

文章编号:1673-5005(2007)04-0034-04

原油的变温核磁共振弛豫特性实验研究

谢然红, 肖立志, 傅少庆, 刘家军, 刘天定

(中国石油大学 资源与信息学院, 北京 102249)

摘要: 随埋藏深度的不同, 地下原油温度有很大的变化, 造成其核磁共振(NMR)弛豫特性差别较大。利用 2 MHz 核磁共振谱分析仪, 对选取的不同粘度的脱气原油样品, 测量了 5 种不同温度下原油样品的 NMR 弛豫时间。结果表明, 随温度升高, 同一油样的弛豫速度变缓, 弛豫时间增大, 弛豫时间谱有规律地右移, 但横向弛豫时间 T_2 和纵向弛豫时间 T_1 随温度的变化速度有所不同。随粘度降低, 不同油样弛豫时间谱有规律地向右移动, 说明原油中长弛豫组分增多, 而短弛豫组分减少, 弛豫时间逐渐增大。低粘度原油的纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 近似相等, 且在双对数坐标系下与粘度、粘度与温度比值呈反比关系; 高粘度原油的 T_1 和 T_2 不同, 其 T_1/T_2 值随粘度与温度比值的增加而增大。

关键词: 原油; 温度; 核磁共振; 弛豫特性

中图分类号: P 631.817 **文献标识码:** A

Experimental study on nuclear magnetic resonance relaxation characteristic of crude oil at variable temperature

XIE Ran-hong, XIAO Li-zhi, FU Shao-qing, LIU Jia-jun, LIU Tian-ding

(School of Resource and Information Technology in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Nuclear magnetic resonance(NMR) relaxation characteristics of crude oil change with temperature varying at different formation depth. NMR relaxation time was measured using 2 MHz NMR spectrometer at five different temperatures for selected dead oil samples. The results show that with temperature elevating, the crude oil relaxation slows down, relaxation time (T_1 or T_2) becomes longer, and relaxation time distributions shift to right. But the rates of change for T_1 and T_2 are different with temperature changing. With the viscosity of crude oil decreasing, relaxation time distributions shift to right, long relaxation components increase and short relaxation components decrease, and relaxation time becomes longer gradually. When crude oil viscosity is low, T_1 approaches T_2 , and the inverse relation of the relaxation time and viscosity, the ratio of viscosity to temperature in double logarithmic coordinate was obtained. However, the high viscosity crude oil has different T_1 and T_2 , T_1/T_2 increases with the ratio of viscosity to temperature increasing.

Key words: crude oil; temperature; nuclear magnetic resonance (NMR); relaxation characteristic

核磁共振(NMR)测井通过测量地层孔隙空间中油、气、水的 NMR 弛豫特性提供有关地层孔隙度、渗透率、孔隙中油、气、水的含量以及估计原油的粘度^[1-5]等参数。最近几年来,核磁共振井下流体分析仪已用于井下储层流体样品的实时分析^[6-7],对分析结果的解释需要了解流体的变温 NMR 弛豫特性(纵向弛豫时间 T_1 、横向弛豫时间 T_2 、含氢指数 I_H 、

扩散系数 D)与流体的组成、温度、密度、压力以及流体的粘度之间的关系。国外对储层流体核磁共振弛豫特性的实验研究表明,脱气原油的弛豫时间与粘度在双对数坐标系上呈线性反比关系,而溶解有甲烷气的原油弛豫时间不再服从这种关系^[8],含气原油的弛豫时间是溶液中气油比的函数^[9-10]。国内由于实验条件的限制,对原油的变温 NMR 弛豫研究

收稿日期:2007-01-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(90510004)

作者简介:谢然红(1966-),女(汉族),河南扶沟人,副教授,博士研究生,从事核磁共振测井新方法以及岩石物理等方面的研究。

很少。笔者利用 2 MHz 核磁共振谱分析仪器,在常温下,对取自油田粘度在 0.065 8 ~ 2.707 Pa · s 的脱气原油样品,在 5 种不同温度下测量油样的 NMR 弛豫时间,考察原油的变温 NMR 弛豫特性,并给出弛豫时间与温度、粘度、粘度和温度比值的关系统式。

1 实验测量

1.1 实验仪器

实验所用仪器是英国共振仪器(RI)公司生产的 MARAN Ultra 核磁共振谱分析仪,工作频率为 2 MHz,采用均匀磁场,单个脉冲序列最多可采集 10^5 个自旋回波。90°脉冲和 180°脉冲可由宏命令自动搜寻,回波间隔 t_r 可变,最小可达 150 μ s。

1.2 原油样品的选取

实验所用原油样品均为脱气原油,利用 DRK 旋转式粘度计分别在 35, 45, 60, 75, 90 $^{\circ}$ C 下测量原油样品的粘度(表 1)。由表 1 可以看出,在 35 $^{\circ}$ C 下实验所用原油样品粘度为 0.065 8 ~ 2.707 Pa · s,且随着温度的升高,原油粘度逐渐减小。将原油样品装入试管并作好标记,加盖密封以避免 NMR 弛豫测量过程中轻烃组分的挥发,在进行弛豫时间测量之前油样必须处于恒温状态。

表 1 不同温度下原油样品的粘度 Pa · s

样品	温度 $\theta/^{\circ}$ C				
	35	45	60	75	90
1	2.7070	1.1140	0.3653	0.1520	0.0733
2	1.3630	0.6210	0.2250	0.1010	0.0524
3	0.7774	0.3700	0.1450	0.0690	0.0387
4	0.5999	0.2890	0.1170	0.0561	0.0325
5	0.3288	0.1600	0.0650	0.0352	0.0218
6	0.0658	0.0285	0.0155	0.0111	0.0102

1.3 实验测量方法

1.3.1 实验参数的确定

在实验开始之前应先确定实验测量所用的参数值,包括等待时间、回波间隔、回波个数、扫描次数等。本次实验测量所用回波间隔 TE 为 300 μ s,回波个数取 4096 个,扫描次数 16 次,等待时间 1.5 s。

1.3.2 实验数据的采集

利用 2 MHz 谱仪测量油样在 35, 45, 60, 75, 90 $^{\circ}$ C 下的纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 ,用反转恢复脉冲序列实现 T_1 的测量,而采用自旋回波脉冲序列 CPMG(carr, purcell, meiboom, gill) 进行 T_2 的测量^[1-3, 8, 11],测得的原始回波串数据的表达式^[12]为

$$M(t) = \sum_i M_i (c_1 + c_2 \exp(-t/T_{1,2i})). \quad (1)$$

对于纵向弛豫信号,式(1)中的 $c_1 = 1, c_2 = -2$,

$T_{1,2i}$ 为第 i 个弛豫单元的纵向弛豫时间 T_{1i} ;对于横向弛豫信号,式(1)中的 $c_1 = 0, c_2 = 1, T_{1,2i}$ 为第 i 个弛豫单元的横向弛豫时间 T_{2i} 。利用 butler-reeds-dawson(BRD^[13]) 或奇异值分解 SVD 法^[2] 对方程(1)反演,求解出 M_i 随 T_{1i} 或 T_{2i} 的变化,得到弛豫时间 T_1 或 T_2 的分布。

2 实验结果分析与讨论

2.1 不同温度下原油的 NMR 弛豫特性

图 1 和图 2 分别是 2 MHz 下,粘度为 2.707 Pa · s 的油样在不同温度下的横向弛豫时间 T_2 和纵向弛豫时间 T_1 分布图。

从图中可以看出,随温度升高,同一油样的弛豫速度变缓,弛豫时间增大,弛豫时间谱有规律地右移。原油的横向弛豫时间 T_2 和纵向弛豫时间 T_1 随温度的变化速率不同,分别服从以下变化关系式:

$$T_1 = 1.01\theta - 24.50; \quad (2)$$

$$T_2 = 0.89\theta - 23.03. \quad (3)$$

当地层温度下原油的弛豫时间与储层大孔隙内水相的弛豫时间值接近时,直接进行核磁共振测井,则难以有效分辨油、水信号。

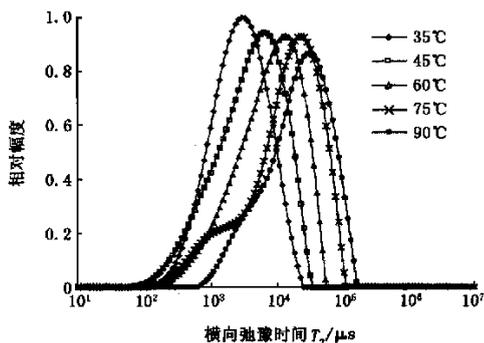


图 1 同一油样不同温度下横向弛豫时间分布

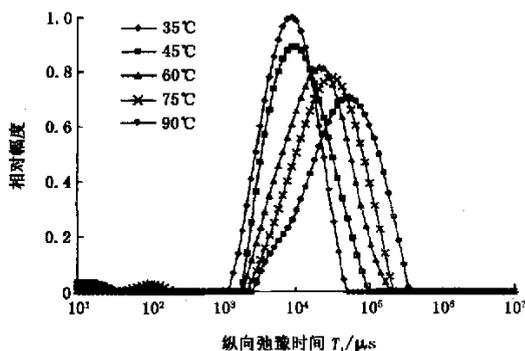


图 2 同一油样不同温度下纵向弛豫时间分布

2.2 不同粘度原油的 NMR 弛豫特性

由于原油不是单一组分,而是各种烃的混合物,其弛豫时间谱是一个被展宽的弛豫分布。原油的粘度对 NMR 弛豫时间有很大的影响,图 3,4 分别为常温 35 ℃ 时,2 MHz 下不同粘度原油的横向弛豫时间 T_2 和纵向弛豫时间 T_1 分布。

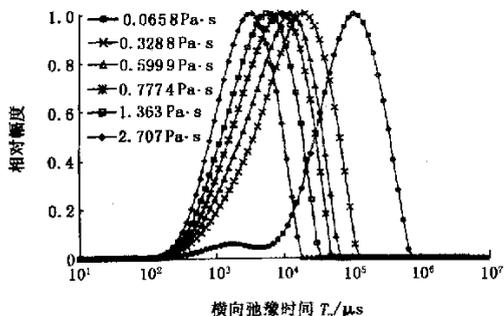


图 3 不同粘度原油的横向弛豫时间分布

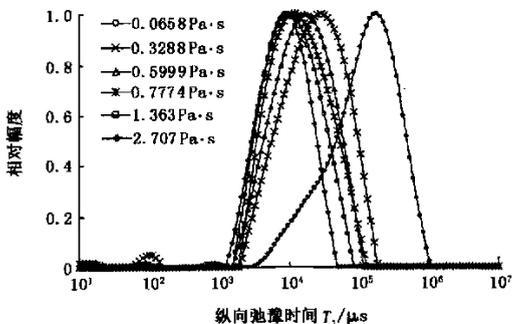


图 4 不同粘度原油的纵向弛豫时间分布

从图 3,4 可以看出,随着原油粘度的降低,其弛豫时间谱有规律地向右移动,表明原油中长弛豫组分增多,短弛豫组分减少,弛豫时间逐渐增大。图 5 中给出了原油 NMR 弛豫时间与粘度的关系曲线,在双对数坐标系下,弛豫时间与粘度呈线性反比关系。

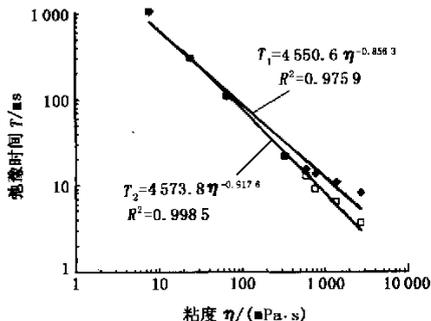


图 5 原油的弛豫时间与粘度的关系曲线

由图 5 可以看出,低粘度原油的纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 近似相等,随着原油粘度的增

大, T_2 继续减小,仍然服从反比关系;而 T_1 减小速度变缓,当原油的粘度在 35 ℃ 下大于 0.06 Pa·s 时, T_1 逐渐偏离线性反比关系, T_1 和 T_2 的差别越来越大。

2.3 弛豫特性与粘度、温度比值的关系

脱气原油的弛豫特性主要由分子内偶极-偶极相互作用决定。分子内的偶极-偶极相互作用是由同一个分子内的质子相互作用引起的。当分子被看成是刚性时,弛豫则是由分子的旋转运动产生。对于球形分子,分子内偶极-偶极相互作用引起的弛豫时间表示为^[8,14]

$$\frac{1}{T_1} = W_2 \tau_c \left[\frac{2/3}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{8/3}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right]; \quad (4)$$

$$\frac{1}{T_2} = W_2 \tau_c \left[1 + \frac{5/3}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{2/3}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right]; \quad (5)$$

其中

$$W_2 = \frac{3(\nu - 1)\gamma^4 \hbar^2 I(I + 1)}{5r^6}$$

式中, I 为自旋量子数; ν 为给定分子内的质子数; r 为同一分子内两个核之间的距离; ω_0 为拉莫尔频率; τ_c 为旋转相关时间, s; γ 为氢核旋磁比; \hbar 为普朗克常数除 2π 。

在满足“运动窄化”条件下,方程(4)和(5)简化为

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{10}{3} W_2 \tau_c, \quad \omega_0 \tau_c \ll 1. \quad (6)$$

对于球形分子,旋转相关时间 τ_c 可以由旋转扩散系数 D_r 得到^[8,14],即

$$\tau_c = \frac{1}{6D_r} = \frac{4\pi a^3 \eta}{3k\theta}. \quad (7)$$

式中, a 为分子半径; k 为玻耳兹曼常数; θ 为温度, K。

将方程(7)代入方程(6)得到

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{40W_2 \pi a^3 \eta}{9k\theta}, \quad \omega_0 \tau_c \ll 1. \quad (8)$$

方程(8)表明,低粘度原油在“运动窄化”条件下,满足 $\omega_0 \tau_c \ll 1$, 横向弛豫时间 T_2 和纵向弛豫时间 T_1 相等,且和粘度与温度比值呈反比关系;原油粘度很高时,原油中分子的运动速度比较慢,不满足 $\omega_0 \tau_c \ll 1$ 条件,由方程(4)和(5)可知, T_1 和 T_2 不再相等。图 6 给出了原油弛豫时间与 η/θ 的关系。

从图 6 中可以看出,当原油的 η/θ 数值较小时, T_1 和 T_2 接近,且弛豫时间与 η/θ 呈反比关系;当 η/θ 数值较大时, T_1 会随着 η/θ 数值的增加而逐渐趋于平缓,而 T_2 仍继续减小, T_1 和 T_2 相差越来越大,但纵

向弛豫时间始终大于横向弛豫时间, T_1/T_2 的值随 η/θ 数值的增大而逐渐增大(如图7),并服从如下关系:

$$T_1/T_2 = -0.004(\eta/\theta)^2 + 0.173\eta/\theta + 1.098.$$

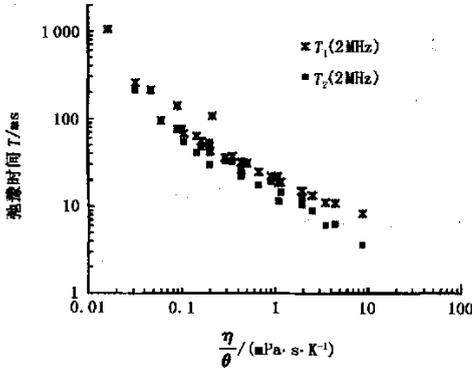


图6 原油的弛豫时间与 η/θ 的关系

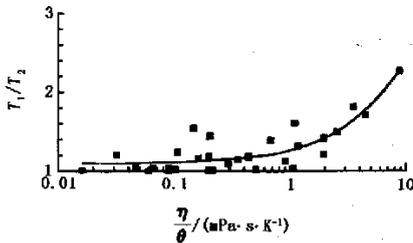


图7 原油的 T_1/T_2 与 η/θ 的关系

3 结 论

(1) 同一油样随温度升高,弛豫速度变缓,弛豫时间增大,弛豫时间谱有规律地右移。当地层温度下原油的弛豫时间与储层大孔隙内水相的弛豫时间接近时,直接进行核磁共振测井难以有效分辨油、水信号。横向弛豫时间 T_2 和纵向弛豫时间 T_1 随温度的变化速率不同。

(2) 原油的粘度对原油 NMR 弛豫有很大的影响,随原油粘度的降低,其弛豫时间谱有规律地向右移动,说明原油中中长弛豫组分增多,而短弛豫组分减少,弛豫时间逐渐增大。

(3) 低粘度原油的纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 近似相等,且在双对数坐标系下,与粘度、 η/θ 呈线性反比关系;随原油粘度、 η/θ 的增大, T_2 继续减小,而 T_1 减小速度变缓, T_1 和 T_2 的差别越来越大,但 T_1 始终大于 T_2 ,原油的 T_1/T_2 随 η/θ 的增加而逐渐增大。

参考文献:

[1] COATES G R, XIAO L Z, PRAMMER M G. NMR logging principles and applications[M]. Texas: Gulf Pub-

lishing Company, 1999.

[2] DUNN K J, BERGMAN D J, LATORRACA G A. Nuclear magnetic resonance petrophysical and logging applications[M]. New York: Pergamon, 2002.

[3] 肖立志. 核磁共振成像测井与岩石核磁共振及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1998.

[4] KLEINBERG R L, VINEGAR H J. NMR properties of reservoir fluids[J]. The Log Analyst, 1996, 37: 20-32.

[5] FREEDMAN R, LO S W, FLAUM M, et al. A new NMR method of fluid characterization in reservoir rocks: experimental confirmation and simulation results[R]. SPE 75325, 2001.

[6] BOUTON J, PRAMMER M G, MASAK P C, et al. Assessment of sample contamination by down-hole NMR fluid analysis[R]. SPE 71714, 2001.

[7] MASAK P C, BOUTON J, PRAMMER M G, et al. Field test results and applications of the down-hole magnetic resonance fluid analyzer[R]. SPWLA 43th Annual Logging Symposium, Oiso, Japan, 2002.

[8] ZHANG Y, HIRASAKI G J, HOUSE W V, et al. Oil and gas NMR properties; the light and heavy ends[R]. SPWLA 43th, Annual Logging Symposium, HHH, Oiso, Japan, 2002.

[9] LO S W. Correlations of NMR relaxation time with viscosity/temperature, diffusion coefficient and gas/oil ratio of methane-hydrocarbon mixtures[D]. Houston: Rice University, 1999.

[10] LO S W, HIRASAKI G J, HOUSE W V, et al. Mixing rules and correlations of NMR relaxation time with viscosity, diffusivity, and gas/oil ratio of methane/hydrocarbon mixtures[R]. SPE 63217, 2000.

[11] FUKUSHIMA E, ROEDER A B W. Experimental pulse NMR a nuts and bolts approach[M]. Massachusetts: Addisonwesley Publishing Company Inc, 1993.

[12] 王忠东,肖立志,刘堂宴. 核磁共振弛豫信号多指数反演新方法及其应用[J]. 中国科学(G辑), 2003, 33(4): 323-332.

WANG Zhong-dong, XIAO Li-zhi, LIU Tang-yan. New inversion method with multi-exponent and its application[J]. Science in China (ser G), 2003, 33(4): 323-332.

[13] BULTER J P, REEDS J A, DAWSON S V. Estimating solutions of first kind integral equations with nonnegative constraints and optimal smoothing[J]. SIAMJ Numer Annual, 1981, 18(3): 381-397.

[14] MCCONNELL J. The theory of nuclear magnetic relaxation in liquids[M]. New York: Cambridge University Press, 1987.

(责任编辑 刘艳荣)