

Диэлектрические свойства нефти и нефтесодержащих структур в миллиметровых и субмиллиметровых диапазонах длин волн

В.В. Паршин¹, Е.А. Серов¹, В.Е. Запечалов¹, Т.О. Крапивницкая¹, С.А. Буланова¹, А.В. Вахин², М.Р. Гафуров².

¹Институт прикладной физики РАН

²Казанский федеральный университет

Аннотация: Разработан и представлен модернизированный метод измерений на базе резонаторного спектрометра, позволяющий исследовать диэлектрические параметры (показатель преломления и тангенс угла потерь) нефти и нефтесодержащих структур во всем их многообразии (от лёгкой нефти, асфальтенов нефти, битумов, нефтяных коксов вплоть до карбонатных нефтесодержащих пород) в миллиметровых и субмиллиметровых диапазонах длин волн.

Ключевые слова: СВЧ, нефть, асфальтены, резонатор, спектрометр, диэлектрические свойства.

1. Введение

На сегодняшний день в Российской Федерации и ряде других стран чрезвычайно актуально стоит проблема эффективной разработки месторождений трудноизвлекаемого углеводородного сырья (УС) в виде тяжелой (высоковязкой) нефти, битумов, керогенов и др. Для многих крупных месторождений, таких, как например Ромашкинское (Республика Татарстан), характерна высокая степень выработанности активных запасов нефти, сопровождающаяся значительными изменениями термодинамических условий в продуктивных пластах.

Длительная закачка воды (водяного пара), часто применяющаяся при добыче трудноизвлекаемого УС, может приводить к заметному изменению состава нефтеносного флюида, увеличивая в первую очередь, содержание высокомолекулярных и окисленных соединений, способствуя образованию ассоциатов высокомолекулярных компонентов, асфальто-смолистых и парафиновых отложений, что значительно ухудшает возможности добычи и транспортировки УС [1]. Целенаправленное регулирование размеров ассоциатов, состава УС, полярности и устойчивости фазы нефтесодержащих систем (НДС) путем внешнего воздействия (каталитическое воздействие, температура, давление, электрическое поле) позволяет в ряде случаев добиться оптимальных физико-химических свойств добываемого сырья для тех или иных технологических процессов.

В этой связи особую важность приобретают новые методы воздействия на УС, такие как облучение мощным микроволновым излучением, которое возможно позволит «облагородить» НДС - уменьшить вязкость, разбить высокомолекулярные компоненты на более мелкие фрагменты и т. д. [2]. Этот вид воздействия обрел свое второе дыхание в связи с созданием мощных (мегаватты в непрерывном режиме излучения) генераторов в миллиметровых (ММ) и субмиллиметровых (СубММ) диапазонах длин волн.

Для оптимизации эффективного воздействия электромагнитного излучения (ЭМИ) с НДС необходимо знать диэлектрические параметры УС-системы – показатель преломления (n), величину, характеризующую поглощение – тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$), а также их температурные зависимости. В настоящее

время такая информация для диапазона ММ и СубММ волн практически отсутствует. (Есть только единичные работы в низкочастотной области ММ диапазона [2]).

Сложность исследований НДС заключается и в том, что нефтепродукты в них присутствуют как в жидком, так и в «твёрдом» виде. Это жидкая нефть с очень широким спектром вязкости – от т. н. «летучей» нефти до битумов и асфальтенов, а также «твёрдые» породы типа карбонатных отложений, содержащие УС в связанном состоянии. Всё это многообразие физических состояний НДС требует своих специфических методов исследований, специфической аппаратуры, поэтому результаты исследований не всегда стыкуются для разных методов.

В настоящей работе представляются методы измерений на базе резонаторного спектрометра [3,4], которые позволили исследовать всё это многообразие НСС. Приведены результаты исследования различных типов УС-сырья в диапазоне 110÷260 ГГц.

2. Методы измерений

Резонаторные методы на основе открытых резонаторов Фабри-Перо широко используются для исследования диэлектрических параметров материалов в ММ и ТГц диапазонах [3-9]. Исследуемый образец - это плоскопараллельный слой с диаметром достаточным, чтобы не учитывать дифракционные потери. В подавляющем большинстве применяются симметричный (два сферических зеркала) или полусимметричный (сферическое и плоское зеркало) открытые резонаторы. Соответственно образец устанавливается в середине симметричного резонатора [3-6], перпендикулярно его оси или прижимается к плоскому зеркалу полусферического резонатора [7]. Эти методы хорошо отработаны и многократно проверены, однако они не пригодны для исследования порошковых материалов (например, различных порошков нефтяного кокса). Разработанный метод исследования жидкостей [8] хорош для исследований маловязких жидкостей (лёгкой нефти), но для «тяжёлых» вязких фракций, таких как, например, нефть Пермских отложений или битум он мало пригоден.

В ИПФ РАН разработан универсальный метод и резонаторная аппаратура для диапазона 50-500 ГГц и температур от комнатной до максимально допустимой для образцов температуры, которая позволяет исследовать диэлектрические параметры любых фракций нефти и нефтесодержащих пород. (Возможна модификация аппаратуры для исследований при отрицательных температурах). Базовая модификация резонаторного спектрометра подробно изложена в [3,4,6], поэтому остановимся на его главном элементе – резонаторе и размещении образцов внутри него.

Резонатор образован сферическим и плоским зеркалом, к которому прижат подогреватель (или холодильник) Рис.1. "Твёрдый" образец просто прижимается к плоскому зеркалу [7]. Порошковые материалы насыпаются на нижнее зеркало внутри ограничивающего кольца [9]. Жидкие нефтяные фракции наливаются на нижнее зеркало, которое предварительно горизонтируется [8].

3. "Твёрдые" диэлектрики

Методы исследования твёрдых диэлектриков многократно изложены в публикациях. Если возможно достаточно точно измерить его толщину, то можно использовать конфигурацию рисунка 1 (полусимметричный резонатор) [5]. Или использовать метод, разработанный для исследования порошков [7], позволяющий оперировать с приближёнными значениями толщины. Наиболее точен разработанный в ИПФ РАН метод измерений [4] на резонансной частоте пластины (симметричный резонатор), когда её оптическая толщина кратна целому числу полуволен:

$$t \cdot n = m \cdot \lambda / 2. \quad (1)$$

где: t – толщина пластины; n – показатель преломления; m – целое число, λ – длина волны в вакууме.

При этом толщина пластины рассчитывается так же, как и показатель преломления [6].

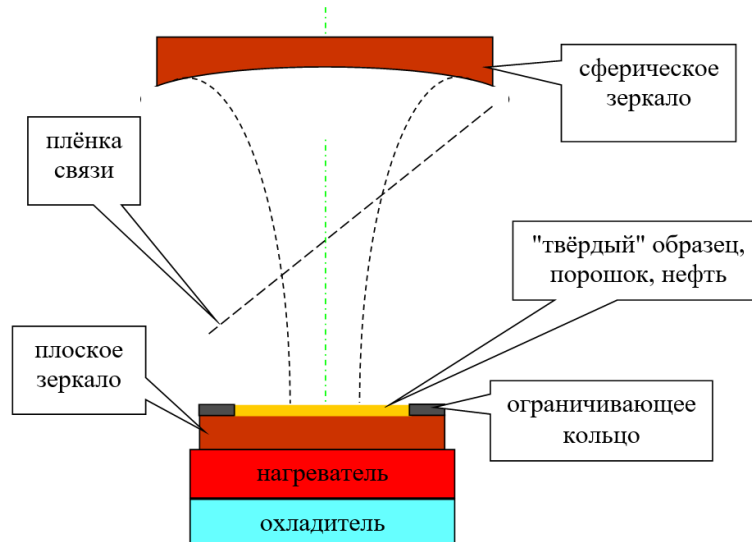


Рисунок 1. Конфигурация полусимметричного резонатора с образцом.

4. Срезы керна из карбонатных отложений

Исследованы два среза, представляющие собой карбонатный коллектор с низкими фильтрационными характеристиками. Среднее содержание нефти составляет 3.8 масс.%. Нефть характеризуется высоким содержанием смол и асфальтенов. Групповой состав образца составляет: насыщенные углеводороды – 17.2 масс.%, ароматические углеводороды – 31.4 масс.%, смолы – 31.3 масс.%, асфальтены – 20.1 масс.%. Диэлектрические характеристики измерялись с использованием симметричного резонатора на резонансных частотах образцов [3,4,6,10]. На рисунке 2 приведены фотографии срезов. Светло-голубые включения - (а), соответствуют кристаллическому кварцу, темные включения - углеводородам (высоковязкая нефть). Результаты исследований приведены в таблице 1. Выявлен большой разброс величины $\tan\delta$, из-за включений **различных** органических материалов в его **разных** частях. Но показатель преломления меняется незначительно и слабо зависит от частоты.

Таблица 1. Результаты исследований

	Частота [ГГц]	n	$\tan\delta$ [10^{-3}]
Срезы керна Майоровского месторождения Волго-Уральской нефтегазоносной провинции.	136; 145	2.65; 2.54	11; 7.4
	113; 170	2.698	26
Кероген Баженовского месторождения	110 ÷ 260	1.186÷1.198	28
Нефтяной кокс	110 ÷ 260	1.35÷1.4	5→9
Кунгурская лёгкая нефть			
Фракция 280-300	150 ÷ 260	1.483(4)	3.17(4)
Фракция 320-340	150 ÷ 260	1.501(4)	3.03(6)
Маловязкая нефть. Доманиковое отложение.	150 ÷ 260	1.52→1.54	3.8→4.6
Вязкая нефть. Пермские отложения.	T=22°C 150 ÷ 260	1.561(1)	2.3→3.4
	T=130°C 160ГГц	1.473(5)	5.3

Битум окисленный.	T=22°C	150 ÷ 260	1.586(5)	2→3
	T=130°C	150 ÷ 260	1.518(5)	4.2→5.7

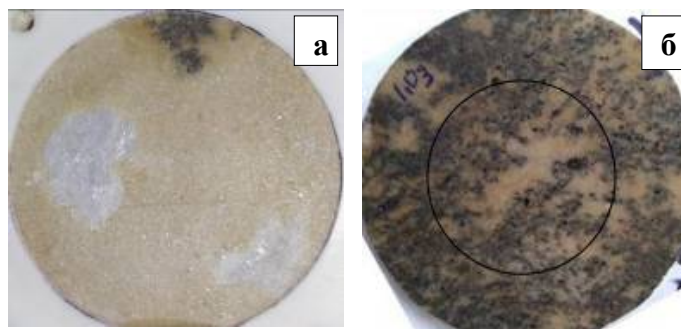


Рисунок 2. Фотографии срезов из разных мест одного керна, демонстрирующие его сложную структуру: **а** - образец с включением кварца, **б** - образец, содержащий высоковязкую нефть в порах.

5. Порошковые материалы

Основная сложность при исследовании порошковых материалов – это создание воспроизводимых конфигураций исследуемых образцов (толщины насыпаемого слоя). После ряда экспериментов, включающих различного вида прессование, выбран самый простой и, главное, воспроизводимый способ, - свободное насыпание порошка (с горкой) на поверхность зеркала, внутри ограничивающего кольца, с последующим удалением излишков линейкой. (Именно такой способ насыпания наиболее часто используется в реальных условиях.) Толщина кольца, которое ограничивает порошок по диаметру и по которому "скользит" линейка, удаляя излишки порошка, известна. Отсюда получаем первое приближение толщины насыпанного слоя, которое потом входит в расчёты по определению n и $\text{tg}\delta$ (подробно см. [9]). Результаты измерения кокса приведены в Таблице.

6. Кунгурская лёгкая нефть

Фракции быстро растекающиеся, поэтому нефть просто наливалась на зеркало, которое предварительно горизонтировалось (Рис.1), а её толщина подбиралась резонансной на каждой частоте измерения [8]. Такая методика позволяет полностью использовать возможности высокочастотных резонаторов Фабри-Перо и получить максимальную точность измерений. Результаты измерений n и $\text{tg}\delta$, в диапазоне 150÷260 ГГц, приведенные в Таблице.

7. Маловязкая нефть. Доманиковское отложение

Т.к. нефть медленно растекающаяся, использовалась комбинированная методика: нефть наливалась на зеркало, а далее подбиралась на одной из выбранных частот её резонансная толщина, которая далее использовалась для расчёта n и $\text{tg}\delta$ на других частотах [9]. Измерения n и $\text{tg}\delta$ при 22°C выполнены в диапазоне 150÷260 ГГц.

8. Пермские отложения. Вязкая нефть

Нефть сильновязкая, время установления стационарной толщины чрезмерно велико, поэтому нефть разогревалась до ~70°C, (при этой температуре нефть достаточно жидкая) и далее путём изменения её уровня, на частоте 160 ГГц, находилась её резонансная толщина [8]. На этой частоте измерены зависимости $\text{tg}\delta$ от температуры в диапазоне 22÷130°C. Зависимость практически линейная. Измерения n

и tgδ при 22°C выполнены в диапазоне 150÷260 ГГц используя полученное значение толщины.

9. Битум окисленный

Навеска битума разогревалась на зеркале до температуры ~170°C, при этой температуре битум хорошо растекается, и далее при 22°C и 130°C измерялись его диэлектрические параметры [8]. Результаты измерений приведены в таблице.

10. Заключение

Представлены недавно разработанные и уже достаточно широко используемые улучшенные методы измерения диэлектриков на базе резонаторного спектрометра. Методы позволяют исследовать диэлектрические параметры (показатель преломления и тангенс угла потерь) нефти и нефтесодержащих структур во всем их многообразии (от лёгкой нефти, асфальтенов нефти, битумов, нефтяных коксов вплоть до карбонатных нефтесодержащих пород) в миллиметровых и субмиллиметровых диапазонах длин волн и диапазоне температур от комнатной до максимально возможной для исследуемых образцов температур. Приведены результаты измерений конкретных образцов.

Исследование выполнено в рамках госзаданий ИПФ РАН № 003-2021-0001 и № 003-2021-0027.

Список литературы

1. Djimasbe, R., Varfolomeev, M.A., Al-Muntaser, A.A., Yuan, C., et al. 2020. Deep insights into heavy oil upgrading using supercritical water by a comprehensive analysis of GC, GC–MS, NMR, and SEM–EDX with the Aid of EPR as a Complementary Technical Analysis. ACS omega, 6(1), pp.135-147.
2. A. V. Vakhin, M.A. Khelkhal, A. Tajik, M.R. Gafurov et al. "The Role of Nanodispersed Catalysts in Microwave Application during the Development of Unconventional Hydrocarbon Reserves: A Review of Potential Applications". Processes. Vol. 9, Iss. 3, pp. 420(1-20), 2021.
3. В.В.Паршин, М.Ю.Третьяков, М.А. Кошелев, Е.А.Серов. "Аппаратурный комплекс и результаты прецизионных исследований распространения ММ и СубММ волн в конденсированных средах и атмосфере". Изв. ВУЗ-ов, «Радиофизика». Том LII, № 8, С. 583-594, 2009.
4. V.V. Parshin, M.Yu. Tretyakov, M.A. Koshelev, E.A. Serov. Modern resonator spectroscopy at submillimeter wavelengths. 2013. IEEE Sensors Journal V.13, N.1, Pp. 18-23. DOI 10.1109/JSEN.2012.2215315.
5. Cullen A.L. Yu P.K. Measurement of permittivity by means of an open resonator. 1982. Proc. Roy. Soc., A., voi.380, pp.49-71.
6. Yu.A.Dryagin, V.V.Parshin. "A method to measure dielectric parameters in 5÷0,5 mm wavelength band". International Journal of Infrared and Millimeter Waves. V. 13, N.7, pp.1023-1032, 1992.
7. Cook R.J. Jones R.G. A correction to open resonator permittivity and loss measurement. Electronic letters, vol. 12. pp. 1-2, 1976.
8. В.В. Паршин, Е.А. Серов. Резонансный метод исследования диэлектрических жидкостей в ММ и СубММ диапазонах длин волн. Изв. ВУЗ-ов, «Радиофизика». Т. LIV, № 8-9. С. 701-707. 2011.
9. V.V. Parshin, E.A. Serov, A.V. Vodop'yanov, and D.A. Mansfeld. Method to measure the dielectric parameters of powders in the millimeter and subterahertz ranges. July 2021. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology V.11, N. 4, Pp. 375-380. DOI: 10.1109/TTHZ.2021.3076698
10. В. В. Паршин, Е. А. Серов, Д. И. Соболев, Т. О. Крапивницкая, А. В. Вахин, С. А. Буланова, Н. Ю. Песков, М. Ю. Глявин. Резонаторный метод исследования диэлектрических характеристик каоустобиолитов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 315–324. DOI: 10.17516/1998-2836-0239