_{\text{н}}$ нефти будет зависеть от плотностей газа, воды, жидкости и нефти:

$$Q_{\text{н}} = Q_{\text{ж}} K \rho_{\text{н}} (\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{ж}}) / \rho_{\text{ж}} (\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{н}}), \quad (2)$$

где $K = 1/(1 + \delta_{\text{н}}^{\text{г}})$ – коэффициент сжимаемости, зависящий от многих факторов, $\delta_{\text{н}}^{\text{г}}$ – погрешность измерения Q при наличии газа, которая может быть выражена формулой

$$\delta_{\text{н}}^{\text{г}} = -\rho_{\text{г}} (aP^n + V_{\text{сг}}) / (\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{н}}). \quad (3)$$

Для корректного измерения Q необходимо контролировать плотности флюидов и температуру, поскольку W , N , а следовательно, и плотности компонентов могут меняться в очень широких пределах, поэтому контроль параметров нефти с помощью периодического лабораторного анализа не может дать достоверной информации о работе скважин. Преимуществом массового

метода измерения расходов по сравнению с объемным является практическая независимость показаний при изменении температуры контролируемой жидкости. Однако тут надо учитывать температурные зависимости K , ρ_B , ρ_H , $\rho_{ж}$. Это усложняет измерительную систему, поскольку температура СКЖ может отклоняться от среднего значения на $\pm 9\%$. Аналитически при колебаниях температуры измеренное значение расхода нефти будет выражаться формулой

$$Q'_H = Q_{ж} K \rho_H (\rho_B - \rho'_{ж}) / \rho'_{ж} (\rho_B - \rho_H), \quad (4)$$

где в $\rho'_{ж}$ индекс t свидетельство учета температуры. Истинное значение Q_H :

$$Q_H = Q_{ж} K^t \rho'_H (\rho'_B - \rho'_ж) / \rho'_ж (\rho'_B - \rho'_H). \quad (5)$$

Плотности нефти, воды и жидкости можно представить в виде соотношений

$$\rho'_H = \rho_H / (1 + \alpha_H \Delta t), \quad (6)$$

$$\rho'_B = \rho_B / (1 + \alpha_B \Delta t), \quad (7)$$

$$\rho'_ж = \rho_{ж} / [(1 - W)(1 + \alpha_H \Delta t) + (1 - W)(1 + \alpha_B \Delta t)], \quad (8)$$

где α_H , α_B – коэффициенты объемного расширения нефти и пластовой воды ($\alpha_H = 7 \times 10^{-4}$ 1/град., $\alpha_B = 3,64 \times 10^{-4}$ 1/град.); W – объемный процент обводненности,

$$\rho_{ж} = \rho_B \times \rho_H / [\rho_B (1 - N) + \rho_H N]. \quad (9)$$

Относительная погрешность измерения расхода нефти в зависимости от температуры равна

$$\delta_H^t = (Q'_H - Q_H) \times 100\% / Q'_H. \quad (10)$$

В качестве датчиков газосодержания широко используется прибор УОСГ-100, который в соответствии с методикой МИ 2575-2000 «ГСИ. Нефть. Остаточное газосодержание. Методика выполнения измерений» основан на том, что изменение давления в проботборной камере прибора при изотермическом сжатии пробы газожидкостной смеси в зависимости от количества свободного газа в смеси. Результаты измерений в ВНИИР (г. Казань) показали, что при малых содержаниях газа погрешность УОСГ-100 находится в пределах значений, нормированных МИ 2575-2000. Однако при газе $> 5\%$ наблюдаются отклонения показаний прибора более заданных по МИ. Дополнительная погрешность УОСГ-100 может быть объяснена низкой представительностью отбора пробы жидкости – часть пузырьков газа может накапливаться в проботборной камере до закрытия клапанов.

Для определения плотности нефти существует ряд способов: денситометрический, взвешивание на весах Вестфала – Мора, пикнометрический, гидростатического взвешивания, взвешенных капель. Первые три приняты в качестве стандартных, но все являются лабораторными и не могут быть использованы для анализа на потоке. Измерение плотности/концентрации жидкостей, жидких смесей или многофазных жидкостей в режиме байпаса в непрерывном режиме может быть осуществлено с помощью измерителя плотности и концентрации *DIMF 2.0 с HART (Bopp & Reuther Messtechnik GmbH)*, работающего по принципу вибратора с изогнутыми элементами. Измеритель обеспечивает непрерывное определение плотности, массового расхода, нормативные измерения. Кроме того, он может быть использован для контроля качества, наблюдения за составом сточных вод, опознания продуктов, управления дозировкой или добавками продуктов, химическими реакциями, в пенообразующих жидкостях или суспензиях.

Возможности метода ядерного магнитного резонанса для контроля параметров нефти

Из всех известных методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является, пожалуй, единственным, способным одновременно контролировать расход, концентрацию воды, нефти и газа, плотность во всем диапазоне их измерений. Фирма *Bruker* (ФРГ) с 1988 г. начала использовать лабораторный релаксометр ЯМР *Minispec* рс в многофункциональном автоматизированном жидкостном хроматографе (ФЭЖХ) для измерения потоков жидкости и в качестве детектора при проведении стереохимических исследований жидкостей. Позже сообщалось о применении релаксометров *Minispec* 120 рс для контроля смещения потоков разных нефтей и процесса крекинга нефти.

По способам и приборам, использующих ЯМР-релаксацию, в 2004 г. было опубликовано (Харисов и др.) [4] устройство, которое содержит магнитную систему из двух постоянных магнитов и датчики разной конфигурации, обеспечивающие поляризацию и анализ по сдвигу фаз и изменению амплитуды сигнала. Изготовлен программно-аппаратный комплекс «Канал-квант», анализ сигнала с помощью развитого программного обеспечения позволяет судить о расходе и составе многофазного

потока с точностью, приведенной в статье (Одиванов и др., 2006) [5] и соответствующей: $\delta_p = \pm 4\%$ для объемного Q в диапазоне 0–60 м³/сут. и $\delta_b = \pm 5\%$ для концентрации воды. Но погрешность по расходу выше, чем в весоизмерительной установке на ГЗУ «Спутник-М», у которой $\delta_b = \pm 2,5\%$.

Первое сообщение о разработанном нами проточном ЯМР-анализаторе (ЯМРА-I) на основе измерений релаксации было сделано на XXVIII Ampere Congress, 1996, Canterbury, UK. В 2008 г. был опубликован патент [6] на ЯМРА II (второго поколения) с конической формой трубы в области байпаса пробоотбора. Его недостатками являлись: вероятность расслоения фаз в горизонтально расположенном расширении измерительного конуса, возможность засорения патрубков асфальтено-смолистыми отложениями и примесями, недостаточная турбулизация потока, недостаточная автоматизация процесса. С целью устранения указанных недостатков и повышения представительности пробоотбора нами получены патенты на способ и устройство ЯМРА-III третьего поколения [7–9].

Коническое расширение измерительной трубы в ЯМРА-III располагается вертикально, что устраняет возможность расслоения и влияния на измерение неполного заполнения датчика ЯМР. Перед входом в расшири-

тель располагается сетка, защищающая от асфальтено-смолистых включений и механических примесей. Для интенсификации гомогенизации потока по периметру расширителя располагаются зубчатые кольца. Перемещение патрубка пробоотбора и значение сечения определяется контроллером. Задание параметров перемещения осуществляется через окно интерфейса. Макет ЯМРА-III реализован в трубке Ø30 мм в зазоре магнита релаксометра ПМР по [9] на резонансной частоте 9,2 МГц. Частота резонанса определялась диаметром датчика и, следовательно, габаритами магнита, который в данном взрывозащищенном варианте достигает 100 кг.

Определение концентрации воды W осуществляется методом ЯМР измерением времен спин-спиновой релаксации T_{2B} , T_{2H} и T_2^* по начальным участкам огибающих спин-эхо, включающим все экспоненциальные компоненты фаз и далее по формуле

$$W = T_{2B} (T_2^* - T_{2H}) 100\% / T_2^* (T_{2B} - T_{2H}). \quad (11)$$

Число 180°-х импульсов N в методике КПМГ с целью линейаризации зависимости выбирается из соотношения

$$N = k_3 \rho - k_4, \quad (12)$$

где ρ_n – плотность нефти в кг/м³, $k_3 = 0,34$, $k_4 = 284$.

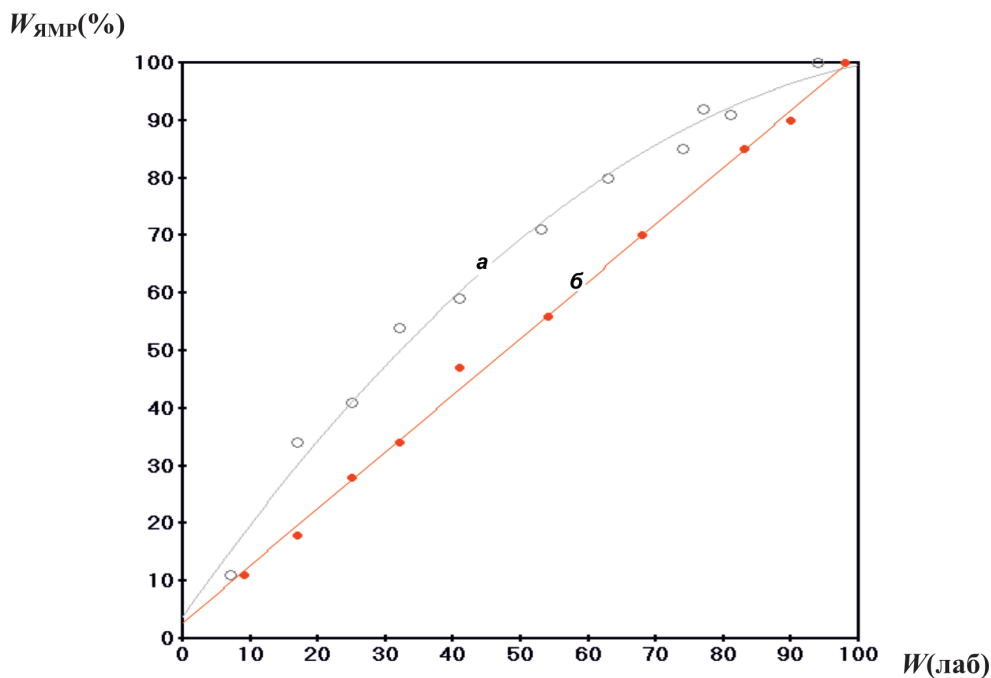


Рис. 1. Линейаризация зависимости $W_{\text{ЯМР}}$ по данным ЯМР от реальных значений $W(\%)$ концентрации воды в образцах эмульсий воды в нефти

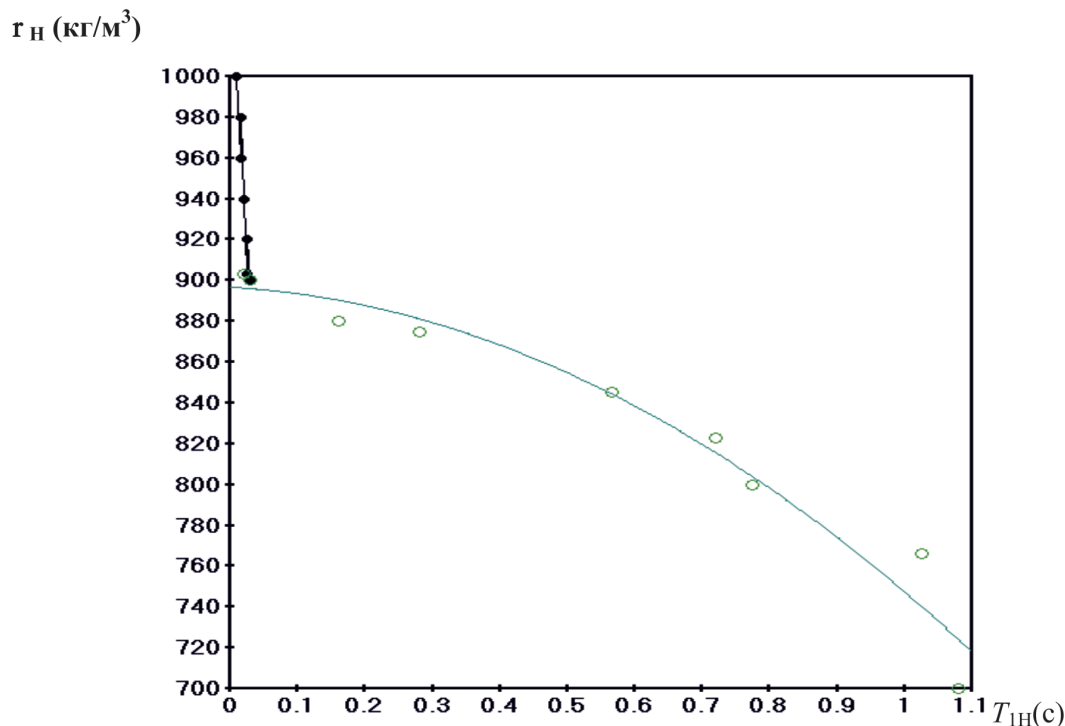


Рис. 2. Зависимость ρ_H от времен релаксации T_{1H} в диапазоне 700–1000 кг/м³

Кривая *a* на рис. 1 соответствует числу импульсов $N = 10$, прямая *b* соответствует $N = 23$. В результате во всем диапазоне измерений созданы условия одинаковой крутизны (чувствительности). При измерениях малых концентраций воды и нефти (сигнал на уровне шумов) добавление определенного количества измеряемого компонента повышает точность.

Концентрация нефти O определяется по формуле $O = 100 - W$ или в случае больших обводненностей СКЖ (малых концентрациях нефти):

$$O = (T_{2B}T_{2H} - T_2^*T_{2H} - O^*T_{2B}T_2^*)/T_2^* \cdot (T_{2B} - T_{2H})100\%, \quad (13)$$

где O^* – доля добавленной нефти.

Объемное содержание газа $V_G^{ЯМР}$ определяется по формуле

$$V_G^{ЯМР} = (A_0 - A_G) / A_0, \quad (14)$$

где A_0 , A_G – начальные амплитуды при полном заполнении датчика сырой нефтью и при частичном заполнении его газом. Погрешность измерений на потоке составляет 4,85%.

Плотность нефти ρ_H в диапазоне 700–1000 кг/м³ по предлагаемому способу методом импульсного ЯМР можно определять

в соответствии с корреляциями между ρ_H и T_{1H} (рис. 2).

Зависимости $\rho_H(T_{1H})$ аппроксимируются полиномами второй степени с коэффициентами корреляции $R^2 = 0,9587$ и $R^2 = 0,9554$:

$$\rho_H = 896,7 - 18,557(T_{1H}) - 130,8(T_{1H})^2$$

для

$$\rho_H = 700-900 \text{ кг/м}^3, \quad (15)$$

$$\rho_H = 1089,3 - 9801(T_{1H}) + 112963(T_{1H})^2$$

для

$$\rho_H = 900-1000 \text{ кг/м}^3. \quad (16)$$

Заключение

Метод ЯМР и анализатор ЯМРА-III в едином приборном оснащении позволяют с высокими коэффициентами корреляции измерять ФХС СКЖ по ГОСТ 8. 615-2005.

Список литературы

1. Jiskoot J.J. Considerations for crude oil sampling. Control and Instrumentation. – 1987. – vol.19, № 5. – P. 127–128.
2. Калабин Г.А., Полонов В.М., Смирнов М.Б. Количественная Фурье-спектроскопия ЯМР в химии нефти. Обзор. / Г.А. Калабин // Нефтехимия. – 1986. – Т. XXVI, № 4. – С. 435–563.

3. Золотов В.П., Коробов А.П. Анализ способов измерения расхода нефти в жидкой продукции скважины / В.П. Золотов // Нефтяное хозяйство. – 1972. – № 5. – С. 33–37.

4. Патент 40496 U1 Российская Федерация, МПК G01N24/08. Устройство для измерения состава и расхода многокомпонентной жидкости на основе ЯМР / Валиев Р.Ф., Харисов А.Г., Садыков И.И., Шмелев А.А., заявитель и патентообладатель ОАО «Альметьевский з-д «Радиоприбор», заявлено 10.09.2004 г; опубл. 20.08.2005, Бюл. № 23 (II ч.). – 3 с.

5. Одиванов В., Курбанов Р., Садыков И., Харисов А. Программно-аппаратный комплекс «Канал-квант» для измерения состава и расхода жидкости, добываемой из нефтяных скважин. / СТА. – 2006. – № 2. – С. 44–48.

6. Патент 74710 Российская Федерация, МПК G01N24/08. Устройство для измерения состава и расхода многокомпонентных жидкостей методом ЯМР / Р.С. Кашаев, А.Н. Темников, З.Ш. Идиятуллин, И.Р. Даутов; заявитель

и патентообладатель КГЭУ. – № 2319138/25; заявл. 27.12.2007; опубл. 20.05.2008, Бюл. № 14 (II ч.). – 1 с.

7. Патент 2519496 C1 Российская Федерация, МПК G01N24/08. Способ оперативного контроля качества нефти и нефтепродуктов / А.Н. Темников, З.Ш. Идиятуллин; заявитель и патентообладатель КГЭУ; № 2012156287; заявл. 24.12.2012; опубл. 10.06.2014. Бюл. № 16. – 3 с.

8. Патент 2544360 Российская Федерация, МПК G01N24/08. Устройство для измерения состава и расхода многокомпонентных жидкостей методом ядерного магнитного резонанса // Р.С. Кашаев, А.Н. Темников, З.Ш. Идиятуллин, заявитель и патентообладатель КГЭУ; № 2013154003/28; заявл. 24.12.2014; опубл. 20.03.2015. Бюл. № 8. – 3 с.

9. Кашаев Р.С. Аппаратура и методики ЯМР-анализа нефтяных дисперсных систем / Р.С. Кашаев // Lambert Academic Publishing. – Saarbruchen, 2012. – 91 с.