

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИТИЯ В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ

© 2024 г. И.В. Бызов^{1,*}, С.В. Жаков^{1,**}, А.А. Мысик^{1,***}, И.А. Кунаккужин^{2,****}

¹Институт физики металлов УрО РАН, Россия 620137 Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18

²АО «СибНефтеГаз» ПАО НК «РОСНЕФТЬ», Россия 629305 Новый Уренгой, ул. Таёжная, 78а

E-mail: *ivbyzov@gmail.com; **zhakov@imp.uran.ru; ***a.mysik@ya.ru; ****kunakkuzhin@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024; после доработки 21.06.2024

Принята к публикации 21.06.2024

Предложена процедура определения концентрации лития в пластовых водах методом ЯМР-релаксометрии. Метод позволяет оперативно определять содержание лития при концентрациях представляющих промышленный интерес. Эксперименты показали хорошее согласие данных, полученных предлагаемым методом, с данными, полученными методом индукционно связанной плазмы (ИСП).

Ключевые слова: концентрация лития, пластовые воды, ЯМР-релаксометрия.

DETERMINATION OF LITHIUM CONCENTRATION IN FORMATION WATER BY NMR RELAXOMETRY METHOD

© 2024 I.V. Byzov^{1,*}, S.V. Zhakov^{1,**}, A.A. Mysik^{1,***}, I.A. Kunakkuzhin^{2,****}

¹Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia 620137 Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Street, 18

²JSC "SibNeftegaz" PJSC "ROSNEFT Oil Company",

Russia 629305 Novy Urengoy, Tayezhnaya str., 78a

E-mail: *ivbyzov@gmail.com; **zhakov@imp.uran.ru; ***a.mysik@ya.ru; ****kunakkuzhin@mail.ru

A procedure has been proposed for determining the concentration of lithium in formation waters using NMR relaxometry. The method allows to determine quickly lithium content at concentrations of industrial interest. Experiments showed good agreement of the proposed method with the inductively coupled plasma (ICP) method.

Keywords: concentration of lithium, formation waters, NMR relaxometry.

DOI: 10.31857/S0130308224070053

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы резко увеличивается потребность промышленности в литии 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 по предварительным оценкам концентрация лития может достигать более 0,7 г/л [1]. При этом добыча может быть рентабельной и при более низкой концентрации лития [2]. В связи с этим возникает необходимость оперативного определения концентрации лития в пластовых водах, желательно, непосредственно на скважине. Кроме того, процесс извлечения лития из пластовых вод включает стадию выпаривания, при которой пластовые воды длительное время выдерживаются в открытом бассейне для повышения концентрации лития до концентрации порядка 6% необходимой для дальнейшей переработки. В этом процессе также необходимо оперативно отслеживать текущую концентрацию лития в рассоле [3].

На данный момент существуют несколько методов определения концентрации лития в воде: химические [2], физические: метод индукционно связанной плазмы (ИСП) [4], масс-спектрометрия. Хотя эти методы могут обеспечить достаточную точность, их основными недостатками являются стационарное исполнение приборов и время необходимое для подготовки проб и проведения анализа. Кроме того, на стоимость анализа влияет высокая стоимость приборов и достаточно высокие требования к квалификации персонала. В связи со сказанным представляется целесообразным создание метода, позволяющего оперативно определять концентрацию лития в пластовых водах непосредственно на скважине либо на опорном газо/нефтепромысле.

В данной работе для определения концентрации лития в воде предлагается использовать метод ЯМР-релаксометрии. Так как ядро изотопа ⁷Li имеет магнитный момент и спин 3/2, процентное содержание этого изотопа 92,41 %, то на образце жидкости, содержащей атомы лития, будет наблюдаться магнитный резонанс на ядрах лития. При этом возможно наблюдения ЯМР

в двух вариантах: первый — высокого разрешения [6], т.е. наблюдения спектра ЯМР-ядер разных элементов, присутствующих в исследуемом образце, второй — ЯМР низкого разрешения, измерение релаксационной кривой, например, последовательности Карра—Парселла—Бейбума—Гилла (CPMG-последовательность) на ядрах лития.

В настоящее время на мировом рынке предлагаются компактные приборы обоих вариантов исполнения. Первый (ЯМР высокого разрешения) требует достаточно высокой квалификации персонала при анализе спектров, поскольку требуется определить содержание лития на фоне присутствующих в спектре линий других элементов. Второй (предлагаемый) метод — резонансная частота прибора настраивается на частоту Лармора ядра исследуемого элемента, в нашем случае — лития. Поэтому исключается необходимость отстройки от ЯМР-сигнала ядер других элементов, присутствующих в образце. Кроме того, магнитная система спектрометра должна обеспечивать высокую однородность магнитного поля H в области расположения исследуемого образца. Неоднородность магнитного поля ΔH должна удовлетворять условию $\Delta H/H < 10^{-5}—10^{-6}$, что приводит к высокой стоимости прибора. В предлагаемом варианте ЯМР-релаксометра требования к однородности магнитного поля в системе значительно ниже: $\Delta H/H \sim 10^{-2}—10^{-3}$, что существенно снижает стоимость прибора.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИТИЯ

Предлагаемый метод определения концентрации лития в воде состоит в измерении релаксационной кривой на образце методом Карра—Парселла—Мейбума—Гилла (КПМГ) (Carr—Purcell—Meiboom—Gill, CPMG-последовательность) [7]. Начальная точка получаемой в эксперименте 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.

Процедура измерения концентрации состоит из следующих этапов. Подготавливается калибровочный образец, представляющий собой раствор соли лития, например LiCl, заданного объема V_0 , с известной концентрацией лития C_0 , например, $V_0 = 2 \text{ см}^3$, $C_0 = 1000 \text{ мг/л}$ ($C_0 = 1000 \text{ ppm}$). Измеряется релаксационная кривая эталонного образца, фиксируется начальная амплитуда A_0 релаксационной эталонной кривой. Для определения концентрации лития берется проба исследуемой жидкости объема V , близкого к объему калибровочного образца, и измеряется релаксационная кривая. Фиксируется начальная амплитуда релаксационной кривой A_x . Для измеренных начальных точек релаксационных кривых эталона и исследуемого образца получаем следующие соотношения: $A_0 = b \cdot C_0 \cdot V_0$ (для эталона), $A_x = b \cdot C_x \cdot V$ (для исследуемого образца). Здесь b — константа, определяемая параметрами прибора. Из пропорции $A_x / A_0 = (C_x \cdot V) / (C_0 \cdot V_0)$ определяется концентрация C_x в исследуемом образце: $C_x = C_0 \cdot (A_x / A_0) \cdot (V_0 / V)$. При одинаковых объемах эталона и исследуемого образца $C_x = C_0 \cdot (A_x / A_0)$. Для удобства измерений можно заранее построить калибровочную прямую, дающую зависимость начальной амплитуды релаксационной кривой от концентрации лития в образце заданного объема.

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАЧАЛЬНОЙ АМПЛИТУДЫ РЕЛАКСАЦИОННОЙ КРИВОЙ

Получаемые в эксперименте релаксационные кривые всегда содержат некоторый уровень шума, величина которого зависит от концентрации определяемого элемента и числа измерений. Кроме того все ЯМР-релаксометры имеют «мертвое время», равное интервалу времени между возбуждающим импульсом приложенного к образцу переменного магнитного поля и первым спиновым эхо, принимаемым от образца. В результате, измеряемые релаксационные кривые имеют начальную точку, равную мертвому времени прибора, а не моменту времени $t = 0$. Поэтому для определения начальной точки необходимо провести экстраполяцию релаксационной кривой до значения при $t = 0$. Для этого можно воспользоваться стандартной процедурой, применяемой при определении пористости методом ЯМР-релаксометрии. Начальный участок релаксационной кривой с достаточно высокой точностью можно считать экспонентой, поэтому логарифм от релаксационной кривой — это прямая с некоторым разбросом точек, обусловленным шумами измерения. Измеряемая релаксационная кривая имеет вид:

$$R(t_n) = R_0 \exp\left(\frac{-n \cdot TE}{T_2}\right), \quad (1)$$

где R_0 — начальная точка релаксационной кривой; $t_n = n \cdot TE$; n — порядковый номер спинового эхо; TE — интервал времени между спиновыми эхо; T_2 — время поперечной релаксации исследуемого образца; $R(t_n) = R(n \cdot TE)$ — измеряемые в эксперименте амплитудные значения релаксационной кривой, соответствующие моментам времени $t_n = n \cdot TE$.

Логарифмируя (1), получаем $\ln(R_n) = \ln(R_0) - n \cdot TE/T_2$. Обозначая $y_n = \ln(R_n)$, $x_n = n \cdot TE$, получаем линейную зависимость $y_n = \ln(R_n) - x_n/T_2$ между y_n и x_n . Значения $y_n = \ln(R_n)$ при $n > 1$ определяются из эксперимента.

Таким образом, наблюдаемая в эксперименте релаксационная кривая может быть аппроксимирована в логарифмических координатах прямой линией: $y = bx + c$. Коэффициенты этой прямой b и c определяются методом наименьших квадратов, начальная точка релаксационной кривой находится из условия $c = \ln(R(0))$ или $R(0) = \exp(c)$.

Эксперименты проводились на ЯМР-релаксметре, изготовленном в лаборатории прикладного магнетизма ИФМ УрО РАН. Частота Лармора для лития составляла $f = 7,69$ МГц. 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.

Для обеспечения достаточной точности при определении малых концентраций лития необходимо накапливать сигнал, т.е. проводить многократное измерение релаксационной кривой. При этом, как известно, отношение S/N —сигнал шум растет пропорционально квадратному корню из числа измерений n : $S/N \sim n^{1/2}$. После каждого измерения релаксационной кривой необходима пауза—время поляризации T_w для восстановления магнитного момента образца. Время T_w должно быть примерно в 5 раз больше времени релаксации T_1 для данной концентрации лития. Однако время T_1 существенно возрастает при уменьшении концентрации лития. При малых концентрациях (10—200 ppm), которые могут интересовать потребителей, приходится многократно повторять измерение, чтобы накапливать сигнал, а T_1 может составлять до 30 с. В результате время измерения, необходимое для получения приемлемой точности, значительно возрастает. Для сокращения времени измерения в образцы добавлялся медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 200 мг/мл). 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. На рис. 1 приведена зависимость начальной амплитуды релаксационной кривой от концентрации лития. Объем образцов 2 см³.

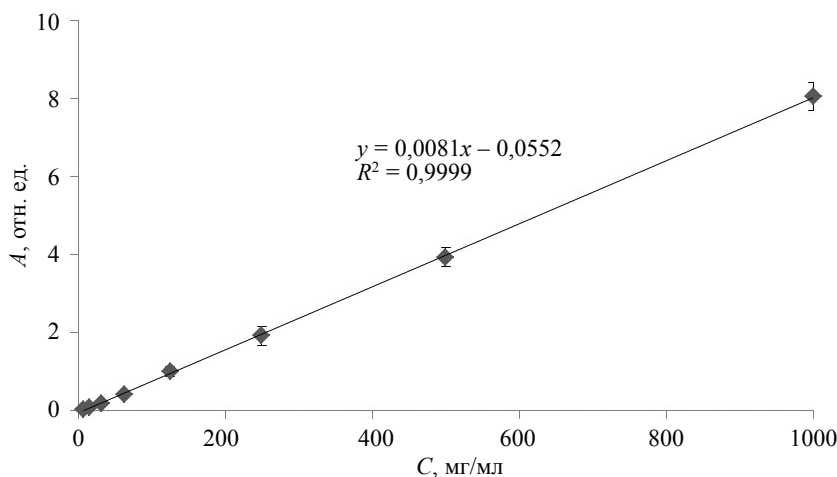


Рис. 1. Зависимость начальной амплитуды релаксационной кривой от концентрации лития.

Затем были проведены измерения образцов пластовых вод из нескольких скважин Сибири методом ЯМР-релаксометрии и методом ИСП. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Анализ табл. 1 и рис. 2 показывает, что метод ЯМР-релаксометрии позволяет фиксировать малые концентрации лития на уровне 10—20 мг/л. Наблюдаемые расхождения результатов анализа методами ИСП и ЯМР могут быть обусловлены следующими причинами. При подготовке к анализу методом ИСП проводилось фильтрование исследуемой скважинной жидкости. В результате возможно удаление части лития вместе с отфильтрованной взвесью, что привело к

Таблица 1

Результаты измерения концентрации лития в образцах пластовых вод методами ИСП и ЯМР

№ пп	Лабораторный номер	Метод ИСП, мг/л	Метод ЯМР, мг/л
1	115X1	0	0
2	119X6	6,8	16,7
3	110X0	22,5	21,9
4	115X6	22,5	31,3
5	113X5	105,5	62
6	110X6	107,5	194
7	115X9	75	55
8	119X3	245	174

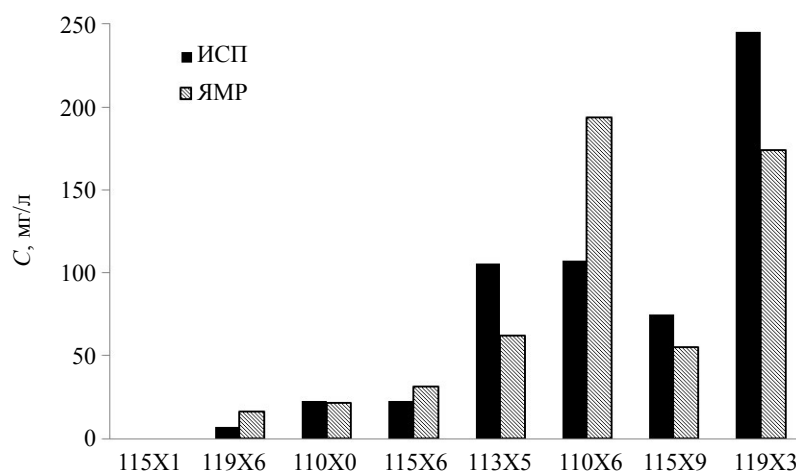


Рис. 2. Концентрация лития в образцах пластовых вод, измеренная методами ИСП и ЯМР-релаксометрии.

занижению определяемой концентрации лития по сравнению с методом ЯМР, при котором фильтрация не проводится. Погрешность метода ЯМР может быть обусловлена добавлением CuSO_4 в образцы пластовых вод. Содержащиеся в исследуемых образцах соли лития при реакции с CuSO_4 могли образовывать осадок, содержащий литий, который не фиксировался методом ЯМР. В результате ЯМР показал концентрацию лития меньше, чем ИСП. Для более точного сравнения методов необходим химический анализ пластовых вод для выяснения возможности образования содержащего литий осадка при реакции с CuSO_4 , тем не менее предлагаемый метод позволяет оперативно определять промышленно значимые концентрации лития.

ВЫВОДЫ

Применение метода ЯМР-релаксометрии для анализа концентрации лития в пластовых водах 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 CuSO_4 .

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.

Бюджет, тема «Магнит», номер Г.Р. 122021000034-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ариффулин А., Зураба Е.* Российский рассольный литий: проблемы и возможности // Энергетическая политика. 2023. № 8 (187). С. 38—47. DOI: 10.46920/2409-5516_2023_8186_38
2. *Marza M., Ferguson G., Thorson J., Barton I., Kim Ji-Hyun, Ma Lin, McIntosh J.* Geological controls on lithium production from basinal brines across North America // Journal of Geochemical Exploration. 2024. V. 257. P. 107383. doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107383
3. *Бандалетова А.А., Гаврилов А.Ю., Галин Е.В.* Извлечение лития из попутных вод на примере оренбургского НГКМ // ПРОНЕФТЬ. 2021. Т. 6. № 1. С. 29—32. doi.org/10.51890/2587-7399-2021-6-1-29-32
4. *Sapkota A., Krachler M., Scholz Ch., Andriy K., Cheburkin A.K., Shotyky W.* Analytical procedures for the determination of selected major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, and Ti) and trace (Li, Mn, Sr, and Zn) elements in peat and plant samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // Analytica Chimica Acta. 2005. V. 540 (2). P. 247—256. doi.org/10.1016/j.aca.2005.03.008
5. *Гаврилов А.Ю., Бандалетова А.А., Девлешова Н.А., Галин Е.В., Писарев М.О., Лисс Д.А.* Извлечение лития из попутных вод нефтяных и газовых месторождений / Интернет ресурс <https://ntc.gazprom-neft.ru/scientific-publications/14280/>
6. *Araneda J.F., Hui P., Leskowitz G.M., Riege S.D., Mercado R., Green Ch.* Lithium-7 qNMR as a method to quantify lithium content in brines using benchtop NMR // Analyst. 2021. V. 146. P. 882—888. DOI: 10.1039/d0an02088e. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=20378>
7. *Фаррар Т., Беккер Э.* Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973. 165 с.

REFERENCES

1. *Arifulin A., Zaruba E.* Russian brine lithium: problems and opportunities // Energy Policy. 2023. V. 8 (187). P. 38—47.
2. *Marza M., Ferguson G., Thorson J., Barton I., Kim Ji-Hyun, Ma Lin, McIntosh J.* Geological controls on lithium production from basinal brines across North America // Journal of Geochemical Exploration. 2024. V. 257. P. 107383. doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107383
3. *Bandaletova A., Gavrilov A., Galin E.* Lithium extraction from associated waters on the example of Orenburg OGCF // PROneft, Professionally about Oil. 2021. V. 6 (1). P. 29—32.
4. *Sapkota A., Krachler M., Scholz Ch., Andriy K., Cheburkin A.K., Shotyky W.* Analytical procedures for the determination of selected major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, and Ti) and trace (Li, Mn, Sr, and Zn) elements in peat and plant samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // Analytica Chimica Acta. 2005. V. 540 (2). P. 247—256. doi.org/10.1016/j.aca.2005.03.008
5. *Gavrilov A., Bandaletova A., Devleshova N., Galin E., Pisarev M., Liss D.* Extraction of lithium from associated waters of oil and gas fields / Internet resource: <https://ntc.gazprom-neft.ru/scientific-publications/14280/>
6. *Araneda J.F., Hui P., Leskowitz G.M., Riege S.D., Mercado R., Green Ch.* Lithium-7 qNMR as a method to quantify lithium content in brines using benchtop NMR // Analyst. 2021. V. 146. P. 882—888. DOI:10.1039/d0an02088e, <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=20378>
7. *Farrar T.C., Becker E.D.* Pulse and Fourier Transform NMR. NY: Academic Press, 1971.