Определение концентрации лития в пластовых водах методом ЯМР-релаксометрии

И. В. Бызов, С. В. Жаков, А. А. Мысик, И. А. Кунаккужин[1]

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

[1] АО «СибНефтегГаз» ПАО НК «РОСНЕФТЬ», г. Новый Уренгой

Разработан метод определения концентрации лития в пластовых водах на основе ЯМР-релаксометрии. Используется измерение CPMG- последовательности (метод Карра-Парселла-Бейбума-Гилла). Концентрация лития определяется по начальной точке кривой спин-спиновой релаксации. Разработан и изготовлен переносный прибор: ЯМР-релаксометр, в котором реализован предложенный метод, позволяющий оперативно определять содержание лития при концентрациях представляющих промышленный интерес. Эксперименты на пластовых водах из скважин восточной Сибири показали хорошее согласие предлагаемого метода с методом индукционно связанной плазмы (ИСП).

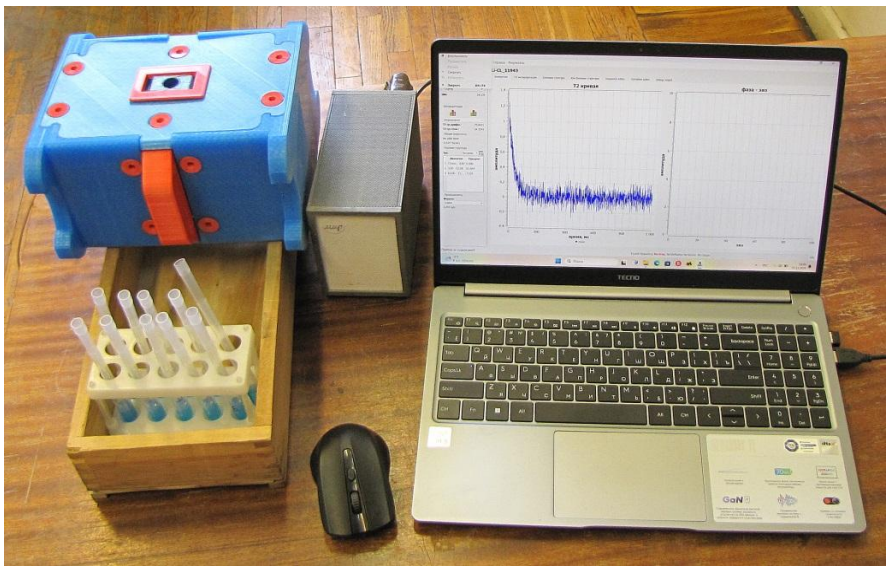

Рис.1. ЯМР-релаксометр для определения концентрации лития в воде.

Публикация:

1.Определение концентрации лития в пластовых водах методом ЯМР- релаксометрии. И.В. Бызов, С. В. Жаков, А. А. Мысик, И. А. Кунаккужин
Текст: непосредственный // Дефектоскопия. — 2024, №7, Р. 53—57.
Determination Lithium Concentration in Formation Waters by NMR Relaxometry
I.V.Byzov, S.V.Zhakov, A.A.Mysik, I.A.Kunakkuzhin.
Russian Journal of Nondestructive Testing, 2024, Vol. 60, №7, pp.835-839.
2**.** И. В. Бызов, С. В. Жаков, А. А. Мысик. Способ определения концентрации атомов лития в пластовых водах нефтяных и газовых скважин ЯМР-способом.
Заявка на изобретение № 2024133550 от 08.11.2024.

Работа выполнена по теме шифр «Магнит»

Актуальность. В последние годы потребность промышленности в литии резко увеличилась в связи с ростом рынка аккумуляторов для электромобилей и электронной техники. В России одним из главных источников лития являются пластовые воды нефтяных и газовых месторождений, где концентрация лития может превышать 0,7 г/л. При этом добыча может быть рентабельной и при более низкой концентрации лития. В связи с этим возникает необходимость оперативного определения концентрации литии в пластовых водах, непосредственно на скважине. Процесс извлечения лития из пластовых вод включает стадию выпаривания, при которой пластовые воды выдерживаются в открытом бассейне для повышения концентрации лития до ~ 6% необходимой для дальнейшей переработки. В этом процессе также необходимо отслеживать текущую концентрацию лития в рассоле.

На данный момент существуют несколько методов определения концентрации лития в воде: химические, физические (метод индукционно связанной плазмы, ИСП), масс спектрометрия. Эти методы могут обеспечить достаточную точность, но их основными недостатками являются стационарное исполнение приборов, время подготовки проб и проведения анализа. Кроме того, на стоимость анализа влияет высокая стоимость приборов и достаточно высокие требования к квалификации персонала. Представляется целесообразным создание метода, позволяющего определять концентрацию лития в пластовых водах непосредственно на скважине.

Цель - исследовать возможности ЯМР-релаксометрии на ядрах лития с целью достоверного определения малых концентраций лития в воде. Разработать методику и вариант прибора для оперативного определения концентрации лития в воде.

Задачи исследования:
1) определить время релаксации T_2 лития в воде в зависимости от концентрации лития;
2) разработать методику определения малых концентраций лития, исследовать влияние парамагнитных ионов меди на время релаксации лития в воде;
3) разработать и изготовить компактный прибор, с магнитной системой, создающей однородное магнитное поле порядка 5000 Гс в объеме ~2 куб. см;
4) разработать программу интерпретации результатов измерения.

Объект водный раствор лития различной концентрации на основе ГСО, образцы пластовых вод из газовых и нефтяных скважин Сибири

Методы исследования: ЯМР–релаксометрия, измерение кривых поперечной релаксации методом CPMG на ядрах лития. (CPMG-последовательность, метод Карра-Парселла-Бейбума-Гилла)

Авторский вклад сотрудников ИФМ: идея исследования, постановка задачи, проведение расчетов и экспериментов, анализ результатов исследования, написание текста статьи, написание заявки на изобретение.

1. Результаты

Ядро изотопа ^{7}Li имеет магнитный момент и спин 3/2, процентное содержание этого изотопа 92,41%, поэтому на образце жидкости, содержащей атомы лития, будет наблюдаться магнитный резонанс на ядрах лития. При этом возможно наблюдения ЯМР в двух вариантах: 1) ЯМР - высокого разрешениях, то есть наблюдения спектра ЯМР ядер, присутствующих в исследуемом образце, 2) ЯМР низкого разрешения, измерение релаксационной кривой, например, CPMG-последовательность на ядрах лития.

Для определения концентрации лития в воде предложено использовать метод ЯМР-релаксометрии. Начальная точка получаемой в эксперименте методом *Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ)* релаксационной кривой пропорциональна:

1) напряженности магнитного поля, в котором находится измеряемый образец,

2) количеству ядер лития в образце.

Поэтому для определения концентрации достаточно измерить релаксационную кривую на эталонном образце с известной концентрацией лития и сравнить начальные точки релаксационных кривых для измеряемого образца и эталона.

В предложенном методе резонансная частота прибора настраивается на частоту Лармора ядра лития. Это исключает необходимость отстройки от ЯМР сигнала ядер других элементов, присутствующих в образце. Требования к однородности магнитного поля в релаксометре: $\Delta H/H \sim 10^{-2}$-10^{-3}. Это значительно ниже, чем в ЯМР спектрометре ($\Delta H/H < 10^{-5}$-10^{-6}), что существенно снижает стоимость прибора.

Эксперименты поводились на ЯМР-релаксометре, изготовленном в лаборатории прикладного магнетизма ИФМ УрО РАН. Частота Лармора для лития составляла f = 7,69 MHz. Для калибровки использовался ГСО (государственный стандартный образец) с исходной концентрацией ионов лития 1000 мг/л, из которого были приготовлены образцы в диапазоне 8 – 1000 мг/мл. Объемом каждого образца составлял 2 куб. см.

При малых концентрациях (10-200ppm), которые могут интересовать потребителей, приходится многократно повторять измерение, чтобы накапливать сигнал, а T_1 может составлять до 30 сек. Для сокращения времени измерения в тестируемые образцы предложено добавлять соли парамагнитных ионов, например, медный купорос. Парамагнитные ионы меди значительно, в разы, уменьшают время релаксации, но при этом не влияют на амплитуду измеряемого ЯМР сигнала лития. Это позволило обеспечить необходимую точность и измерять малые концентрации лития за приемлемое время.

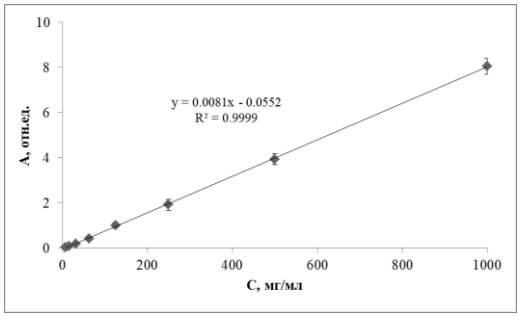

Рис.1. Зависимость начальной амплитуды релаксационной кривой от концентрации лития.

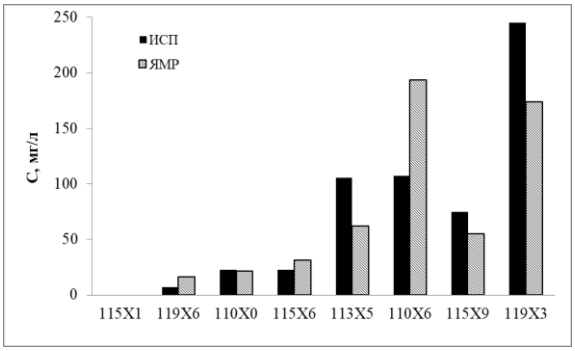

Рис.2. Концентрация лития в образцах пластовых вод, измеренная методом ICP и ЯМР.

Выводы:

Применение метода ЯМР-релаксометрии для анализа на литий пластовых вод нефтяных и газовых месторождений представляется перспективным, поскольку метод обладает следующими привлекательными характеристиками.

Не требуется подготовка образца, для ускорения процесса измерения достаточно добавить в измеряемый образец раствор CuSO4.

Простота процесса измерения, нет особых требований к квалификации персонала, метод ЯМР-релаксометрии знаком геофизикам по исследованию кернов.

Поскольку амплитуда сигнала ЯМР зависит от рабочей частоты ω (частоты Лармора), а $\omega=\gamma B_0$, то чувствительность метода может быть повышена за счет увеличения напряженности магнитного поля B_0 в магнитной системе релаксометра.