

ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

**СТРУКТУРА
И ДИНАМИКА
МОЛЕКУЛЯРНЫХ
СИСТЕМ**

**№9 2010 год ЧАСТЬ А
(Статьи и обзоры)**

Казань, КГУ, 2010

**Издается Инженерным центром МР и
Казанским государственным университетом**

Электронный журнал зарегистрирован в федеральной службе по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия (свидетельство ЭЛ № ФС 77-31123).

ISSN 2073-9443

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ-ДЕсорбЦИИ И ЯМ-РЕЛАКСАЦИИ ВОДЫ В БЕНТОНИТЕ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР*

Гизатуллин Б.И., Пименов Г.Г., Демьянова И.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

423008, Казань, Кремлевская 18

Кафедра физики молекулярных систем

E-mail: bulat_giz@mail.ru, gpimenov200@mail.ru

Тел. (843)2315189

Методом ЯМР были измерены времена ядерной магнитной релаксации T_1 и T_2 воды в диапазоне концентрации воды от 5,9 до 25,6 %вес. в бентоните Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан). Изучение кинетики адсорбции показало, что процесс адсорбции воды бентонитом происходит в две стадии. Первая, более быстрая стадия связана с адсорбцией воды поверхностным слоем бентонита. Вторая, более медленная, связана с поглощением воды в межслоевое пространство монтмориллонита, вызывающим набухание бентонита. Процесс десорбции воды из бентонита также происходит в две стадии: сначала десорбируются молекулы воды, слабосвязанные с поверхностью слоев монтмориллонита; затем происходит удаление воды из межслоевого пространства монтмориллонита. Температурные зависимости времен релаксации T_1 и T_2 в диапазоне температур 181-294 К указывают на отсутствие кристаллизации воды в межслоевом пространстве бентонита при содержании воды 22,0 %вес. Оценено число парамагнитных центров в бентоните, представленных ионами Fe^{3+} .

Ключевые слова: ЯМР, бентониты, монтмориллонит, адсорбция, гидратация, времена релаксации

Введение

Бентонит – природный глинистый материал, который относится к одним из важнейших неметаллических полезных ископаемых и находит широкое применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Основным потребителем бентонитовых глин и продуктов на их основе является промышленность – металлургическая, литейная, буровая, химическая, нефтехимическая, строительная, керамическая, пищевая, фармацевтическая, техническая экология и др.

Одним из основных свойств бентонита является поглощение воды, во много раз превышающий объем исходного бентонита. Изучение адсорбции воды бентонитами является важным для понимания процессов происходящих в бентонитах при гидратации, что может быть использовано при создании адсорбентов нового поколения.

Для исследования подобного рода объектов часто применяется метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Широкие возможности метода ЯМР по-

* Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы

зволяют из анализа времен спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации жидкости в бентоните определить молекулярную подвижность жидкости в бентоните [1], степень связи молекул жидкости с кристаллической решеткой монтмориллонита [2], детально исследовать состояние и поведение воды в бентонитах различного происхождения [3,4].

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан). Содержание монтмориллонита (ММ) в бентоните составляет 85 %вес., удельная поверхность бентонита 108,2 м²/г (по методу БЭТ), плотность 2,3 г/см³ и естественная влажность 5,9 %вес. Данные предоставлены Техническим университетом Лулео (г. Лулео, Швеция).

Для изучения процессов адсорбции-десорбции порошок бентонита в количестве 0,5 г помещался в одно из колен П-образной пробирки [5]. В другое колено добавлялась вода, в количестве, достаточным для того, чтобы во всей области исследуемых температур пар был насыщенным. Внешний диаметр трубок, из которых была изготовлена П-образная пробирка, равнялся 10 мм. Колено, заполненное бентонитом, помещалось в катушку датчика ЯМР. Измерения времен T_1 и T_2 , а также массовое содержание воды в образце проводились на импульсном релаксometре ЯМР с резонансной частотой 19,08 МГц для протонов. Влажность исходного бентонита и масса адсорбированной воды определялась по начальной амплитуде спада свободной индукции (ССИ) исходного образца. Для количественного определения содержания воды в образце определялась относительная доля протонов (по сравнению с эталонным образцом), которая напрямую связана с массовой долей воды в образце. В качестве эталона был взят декан (C₁₀H₂₂) марки «х.ч.». Масса адсорбированной бентонитом воды определялась по формуле:

$$m_{adc} = C \frac{A}{A_{эм}} m_{эм},$$

где

$$C = \frac{H_{эм}}{H} \frac{M}{M_{эм}},$$

где m_{adc} и $m_{эм}$ – массы адсорбированной воды и эталонна, A и $A_{эм}$ – начальные амплитуды сигнала ССИ образца и эталона, H и $H_{эм}$ – число протонов в образце и эталоне, M и $M_{эм}$ – молекулярная масса воды и эталона соответственно; $C=1,39$ для пары декан/вода.

Времена продольной релаксации T_1 определялись нуль-методом с помощью импульсной последовательности инверсия-восстановление (180°-τ-90°). Для определения времен поперечной релаксации T_2 использовались метод КПМГ [6] и анализ ССИ (определение времен $T_2 \sim 10$ мкс).

Охлаждение образца производилось парами азота с точностью измерения температуры 0.1 К.

Результаты и их обсуждение

Изучение кинетики адсорбции-десорбции насыщенных паров воды

Для исследования кинетики адсорбции воды бентонитом была получена временная зависимость массы адсорбированной воды в бентоните, представленная на рис. 1.

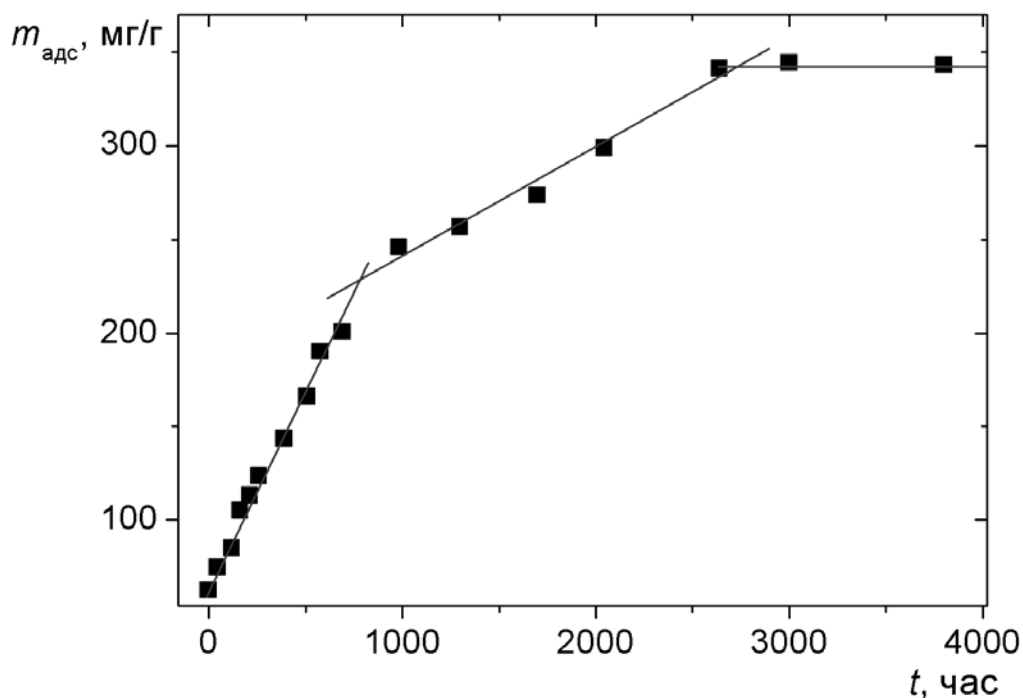


Рис. 1 Кинетика адсорбции воды бентонитом Даш-Салахлинского месторождения в П-образной пробирке. Линиями показаны различные стадии адсорбции воды в бентоните.

Из рис. 1 видно, что кривая адсорбции имеет три линейных участка с различными наклонами, характеризующими скорость адсорбции. На первой более быстрой стадии происходит адсорбция молекул воды на базальных поверхностях ММ и первой гидратной оболочке обменных катионов [7]. При содержании воды в бентоните 190 мг/г, по-видимому, заканчивается заполнение монослоя воды на поверхности ММ. Дальнейшее поглощение молекул воды происходит в межслоевое пространство ММ за счет осмоса и капиллярного эффекта [8]. На данной стадии происходит набухание бентонита, что характеризуется увеличением расстояния между слоями ММ. Спустя около 4 месяцев концентрация воды в бентоните составила 25,6 %вес. (344 мг/г). Дальнейшего заметного насыщения бентонита парами воды не происходило, поэтому можно говорить о предельном насыщении бентонита водой при нормальных условиях.

Измерения по изучению кинетики десорбции проводились при температурах 328 К и 353 К, с одним и тем же образцом. Перед началом десорбции в датчике ЯМР релаксометра устанавливалась необходимая температура, а затем

помещалось колено П-образной пробирки, заполненное бентонитом. Колено с водой оставалось при комнатной температуре (293 К).

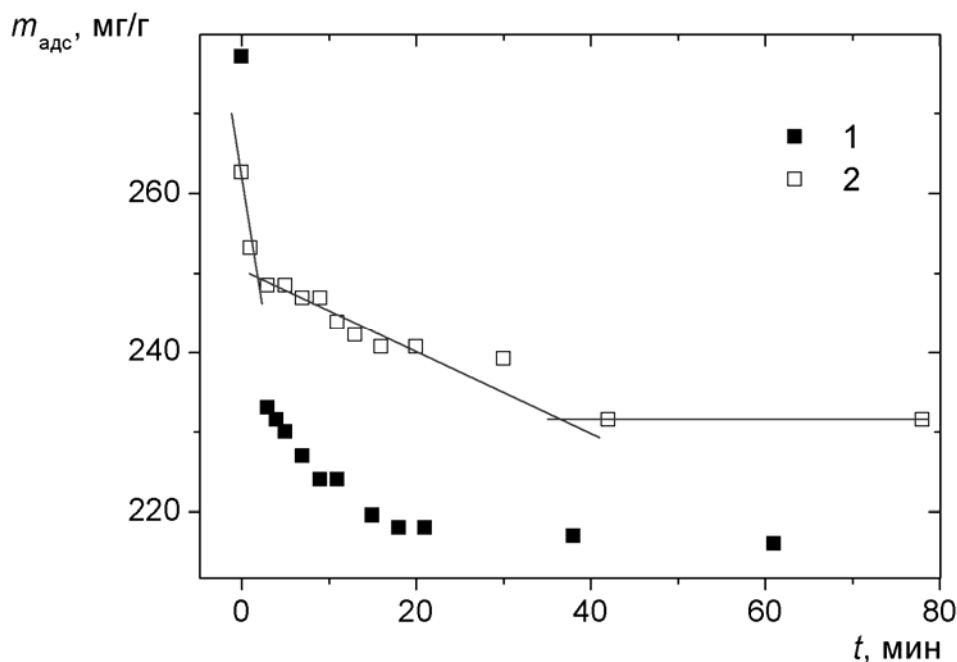


Рис. 2 Кинетика десорбции воды в бентоните при температуре 353 К (1) и 328 К(2). Линией показаны стадии десорбции воды из бентонита.

Кривые десорбции при различных температурах представлены на рис. 2. Линейные участки кривой десорбции с различным наклоном характеризуют стадии десорбции. Начальная более быстрая стадия десорбции связана с испарением наименее связанных с бентонитом молекул воды, находящихся между частицами ММ, вдали от поверхности. Более медленная вторая стадия десорбции относится к испарению молекул воды из межслоевого пространства ММ. Для удаления воды с поверхности ММ необходима более высокая температура. Так в литературе сообщается, что удаление поверхностно-связанной воды происходит в основном в интервале температур 393-473 К [9]. Остаточная концентрация воды в бентоните после сушки составляет 18,8 и 17,9 %вес. для температур десорбции 328 К и 353 К, соответственно.

Если предположить, что при десорбции воды из бентонита остаточная вода соответствует только монослою на поверхности ММ, то можно вычислить значение удельной поверхности. Принимая значение площади одной молекулы воды 0,14 нм², получаем значение удельной поверхности ММ 1019-1078 м²/г, которое на порядок отличается от значения полученного по методу БЭТ 108,2 м²/г. Данное отличие может объясняться как большей доступностью поверхности ММ для молекул воды, по сравнению с молекулами азота, так и более сильным взаимодействием молекул воды с гидрофильной поверхностью ММ. Так в литературе [10], теоретически рассчитанное значение удельной поверхности бентонита составляет 700-900 м²/г, что меньше полученного в данной работе, что объясняется наличием межслоевых катионов (Na⁺, Ca²⁺ и др.).

Концентрационные зависимости времен ЯМ релаксации

Для исследования влияния бентонита на ЯМ релаксацию воды при различной степени гидратации бентонита были получены концентрационные зависимости времен релаксации T_1 и T_2 воды в бентоните. На рис. 3 приведены времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации в зависимости от процентного содержания воды в бентоните. С ростом концентрации воды в бентоните наблюдается увеличение времен релаксации, что может быть объяснено наличием нескольких факторов: наличием ПМЦ, ограничение молекулярной подвижности в гидратных оболочках обменных катионов [11]. При увеличении концентрации воды происходит уменьшение относительной доли молекул находящихся вблизи стоков намагниченности с меньшими временами релаксации T_1 и T_2 , по сравнению со временами релаксации молекул воды вдали от стоков намагниченности. При быстром обмене это будет приводить к увеличению наблюдаемых времен релаксации при увеличении концентрации воды в системе бентонит-вода. К подобному эффекту может приводить энергетически неоднородная поверхность бентонита, и времена T_1 и T_2 будут сильно зависеть от местоположения молекулы. С ростом концентрации воды заполнение молекулами воды положений на поверхности бентонита с меньшей энергией адсорбции, в которых подвижность адсорбированных молекул менее заторможена, приводит к увеличению времен релаксации.

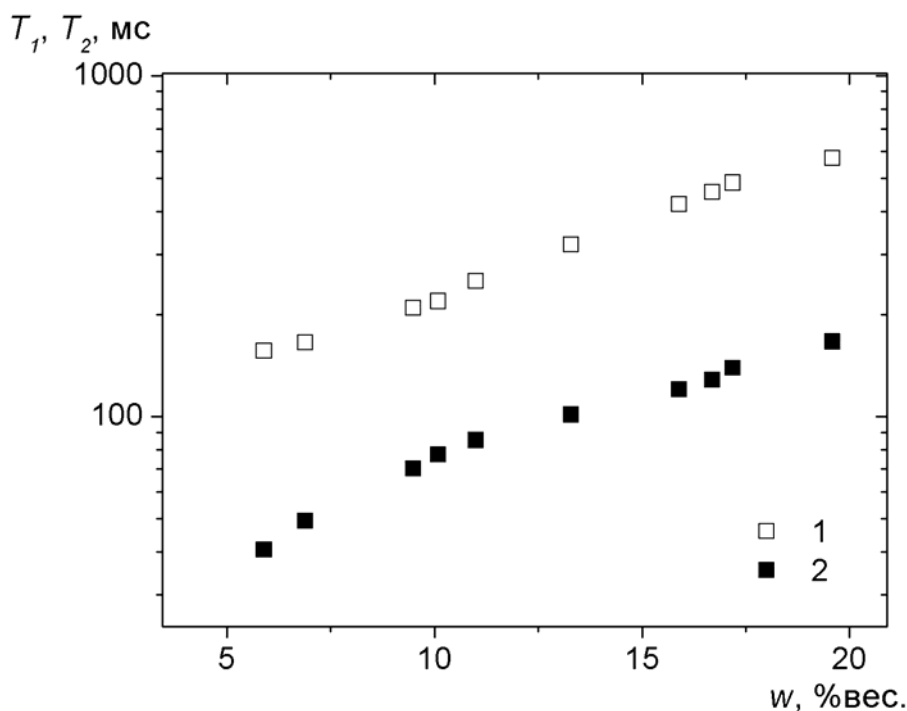


Рис. 3. Зависимость времен продольной и поперечной релаксации (ССИ) от процентного содержания воды в образце

Температурные зависимости времен ЯМ релаксации воды в бентоните

С целью исследования молекулярной подвижности воды и влияния бентонита на ЯМ релаксацию воды были получены температурные зависимости вре-

мен спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации воды при содержании 22 %вес., представленные на рис. 4. Приведенные зависимости имеют вид, характерный для аморфного состояния стеклюющихся веществ [12, 13] и, следовательно, свидетельствуют об отсутствии кристаллизации воды в межслоевом пространстве бентонита. В диапазоне температур 209-181 К время T_2 незначительно уменьшается от 23,5мкс до 21мкс и остается значительно больше, чем время $T_{2Г} = 11\text{мкс}$, рассчитанное из внутримолекулярного вклада во второй момент для неподвижной молекулы воды. При увеличении температуры выше 209 К наблюдается более сильное возрастание времени T_2 . Температуру $T_{ст} = 209\text{ К}$ можно считать температурой стеклования воды в бентоните, определенной методом ЯМР.

Температурная зависимость времени T_1 имеет характерный минимум, соответствующий условию $\omega_p \tau_{cl} = 1$. Значение T_1 в минимуме равно 76 мкс, на два порядка меньше значения $T_1 = 6\text{ мс}$, рассчитанного по теории Бломбергера-Парселла-Паунда [14] для диполь-дипольного взаимодействия протонов, что указывает на наличие дополнительного механизма релаксации, в качестве которого в подобных системах выступает релаксация через парамагнитные центры (ПМЦ).

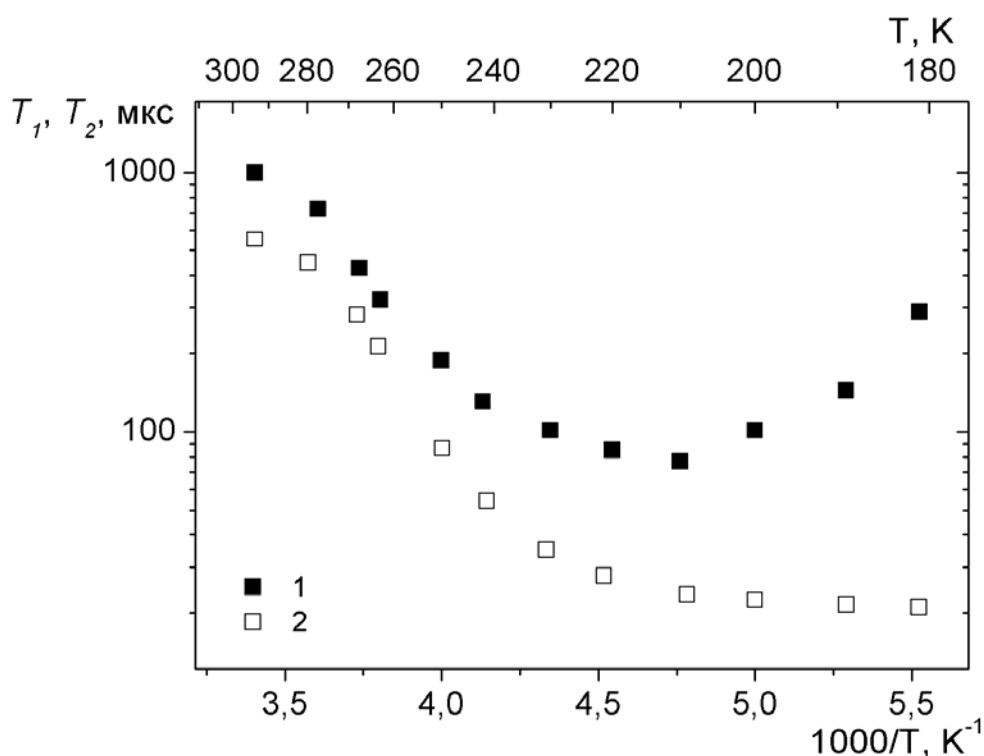


Рис. 4. Температурная зависимость времен спин-решеточной T_1 (1) и спин-спиновой T_2 (2) релаксации воды (22 %вес.) в бентоните Дащ-Салахлинского месторождения

Бентонит содержит достаточно большое количество парамагнитных атомов, такие как Fe, Mn, Cr и другие, наибольшим содержанием из которых обладает Fe. Число парамагнитных центров (ПМЦ), представленных ионом Fe^{3+} ,

может быть оценено из формулы, полученной в работе [10] для изотропного распределения ПМЦ и наличия механизма усреднения скоростей продольной намагниченности:

$$1/T_{1d} = \frac{8\pi}{15} \gamma_p^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{N}{\omega_p r^{*3}} \left[\frac{\omega_p \tau_{c1}}{1 + (\omega_p \tau_{c1})^2} \right]$$

где S – спин протона парамагнитного иона Fe^{3+} , ω_p – резонансная частота работы ЯМР релаксометра ($\nu = 19,08$ МГц), γ_s – гиромагнитное отношение для иона, γ_p – гиромагнитное отношение для протонов, \hbar – постоянная Планка, r^* – кратчайшее расстояние между протоном и парамагнитным ионом.

Для расчета числа парамагнитных ионов Fe^{3+} : $S = 5/2$, $\gamma_s = 1,78 \cdot 10^7$ рад/с·Гс. Выбор в пользу $S=5/2$ обусловлен большим количеством опубликованных работ, в которых для расчетов скорости спин-решеточной релаксации протонов адсорбированных жидкостей в бентонитах [11], вермикулитах [4], горных породах [15] и пористых стеклах [16] взято значение $5/2$ для спина иона Fe^{3+} . Значение r^* приводится в разной литературе в диапазоне от 2,7 до 3 Å. Используя экспериментальное значение T_1 в минимуме равное 76 мкс и условие $\omega_p \tau_{c1} = 1$, были вычислены значения числа парамагнитных ионов N_{Fe} для $r^* = 2,7$ Å и $r^* = 3,0$ Å и получены значения $1,38 \cdot 10^{19}$ и $1,9 \cdot 10^{19}$ ат/см³, соответственно. Эти значения по порядку величины совпадают с числом парамагнитных центров в вермикулите $N_{\text{Fe}} = 10^{19}$ ат/см³ [10].

Заключение

Адсорбция воды в бентоните (в пределах концентраций 5,9-25,6 %вес.) происходит в две стадии: заполнение монослоя воды на поверхности ММ и поглощение воды в межслоевое пространство ММ. Для комнатной температуры предельная концентрация адсорбированной воды в образце бентонита составила 25,6 %вес. Десорбция воды при 55°C и 80°C состоит из двух стадий (быстрой и медленной), что свидетельствует о разной энергии адсорбции. Предельные концентрации воды после десорбции составили 18,8 %вес. и 17,9 %вес. для температуры десорбции 55°C и 80°C, соответственно. Остаточное количество воды после высушивания бентонита соответствует количеству воды, необходимому для заполнения монослоя на поверхности ММ.

Характерный вид температурной зависимости времен ЯМ релаксации указывает на отсутствие кристаллизации воды в бентоните при концентрации воды 22 %вес. С ростом концентрации воды в бентоните времена как продольной, так и поперечной релаксации возрастают. Как продольная, так и поперечная магнитная релаксации воды в составе бентонита определяются наличием парамагнитных центров. Расчетное значение числа парамагнитных центров: $1,38 \cdot 10^{19}$ ат/см³ для кратчайшего расстояния между протоном и парамагнитным ионом $r^* = 2,7$ Å и $1,9 \cdot 10^{19}$ ат/см³ для $r^* = 3,0$ Å, что хорошо согласуется с литературными данными.

Литература

1. Nakashima, Y. Nuclear Magnetic Resonance Properties of Water-Rich Gels of Kunigel-V1 Bentonite/ Y. Nakashima// J. Nucl. Sci. Technol.- 2004.- V. 41.- №10.- P. 981.
2. Delville, A. Structure and Dynamics of Simple Liquids in Heterogeneous Condition: An NMR Study of the Clay-Water Interface/ A. Delville, M. Letellier // Langmuir.- 1995.- V. 11.- № 4.- P. 1361.
3. Nakashima, Y. H₂O self-diffusion restricted by clay platelets with immobilized bound H₂O layers: PGSE NMR study of water-rich saponite gels/ Y. Nakashima, F. Mitsumori// Appl. Clay Sci.- 2005.- V. 28.- P. 209.
4. Cruz, M.I. NMR study of adsorbed water. II. Molecular motions in the monolayer hydrate of halloysite/ M.I. Cruz, M. Letellier, J.J. Fripiat // J. Chem. Phys.- 1978.- V. 69.- №5.- P. 2018.
5. Пименов, Г. Г. Изучение методом ЯМР кинетики адсорбции пористыми стеклами бутана и гексана из паровой фазы/ Г. Г. Пименов, В. Д. Скирда //Коллоид. журн.- 2005.- Т. 67.- С. 820.
6. Carr, H.Y. Effects of diffusion on free precession in Nuclear Magnetic Resonance experiments/ H.Y. Carr, E.M. Purcell// Phys. Rev.- 1954.- V. 94.- P. 630.
7. Эйриш, М.В. Кристаллохимия и структура в глинах и органоглинистых комплексах : дис. ... д-ра геолог. наук./ Эйриш М.В.-Казань: Казанский гос. ун-т. -1997.
8. Эйриш, М.В. Структурные формы и подвижность молекулярной воды в монтмориллоните по данным ЯМР/ М.В. Эйриш, Ф.Л. Аухадеев, В.А. Гревцев // Сб.статей “Структура и динамика молекулярных систем”.-1999.- Т.1.- №2.
9. Горюшкин, В. В. Технологические свойства бентонитов палеоцена воронежской антеклизы и возможности их изменения / В. В. Горюшкин // Вестник Воронеж. гос ун-та. Сер. Геология.- 2005.- № 7.- С. 166.
10. Fripiat, J.J. NMR study of adsorbed water. I. Molecular orientation and protonic motions in the two-layer hydrate of a Na vermiculite/ J.J. Fripiat , J. Hougardy, W. E. E. Stone // J. Chem. Phys.- 1976.- V. 64.- P. 3840.
11. Соколов, В.Н. Глинистые породы и их свойства./ В.Н. Соколов// Соросовский образовательный журнал.- 2000.- №9.- С. 59.
12. Ростиашвили, В.Г. Стеклование полимеров./ В.Г. Ростиашвили, В.И. Иржак, Б.А. Розенберг.- Л.: Химия, 1987.
13. Сандитов, Д.С. Физические свойства неупорядоченных структур./ Д.С. Сандитов, Г.М. Бартенева.- Новосибирск: Наука, 1982
14. Абрагам, А. Ядерный магнетизм./А. Абрагам.- М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963.
15. Kleinberg R.L. Mechanism of NMR Relaxation of Fluids in Rock/ R.L. Kleinberg, W.E. Kenyon, P.P. Mitra// J. Magn. Reson.-1994.-V.108.-P. 206.
16. Korb, J.-P. Anomalous surface diffusion of water compared to aprotic liquids in nanopores/ J.-P. Korb, M. Whaley Hodges, Th. Gobron, R.G. Bryant// Phys. Rev.-1999.-V.60.-№ 3.-P. 3097.

УДК 544.723.214; 539.143.43;

STUDYING OF A ADSORPTION - DESORPTION KINETICS AND NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION OF WATER IN BENTONITE BY NMR.

Gizatullin B.I., Pimenov G.G., Demyanova I.V.

The nuclear magnetic relaxation times T_1 and T_2 of water in bentonite of the Dash-Salakhly deposit (Azerbaijan) were studied by NMR method in a range of water concentration of 5,9-25,6 %wt.. It has been shown, that water adsorption is characterized by two stages. The first fast one corresponds to adsorption of water on surface of bentonite. The second stage, which is slower, corresponds to adsorption of water molecules between montmorillonite layers that results in swelling of bentonite. The process of water desorption is also characterized by two stages: firstly desorption of more mobile water molecules from a bentonite surface occurs, then, there is desorption of water, located between montmorillonite layers. Relaxation times temperature dependences obtained at 181-294 K show an absence of water crystallization in bentonite at water concentration of 22 %wt. The number of the paramagnetic centers in bentonite, mainly presented by Fe^{3+} ions, is estimated.

Key words: NMR, bentonite, montmorillonite, adsorption, hydration, relaxation time

Сведения об авторах

№	Ф.И.О.	Должность и место работы	Телефон рабочий E-mail
1	Гизатуллин Булат Ильдарович	Инженер, Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра физики молекулярных систем	(843)2315189 bulat_giz@mail.ru
2.	Пименов Геннадий Георгиевич	Доцент, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра физики молекулярных систем	(843)2315189 gpimenov200@mail.ru
3.	Демьянова Ирина Владимировна	Студент, Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра физики молекулярных систем	irina_demyanova@inbox.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТИ С ПОМОЩЬЮ БЕНТОНИТА *

Сулейманова Е. А., Абдуллина Г. Т., Архипов Р. В., Гизатуллин Б. И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

42011, Казань, ул. Кремлевская, 18.

Кафедра физики молекулярных систем

Методом ЯМР на примере нефти Ерсубайкинского месторождения республики Татарстан и бентонита Даш – Салахлинского месторождения (Азербайджан) проведены исследования взаимодействия бентонита с водонефтяной эмульсией с содержанием воды 20 %вес. Из анализа спадов поперечной намагниченности следует, что при добавлении бентонита непосредственно в водонефтяную эмульсию, происходит поглощение воды бентонитом, что также подтверждается данными по спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Рассчитаны значения времен поглощения молекул воды бентонитом из водонефтяной эмульсии в зависимости от концентрации бентонита. Определена оптимальная концентрация бентонита, равная 3 %вес., при которой поглощение воды бентонитом происходит примерно за 11 часов.

Ключевые слова: нефть, водонефтяная эмульсия, бентониты, ЯМР, времена релаксации

Введение

Как правило, при добыче нефти из скважин вместе с нефтью поступают пластовая вода, попутный (нефтяной) газ, твердые частицы механических примесей (горных пород, затвердевшего цемента), которые не только ухудшают качество товарной нефти и соответственно уменьшает ее стоимость, но и оказывают вредное влияние на работу оборудования нефтеперерабатывающих заводов. Поэтому, перед использованием нефть целесообразно подвергать специальной подготовке с целью ее обессоливания, обезвоживания, дегазации, удаления твердых частиц.

Одной из основных сложностей обезвоживания нефтей является разрушение водонефтяных эмульсий. Одним из путей в решении проблемы может оказаться использование бентонита для обезвоживания нефти. Бентониты – это глинистые породы, состоящие в основном из минерала монтмориллонита, обладающего слоистой структурой. Характерной особенностью бентонитов при взаимодействии с водой является их способность к внутрикристаллическому набуханию. Из литературных данных известно, что при взаимодействии бентонитов с органическими жидкостями явление набухания отсутствует. Поэтому с помощью бентонита возможно удаление воды из ее смесей с органическими жидкостями, и бентонит может быть использован для обезвоживания водонефтяных эмульсий.

* Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Методы и объекты исследования

Исследования проведены на примере нефти Ерсубайкинского месторождения Республики Татарстан (скважина №438) и бентонита Даш – Салахлинского месторождения (Азербайджан), характеристики которого приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики бентонита месторождения Даш – Салахлинский

Характеристика	Бентонит Даш – Салахлинский
Содержание монтмориллонита, %	85
Удельная поверхность, м ² /гр	108.2
Соединения железа (Fe ₂ O ₃)	3.5
Содержание Na, % вес.	1.6
Содержание Ca, % вес.	1.4

В работе исследовались следующие системы:

исходная нефть (Н);

водонефтяная эмульсия (Н/В);

водонефтяная эмульсия с добавлением бентонита (Н/В/Б).

Использование адсорбентов для обезвоживания водонефтяных эмульсий является наиболее эффективным в случае их применения для высокообводненных нефтей ($w_b = 15 - 35\%$ вес). В связи с этим для приготовления водонефтяной эмульсии к исходной нефти добавлялась дистиллированная вода в концентрации $w_b = 20\%$ вес., для приготовления образцов Н/В/Б добавлялся бентонит в нескольких концентрациях (таблица 2), состав данных систем перемешивался диспергатором ИКА Т18, помещался в пробирку, далее пробирка с образцом герметично запаивалась.

Таблица 2

Компонентный состав приготовленных образцов

Образец	Содержание компонент, %		
	Нефть	Дистиллированная вода	Бентонит
Н	100	-	-
Н/В	80	20	-
Н/В/Б1	78,4	19,6	2
Н/В/Б2	77,6	19,4	3
Н/В/Б3	76,8	19,2	4
Н/В/Б4	76	19,0	5
Н/В/Б5	75,2	18,8	6

Измерения проводились на ЯМР-релаксometре с резонансной частотой на протонах 19,08 МГц. Для анализа затухания поперечной составляющей намаг-

ниченности использовалась многоимпульсная последовательность Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ) [1]. В общем случае затухание поперечной намагниченности будет описываться:

$$A(t) = A(0) \sum_i p_i \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right), \quad (1)$$

где $A(t)$ - амплитуда сигнала спинового эха в момент времени t , $A(0)$ - амплитуда сигнала спинового эха в момент времени $t=0$, t - время наблюдения, p_i - это относительная населенность i -ой компоненты, T_{2i} - время спин-спиновой релаксации i -ой компоненты.

Спектры высокого разрешения получены с помощью спектрометра «Gemini 2000» фирмы «Varian» с резонансной частотой 300 МГц на ядрах ^1H .

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены спады поперечной намагниченности, полученные для образцов нефти и водонефтяной эмульсии. Форма спада, как для исходной нефти, так и для эмульсии не является моноэкспоненциальной и может быть описана набором экспонент по формуле (1). Сравнительный анализ компонентного состава и значений времен релаксации исследованных систем (таблица 3) показывает наличие в системе Н/В в отличие от нефти компоненты со временем релаксации $T_{2a} \sim 400$ мс и населенностью $p_a = 21\%$, которая характеризует молекулы воды, диспергированные в водонефтяной эмульсии [2].

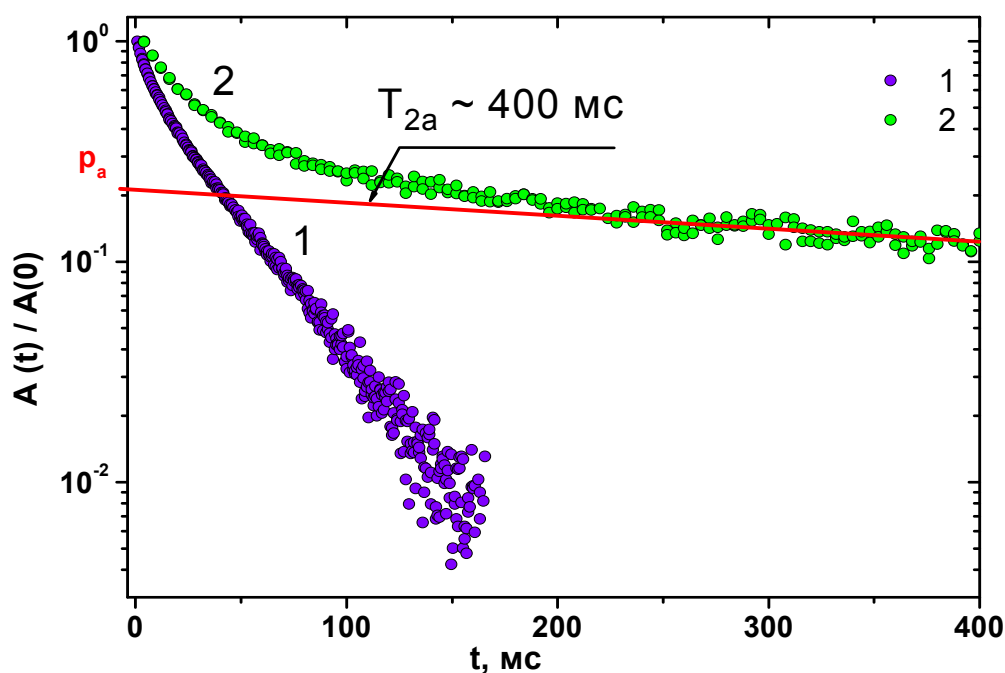


Рис. 1. Спады поперечной намагниченности, полученные с помощью последовательности КПМГ, для образцов 1 - Н и 2 - Н/В. $T=20^\circ\text{C}$.

Времена релаксации и населенности компонент нефти и водонефтяной эмульсии

Образец	Время поперечной релаксации T_2 , мс			Населенность p , %		
	T_{2a}	T_{2b}	T_{2c}	p_a	p_b	p_c
Нефть	-	36	7,2	-	67	33
Водонефтяная эмульсия	402	37,6	7,3	21	49	30

Для подтверждения высказанного предположения были получены спектры высокого разрешения для исходной нефти и водонефтяной эмульсии (рис.2). Основываясь на литературных данных [3], резонансный сигнал на интервале 6,3-9,0 мд был отнесен к ароматическим углеводородам, сигнал на интервале 1,0-2,0 мд – к углеводородам, представленным CH_2 -группой, сигнал на интервале 0,5-1,0 мд – к углеводородам, представленным CH_3 -группой. Однозначно о присутствии компоненты воды в системе Н/В свидетельствует резонансная линия в интервале 4,0-5,5 мд в спектре высокого разрешения, полученного для данной системы (рис.2), которой не наблюдается в спектре для нефти. Относительная интегральная интенсивность сигнала этой линии около 18%, что соответствует содержанию воды в системе Н/В (таблица 2).

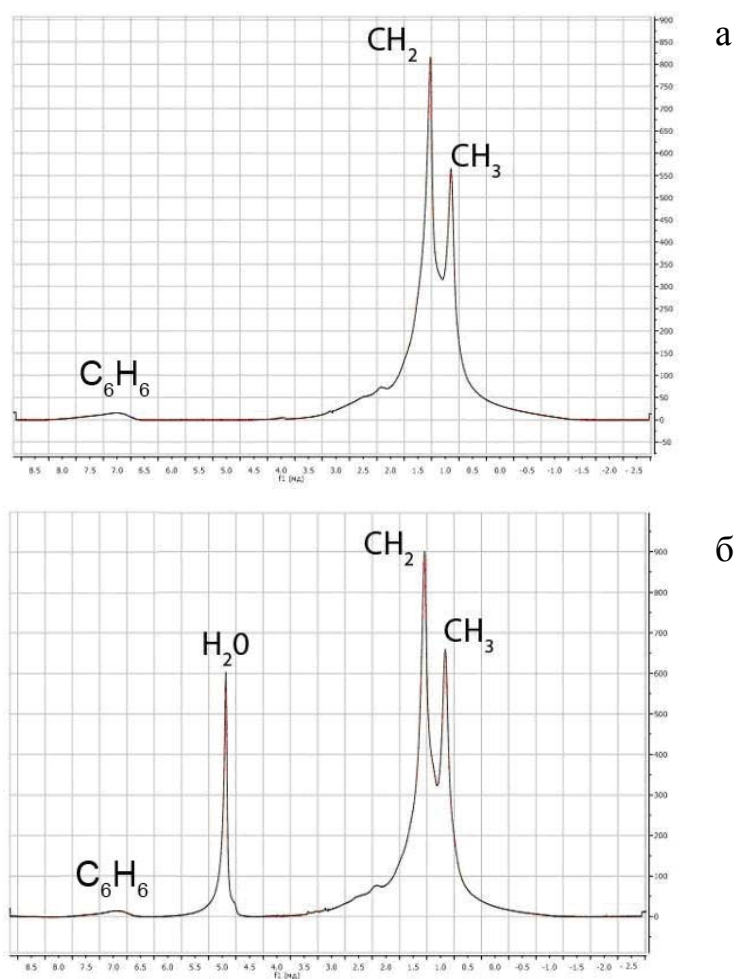


Рис. 2. Спектры высокого разрешения для исходной нефти (а) и водонефтяной эмульсии (б).
 $T=20^{\circ}\text{C}$.

В системе Н/В может произойти объединение капель воды в более крупные, что в конечном итоге приведет к расслоению эмульсии на две фазы: нефть и вода, и, следовательно, к увеличению времени спин-спиновой релаксации молекул воды. С целью исследования устойчивости приготовленной водонефтяной эмульсии был проведен эксперимент, в котором фиксировалось поведение компоненты p_a спада поперечной намагниченности со временем релаксации $T_{2a} \sim 400$ мс. Это значение T_{2a} с течением времени в пределах ошибки эксперимента не изменялось, что является доказательством устойчивости приготовленной водонефтяной эмульсии.

Метод ЯМ релаксации позволяет получить информацию не только о подвижности молекул различных компонент многофазных систем, но и дает возможность проследить за кинетикой процессов, происходящих в системе. Для изучения влияния бентонита на водонефтяную эмульсию были получены спады поперечной намагниченности для образца водонефтяной эмульсии после добавления бентонита от времени приготовления образца (рис.3). Уже через 15

минут после приготовления системы Н/В/Б наблюдается уменьшение населенности компоненты p_a со временем $T_{2a} \sim 400$ мс (рис.3, кривая 2), которая характеризует молекулы свободной воды в системе, по сравнению с таковой для водонефтяной эмульсии (рис.3, кривая 1). Этот факт свидетельствует о том,

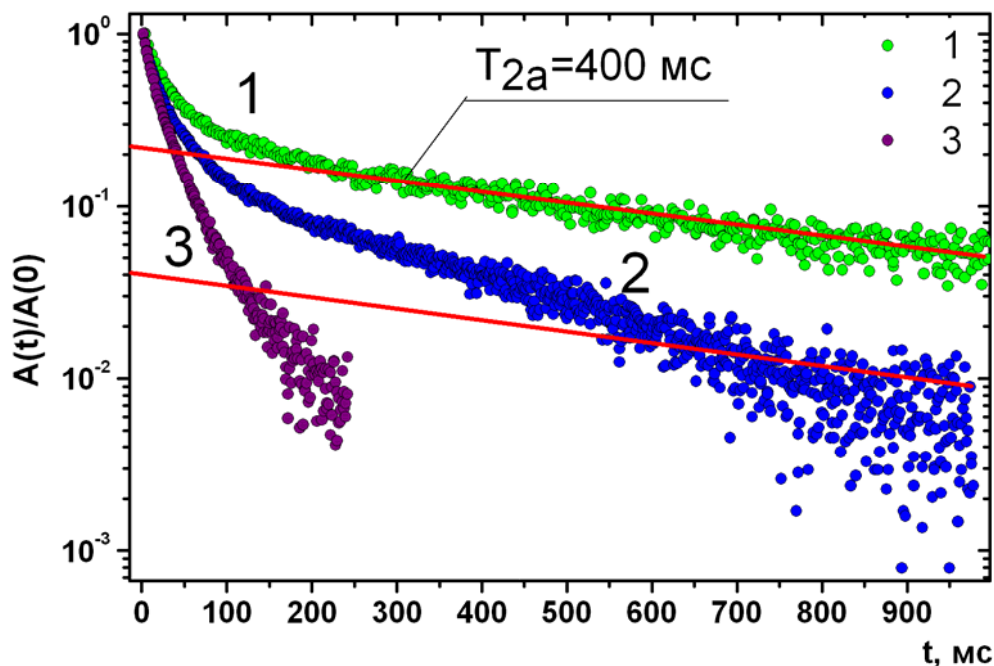


Рис. 3. Спады поперечной намагниченности, полученные с помощью последовательности КПМГ, для образцов 1- Н/В, 2 - Н/В/Б1 через 15 минут после приготовления, 3 - Н/В/Б1 через 14 часов после приготовления. $T=20^\circ\text{C}$.

что часть молекул воды попала в межслоевое пространство монтмориллонита, где в результате ограниченности молекулярного движения (межслоевые расстояния $\sim 10 \text{ \AA}$) и взаимодействия с пара- и ферромагнитными примесями, представленными в структуре бентонита ионами Fe^{3+} , времена спин-спиновой релаксации T_2 принимают значения ~ 10 мс [4,5], что намного меньше, чем значение T_{2a} для молекул воды, диспергированной в нефти. По истечении 14 часов после приготовления образца Н/В/Б1 (рис.3, кривая 3) происходит полное поглощение свободной воды бентонитом, о чем говорит отсутствие на спаде поперечной намагниченности компоненты с характерным временем спин – спиновой релаксации $T_{2a} \sim 400$ мс (таблица 4). Отметим, что компонентный анализ этого спада не выявил компоненты, характеризующей молекулы воды в межслоевых промежутках бентонита (таблица 4). Это связано с тем, что времена спин-спиновой релаксации молекул воды, поглощенной бентонитом, имеют

значения $T_2 \sim 10$ мс [4,5], т.е. того же порядка, что и значения T_2 для компонент нефти, в результате чего и наблюдается увеличение их населенностей.

Таблица 4

Времена релаксации и населенности компонент водонефтяной эмульсии и эмульсии с добавлением бентонита спустя 14 часов после приготовления образца

Образец	Время поперечной релаксации T_2 , мс			Населенность p , %		
	T_{2a}	T_{2b}	T_{2c}	p_a	p_b	p_c
Водонефтяная эмульсия	402	37,6	7,3	21	49	29
Н/В/Б1 через 14 часов после приготовления	-	37,6	7,3	-	66	34

Для качественного исследования компонентного состава водонефтяной эмульсии после воздействия на нее бентонита был проведен следующий эксперимент. Через 24 часа после приготовления образец Н/В/Б1 был помещен в центрифугу для осаждения фракции бентонита. Для пробы образца без осажденного бентонита был получен спектр высокого разрешения, который оказался аналогичен спектру высокого разрешения исходной нефти. Характерного резонансного сигнала (4,0-5,5 м.д.) от молекул воды в нем не наблюдалось. Итак, данные ЯМР высокого разрешения дополнительно подтверждают вывод о том, что вода, диспергированная в нефти, поглощается бентонитом.

С целью определить оптимальную концентрацию бентонита, при которой поглощение воды из водонефтяной эмульсии будет проходить за меньшее время, были дополнительно проведены измерения затуханий поперечной намагниченности методом КПМГ для образцов водонефтяной эмульсии с добавлением бентонита в концентрациях 3 - 6% вес. Кинетика поглощения бентонитом молекул воды в водонефтяной эмульсии отслеживалась по населенности компоненты p_a с временем спин – спиновой релаксацией $T_{2a} \sim 400$ мс с течением времени.

Для исключения возможного эффекта, связанного с возможным частичным поглощением за время эксперимента свободной воды бентонитом, было предложено использовать следующую формулу:

$$p_{eff}(t_{набл}) = \frac{p_a(0) \cdot (p_a(t_{набл}) - p_a(\infty))}{(p_a(0) - p_a(\infty))}, \quad (2)$$

где $t_{набл}$ – время эксперимента [час], $p_a(0)$ – значение населенности водной компоненты в начальный момент времени (в нашем случае $p_a(0) = 21\%$); $p_a(t_d)$ – населенности водной компоненты, измеренная в ходе эксперимента; $p_a(\infty)$ –

остаточная населенность водной компоненты, которая не поглотилась бентонитом за время эксперимента.

В результате такой процедуры обработки, зависимость $p_{eff}(t_d)$ становится линейной в лог нормальных координатах.

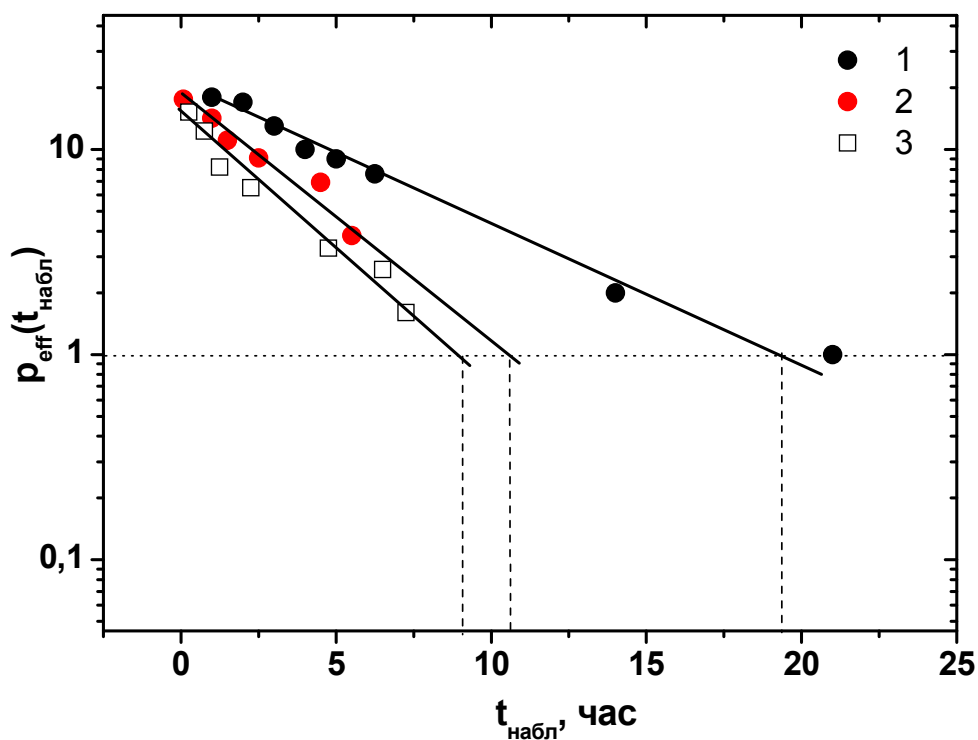


Рис. 4. Зависимость населенности компоненты с $T_{2a} \sim 400$ мс, характеризующей молекулы свободной воды, с течением времени для систем:

1 - Н/В/Б1, 2 - Н/В/Б2, 3 - Н/В/Б5. $T=20^\circ\text{C}$.

Из рисунка 4 видно, что с увеличением концентрации бентонита в образце (при прочих равных условиях проведения эксперимента) уменьшается время полного поглощения свободной воды бентонитом. Отметим, что для всех исследованных концентраций бентонита в диапазоне 2-6 %вес. в водонефтяной эмульсии, остаточная населенность водной компоненты $p_d(\infty)=0$.

За время полного поглощения воды бентонитом $t_{набл}(1\%)$ нами было выбрано время выхода зависимости $p_{eff}(t_d)$ на уровень 1%. В результате при концентрации бентонита: $w=2\%$ вес. $t_{набл}(1\%) \sim 19$ часов; при $w=3\%$ вес. $t_{набл}(1\%) \sim 11$ часов; при $w=6\%$ вес. $t_{набл}(1\%) \sim 9$ часов.

Зависимость времени полного поглощения воды бентонитом от концентрации бентонита представлена на рисунке 5.

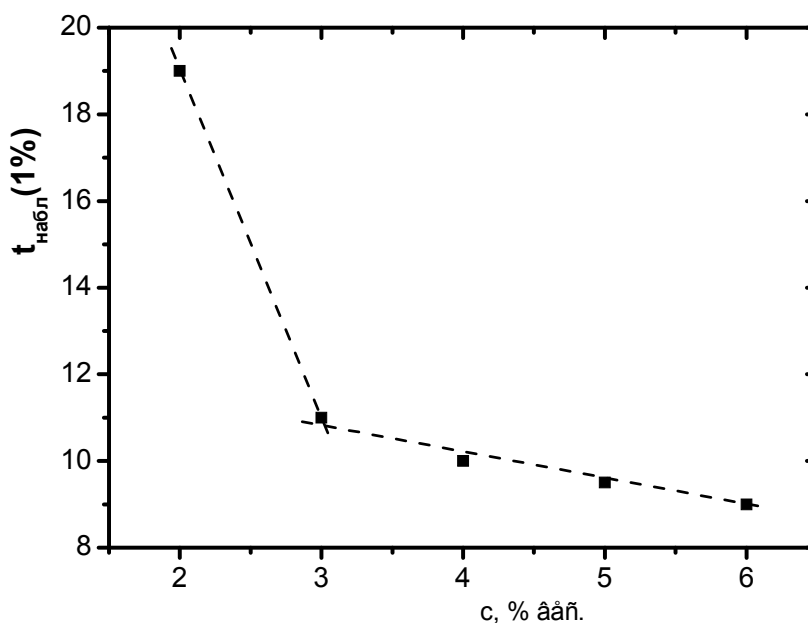


Рис. 5. Зависимость времени $t_{набл}(1\%)$ от концентрации бентонита в водонефтяной эмульсии. $T=20^{\circ}C$.

Как видно, на данной зависимости можно выделить 2 стадии:

1) С увеличением концентрации бентонита [2 – 3 вес.] происходит уменьшение времени поглощения воды бентонитом за счет увеличения удельной поверхности бентонита;

2) В диапазоне концентраций бентонита [3 – 6 % вес.] времени поглощения воды бентонитом выходит на плато.

Таким образом, для исследованного образца водонефтяной эмульсии нами была определена минимальная концентрация бентонита $c_{opt.}=3$ % вес. при которой поглощение воды бентонитом происходит примерно за 11 часов.

Безусловно, что значение времени поглощения молекул воды бентонитом и оптимальная концентрация бентонита будут зависеть от многих внешних факторов: температуры, свойств бентонита, от величины капель воды в эмульсии и других. Поэтому, с целью получения информации о влиянии температуры на скорость поглощения воды бентонитом, был проведен эксперимент, в котором образец Н/В/Б с концентрацией бентонита 2% вес. был приготовлен и выдерживался на протяжении всего эксперимента при температуре $40^{\circ}C$. Аналогично предыдущим измерениям для этого образца были получены спады поперечной намагниченности и по формуле (2) построена зависимость $p_{eff}(t_d)$ (рис.6). Как видно, с увеличением температуры в образце уменьшается время поглощения воды бентонитом: время поглощения воды бентонитом при температуре $40^{\circ}C$ 2.5 часа, что намного меньше времени поглощения воды бентонитом при температуре $20^{\circ}C$ равного 19 часам .

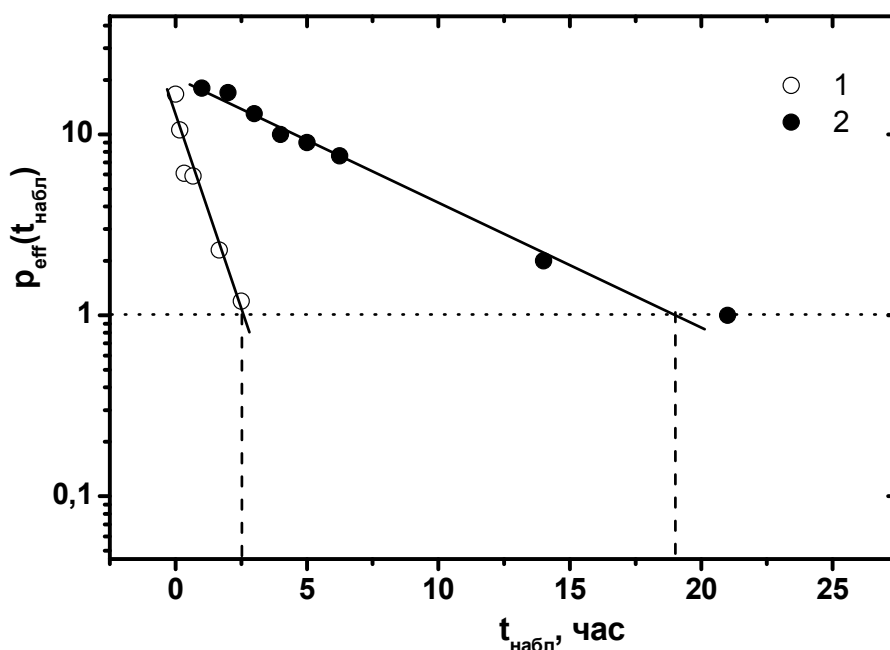


Рис.6. Зависимость населенности компоненты с $T_{2a} \sim 400$ мс, характеризующей молекулы свободной воды, с течением времени для систем 1 - Н/В/Б1 при $T=40^\circ\text{C}$, 2 - Н/В/Б1 при $T=20^\circ\text{C}$.

По нашему мнению, это объясняется тем, что при увеличении температуры возрастает подвижность молекул, а, следовательно, возрастает вероятность молекул воды провзаимодействовать с бентонитом.

Выводы

Методом ЯМР показано, что бентонит при добавлении его к водонефтяной эмульсии поглощает воду, в результате чего система представляет собой исходную нефть с частицами набухшего бентонита, которые можно осадить с помощью центрифугирования. Таким образом, бентонит можно использовать для обезвоживания поступающей из скважин нефти. Для того, чтобы этот процесс протекал наиболее эффективно и при минимальных затратах бентонита, необходимо добавлять бентонит в оптимальной концентрации, определить которую для используемого сырья (нефть, бентонит) можно по предложенной в работе методике. Повышение температуры (при прочих равных условиях проведения эксперимента) приводит к существенному уменьшению времени полного поглощения воды из водонефтяной эмульсии.

Литература

1. Carr, H.Y. Effects of diffusion on free precession in Nuclear Magnetic Resonance experiments/ H.Y. Carr, E.M. Purcell// Phys. Rev.- 1954.- V. 94.- P.630.)
2. Вашман А.А.. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике./ А.А. Вашман., И.С. Пронин.- М.: Наука, 1979. – 234 с.
3. Эрих В.Н. Химия нефти и газа / В.Н.Эрих. - Изд-во «Химия», Ленинградское отд-ие, 1979. – 284 с.
4. Сулейманова Е. А. Исследование методом ЯМР влияния активации на гидратационные свойства бентонита / Е.А. Сулейманова Дипломная квалификационная работа, 2010 г.
5. Влияние методов и условий модификации на свойства бентонитов : научно-технический отчет : Гос. обр.уч. высш. проф. обр. «Казанский гос.ун-та им. В.И. Ульянова-Ленина»; рук. Р. В. Архипов; исполн. Б. И. Гизатуллин [и др.] – Казань., 2009. – 144 с.
6. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий / Г.Н. Позднышев - М.: Недра, 1982.- 221 с.
7. Сгонеев З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сгонеев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сгонеев - М., Химия, 1990. – 226 с.
8. Шкалик Н.В. Исследование тяжелых нефтей и их компонент методом ЯМР // Диссертация на соискание ученой степени. К: Изд. КГУ, 2010 г.
9. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация. / Чижик В. И.- СПб.: издательство С.-Петербургского университета, 2004. – 385 с.
10. Пименов Г.Г. Краткий курс по ядерному магнитному резонансу: учеб. Пособие для студ. спец. «Физика полимеров» физ. фак. / Г.Г.Пименов, Б.И. Гизатуллин. – Казань: Казанский гос. ун-т, 2008. – 60 с.
11. Эйриш М.В. Кристаллохимия и структура в глинах и органоглинистых комплексах : дис. ... д-ра геолог. наук / М.В. Эйриш ; Казанский гос. ун-т. – Казань, 1997. – 53 с.
12. Красильников П.В. Практикум по геологии / П. В. Красильников. - Петрозаводск: ПетрГУ, 2000. – 24 с.
13. Фаррар, Т. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР / Т. Фаррар, Э. Беккер // пер. с англ. Э.П. Фединина. – М.: Мир. – 1973. – 164с.

NMR STUDY OF OIL DEHYDRATION WITH BENTONITE.

Suleimanova E.A., Abdullina G.T., Archipov R.V. and Gizatullin B.I.

Investigation of bentonite interaction with water oil emulsion (20% wt.) was made by NMR method studying oil from Ersubajkisky field (Tatarstan) and bentonite from Das-Salahlinsky field (Azerbaijan). From the analysis of the transverse magnetization decays, it follows that the addition of bentonite directly in water emulsion water is absorbed by bentonite, which is also confirmed by data on high-resolution NMR spectroscopy. The time of water absorption of bentonite water emulsion, depending on the concentration of bentonite was calculated. The optimum concentration of bentonite was found to be equal 3% by weight in which the process of oil dehydration occurs about 11 hours.

Key words: oil, water-oil emulsion, bentonites, NMR, relaxation times.

Сведения об авторах

№	Ф.И.О	Должность и место работы	Телефон рабочий E-mail
1	Сулейманова Елена Алексеевна	Инженер, Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра физики молекулярных систем	(843)2315189 elena_ejik@mail.ru
2.	Абдуллина Гульфия Тагировна	Лаборант, Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра физики молекулярных систем	(843)2315189
3.	Архипов Руслан Викторович	Инженер, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра физики молекулярных систем	(843)2315189 general_zh@mail.ru
4	Гизатуллин Булат Ильдарович	Инженер, Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра физики молекулярных систем	(843)2315189 bulat_giz@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Гизатуллин Б.И., Пименов Г.Г., Демьянова И.В.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ И ЯМ-РЕЛАКСАЦИИ ВОДЫ В БЕНТОНИТЕ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР 3

Сулейманова Е. А., Абдуллина Г. Т., Архипов Р. В., Гизатуллин Б. И.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТИ С ПОМОЩЬЮ БЕНТОНИТА 12