

微波辐射峰值吸收频率对原油组分的影响^{*}

孟璋劼¹ 艾志久¹ 唐清悟²

(1. 西南石油大学 机电工程学院, 成都 610500; 2. 电子科技大学 电子工程学院, 成都 610054)

摘要: 利用微波辐射降低原油粘度是一种新的高效处理方法,微波降粘效果取决于油样吸收微波的能量,油样对微波的吸收率取决于微波频率,因此油样最大能量吸收率所对应的微波频率定义为峰值吸收频率。基于微波二端口网络模型,利用自行设计的微波辐射实验设备进行研究,精确测量了待测油样的峰值吸收频率,并详细分析了频率对原油组分的影响。结果表明:在3.9~6.5 GHz的扫描频率下,油样在频率为5.8 GHz时出现第1个吸收频率且能量仅剩69.9%,在6.2 GHz时出现第2个吸收频率且能量仅剩36.4%,该频率为峰值吸收频率;运用GC-MS分析经过5.8 GHz和6.2 GHz微波辐射后,轻组分(C7-C14)分别增加了7.6%、8.7%,重组分(C16及以上碳数)分别减少12.4%、13.5%,原油组分发生明显的改变。研究结论为微波辐射技术在石油行业运用提供了重要的参考,证明了该技术具有良好的应用前景。

关键词: 微波技术, 频率, 二端口网络, 原油组分

Effect of Peak Absorption Frequency on Crude Oil Components by Microwave Radiation

MENG Zhang-jie¹, AI Zhi-jiu¹, TANG Qing-wu²

(1. College of Mechanical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2. School of Electronic Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Reducing the viscosity of crude oil by microwave radiation is a new method of high efficiency, the effect of viscosity reducing depends on the energy of oil sample absorbing by microwave. The absorption rate of oil sample depends on microwave frequency, therefore, the microwave frequency corresponding to the maximum absorption rate is defined as the peak absorption frequency. Based on microwave two-port network model, and the microwave radiation experimental device designed by ourselves, the peak absorption frequency of the sample is accurately measured, and the influence of frequency on the crude oil component is analyzed in detail. The results show that at the 3.9~6.5 GHz scan frequency, there is first absorption frequency at 5.8 GHz and the energy remains 69.9%, the second absorption frequency at 6.2 GHz which is the peak absorption frequency and the energy remains 36.4%. Analysis of oil samples after 5.8 GHz and 6.2 GHz microwave radiation by GC-MS, light components (C7-C14) increased by 7.6% and 8.7% respectively, heavy components (C16 and above carbon atoms) decreased by 12.4% and 13.5% respectively, crude oil components changed obviously. It is shown that microwave technology provides an important reference and has a better application prospect in the field.

Key words: microwave technology, frequency, two-port network, crude oil components

引言

全世界稠油可采储量约为1233亿吨,而我国的稠油资源也极其丰富,储量高达80亿吨^[1]。现场采油的情况显示,稠油中胶质、沥青质等大分子组分含量高,导致其具有粘度高、密度大、流动性差等特性。

稠油极易导致管道堵塞的严重后果,因此,稠油的降粘至关重要。目前,比较成熟的降粘方法包括:热力降粘、化学降粘、微生物降粘等^[2]。但这些方法还存在效率较低、速度较慢、污染较大等问题,因此微波降粘技术由于其独特的优势而受到广泛关注。

目前,国内外对微波降粘技术进行了许多基础

^{*} 收稿日期:2017-04-02;修回日期:2017-06-28

研究。刘惠玲^[3]通过对比重力沉降、加热脱水、化学脱水以及微波脱水的效果得到微波脱水效率高和效果好。蒋华义^[4]利用微波处理的方式改善原油流动性效果。L. A. Kovaleva^[5]首先测定了 25℃ 时 W/O 型乳状液的相对介电常数、损耗角正切与电磁波频率的关系。韩光泽、陈明东^[6]研究液态物质的微波峰值吸收频率时指出,当外加微波频率与物质的特定吸收频率相等时,物质对微波产生最强烈的吸收,此频率称为微波峰值吸收频率。黄永烜^[7]通过 CST 及 ANSYS 仿真软件和实验对比研究了 2.45 GHz 和 5.8 GHz 微波对沥青路面养护性能的影响。微波降粘技术虽然已经受到了国内外学者的广泛关注,但是在微波辐射下稠油降粘的深入研究目前国内外还较少。与常规降粘技术相比,微波降粘技术具有高效、快速、清洁的优势^[8],而微波降粘效果取决于油样吸收微波的能量,油样对微波的吸收率取决于微波频率,油样最大吸收率所对应的微波频率定义为吸收频率,因此测得吸收频率对于微波降粘具有重要的意义

本次设计是在现有技术的基础上,通过自行设计的微波辐射实验设备,开展微波辐射实验。通过微波辐射机理对实验现象进行分析。

1 材料与方法

1.1 实验材料

图 1 所示为实验装置图。微波实验装置主要由安捷伦科技有限公司的 N9918A FieldFox 手持式微波组合分析仪和自行设计的微波测量腔体组成。实验仪器还包括安捷伦 5975C 色谱质谱联用仪器、N9910X-708 的稳相电缆、温度计、烧杯、电子天平等。本次实验的油样采用大港油田含水量为 33% 的稠油。

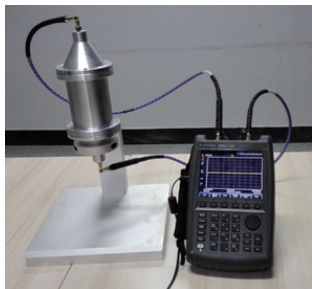


图 1 微波实验装置

1.2 实验方案

实验油样采用大港油田含水量为 33% 的稠油。为保证实验油样的重现性和可比性,需对油样进行

预处理,消除由于油样差异导致的误差。

1) 油样预处理:将油样导入容器内,水浴加温至 50℃,并保持其恒温 2 h;静置冷却,当油样冷却至 30℃ 时,采用 JRJ300-1 原油乳化机对油样进行搅拌,然后,静置 1 h,完成油样预处理。

2) 样品设置:同时设置对照组(非照射组)和实验组(照射组),对照组和实验组均设置 5 个样本。

3) 待测样品:将温度为 25℃ 的 15 mL 均匀油样倒入 50 mL 的烧杯中并放入微波反应腔。

4) 微波处理:打开矢量网络分析仪,设置矢网的扫频范围 3.9 ~ 6.5 GHz,设置扫描点数为 801,中频带宽为 100 Hz,输出功率设置为 High。

5) 峰值吸收频率的测量:设置微波矢量网络分析仪的测量参量为 S_{11} 和 S_{21} ,分别采集测试结果的图像曲线和数据文本。

6) 油样的 GC-MS 测量:将微波辐射后的样品进行 GC-MS 测量分析。

7) 对实验组和对照组数据分别进行统计处理,对实验组与对照组数据间差异的显著性进行检验。

1.3 数据处理

本次实验装置基于微波二端口网络模型,通过测试腔体散射参数,计算出样品对微波能量的衰减损失量。因为散射参数建立在端口网络基础上,所以端口网络的引入有利于分析测量样品。如图 2 所示为二端口网络示意图,其中 a 和 b 分别表示输入的能量和测量得到的能量。



图 2 二端口网络示意图

实验中的能量 E 通过式(1)计算得到,其中散射参数 S_{11} 和 S_{21} 计算原理由式(2)(3)所示,能量 E 表示的微波源产生的单位大小的微波能经过待测样品吸收后所余下的能量,其能量大小由传输波能量值和反射波的能量值决定。通过测量能量 E 可以直观地观察到能量衰减的情况。

$$E = 10^{(S_{11}/10)} + 10^{(S_{21}/10)} \quad (1)$$

$$S_{11} = b_1/a_1 \quad (2)$$

$$S_{21} = b_2/a_1 \quad (3)$$

式中 E 为能量; S_{11} 为反射系数; S_{21} 为传输系数。

2 结果及分析

2.1 稠油的微波峰值吸收频率

对于极性物质,某频率的电磁波在该物质中存

在较大的传输衰减,那么这个频率就是吸收频率,相应的峰称为峰值吸收频率。从宏观的角度来讲,不同原油的含水比不同,含盐的种类和多少不同,因而电参数(介电常数和电导率)不同,故其色散特性不同,从而导致了不同的原油的最大电导率出现在不同的频率处,即不同原油对电磁波的最大吸收功率与特定的频率对应。按照前文所述的实验方案对待测油样进行检测,搭建好实验检测平台后,将待测样品置于腔体中,本次测量的范围为3.9~6.5 GHz,待测油样在25℃的吸收衰减曲线测量结果如图3所示。油样的吸收衰减曲线在特定的频段有明显的吸收峰, S_{11} 曲线在-5~-25 dB之间震荡,但 S_{21} 曲线在3.9~5.8 GHz较为平缓且 S_{21} 值维持在-0.3 dB左右,在5.8 GHz时出现了第1个衰减点,其 S_{21} 值降低到了-2.3 dB之后恢复平缓,又在6.2 GHz时出现了第2个衰减点,其 S_{21} 降低到了-6.8 dB。

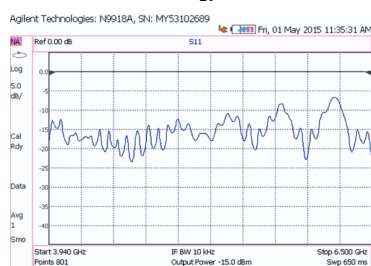
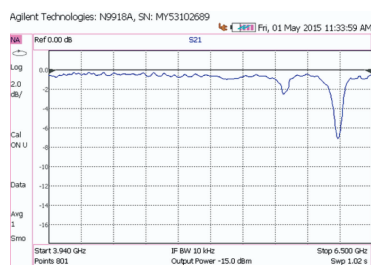
(a) S_{11} 曲线(b) S_{21} 曲线

图3 吸收衰减曲线测量结果

通过运用式(1)对数据进行处理后,如图4所示,在3.9~6.5 GHz的扫描频率下测量结果为:油样在频率为5.8 GHz时能量仅剩69.9%即第1个吸收频率,6.2 GHz时能量仅剩36.4%即第2个吸收频率(峰值吸收频率)。

通过油样的吸收曲线可知,每种物质都有自己的吸收频率,而且每种物质在一定的频带内可能会有多个吸收峰,但是不同频点处的吸收程度不一样,每种物质都有各自最明显的吸收峰,该吸收峰对应的频率就是物质的峰值吸收频率。

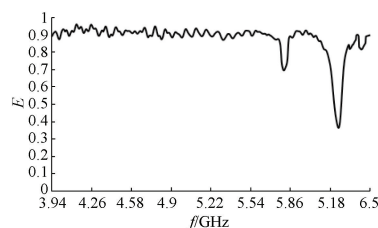


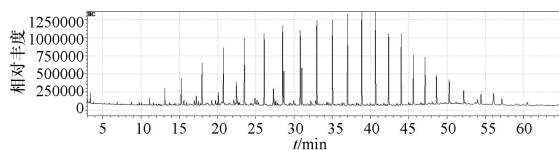
图4 数据处理结果

2.2 GC-MS 分析

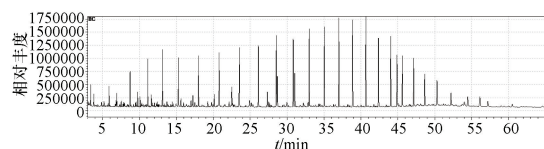
气相色谱的流动相为惰性气体,气-固色谱法中以表面积大且具有一定活性的吸附剂作为固定相。当将油样注入色谱柱后,由于吸附剂对每个组分的吸附力不同,经过一定时间后,各组分在色谱柱中的运行速度也就不同。吸附力弱的组分容易被解吸下来,最先离开色谱柱进入检测器,而吸附力最强的组分最不容易被解吸下来,因此最后离开色谱柱。如此,各组分得以在色谱柱中彼此分离,顺序进入检测器中被检测、记录下来,最终实现对原油样品组分的精确分析^[9]。

针对前文峰值吸收测量结果,对在温度为25℃的15 mL均匀油样分别在频率为5.8 GHz和6.2 GHz微波辐射1 min后,进行了气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析,油样的GC-MS谱图如图5所示。对不同频率的微波辐射前后油样的GC-MS谱图进行综合分析,可以看出经过频率为5.8 GHz和6.2 GHz微波辐射后,轻组分(C7-C14)在原油中的百分含量分别增加了7.6%、8.7%,以C7-C10增加最为显著,增加幅度为原高粘原油轻组分含量的2倍以上,C15几乎不变;重组分(C16及以上碳数)在原油中的百分含量分别减少12.4%、13.5%(参考碳数测到C30),推测是由于C16及以上碳数的烃分解生成了C14及以下轻烃的缘故。与其他降粘改质方法分解产物趋向于在两端断键相比,微波辐射处理原油更趋向于在碳链中间断键形成碳数少且分布均匀的烃类混合物。

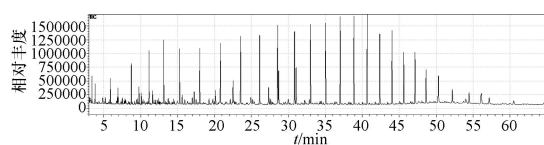
由于实验中油样的温度远远低于油样发生热裂解的温度,因此该种组分改变不是常规热效应意义上的变化。通过对微波作用前后的色谱/质谱分析表明,由于微波作用待测原油中胶质沥青质分子链断裂,产生低分子化合物烃类,使原油化学组成发生了变化,随着高粘度组分的减少,分散介质中低分子饱和烃的增加,可以从微观角度分析微波辐射对原油组分的影响,为实验的宏观现象原油粘度下降和流变性的改善提供有效的解释。



(a) 原油样品微波辐射前 GC-MS 谱图



(b) 原油样品微波辐射后 GC-MS 谱图 (5.8 GHz)



(c) 原油样品微波辐射前后 GC-MS 谱图 (6.2 GHz)

图5 油样的微波辐射 GC-MS 谱图

3 结论

本文详细介绍了一种检测原油微波峰值吸收频率的实验方案,运用该实验方案检测了大港油田含水量为33%的稠油,得到了对应的峰值吸收频率,并对辐射后的原油进行了GC-MS分析。通过本文的研究,得到了如下实验结论:

1)待测油样在3.9~6.5 GHz频率范围内存在两个微波吸收峰,但是在5.8 GHz和6.2 GHz两个吸收峰处的吸收程度不一样,其中6.2 GHz是油样的峰值吸收频率;

2)通过运用散射参数与微波能的转换公式进行数据处理后,在3.9~6.5 GHz的扫描频率下油样在频率为5.8 GHz时能量仅剩69.9%为第1个吸收频率,在6.2 GHz时能量仅剩36.4%即第2个吸收频率(峰值吸收频率);

3)通过对微波作用前后的原油GC-MS分析表明,由于微波作用使原油中大分子链断裂,产生低分子化合物烃类,使原油化学组成发生了变化,随着分散体系中沥青质等高粘度组分的减少,分散介质中低分子饱和烃的增加,从微观角度分析了微波辐射对原油组分的影响。

参 考 文 献

- [1] 金钦汉,戴树珊,黄卡玛.微波化学[M].北京:科学出版社,2001
Jin Q H, Dai S S, Huang K M. Microwave chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2001

- [2] 吕敏捷.含水稠油降粘技术研究[D].北京:中国石油大学,2011
Lv M J. Research on viscosity reduction technique of water-cut heavy oil [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2011
- [3] 刘惠玲.微波脱水技术[J].油田地面工程,1992, 11(4): 22-25
Liu H L. The technology of microwave dehydration[J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 1992, 11(4): 22-25
- [4] 蒋华义.微波对高粘高凝原油作用规律研究[D].成都:西南石油大学,2004
Jiang H Y. Study on the effect of microwave on high viscosity and high viscosity crude oil[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2004
- [5] Kovaleva L A, Minnigalimov R Z, Zinnatullin R R. Destruction of water-in-oil in radio-frequency and microwave electromagnetic fields[A]. ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress and Exposition [C], 2011. 617-621
- [6] 韩光泽,陈明东.液态物质的微波峰值吸收频率[J].中国科学,2008(7): 859-866
Han G Z, Chen M D. Microwave absorption frequency of liquid substances[J]. Science in China, 2008, (7): 859-866
- [7] 黄永炬. 5.8GHz微波应用于沥青路面地热再生研究[D].成都:电子科技大学,2011
Huang Y T. Research on the thermal regeneration of asphalt pavement by 5.8GHz microwave application[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2011
- [8] 周永军,牛中奇,卢智远.生活污水微波二级消毒及机理的研究[J].辐射研究与辐射工艺学报,2007, 25(5): 297-301
Zhou Y J, Niu Z Q, Lu Z Y. A study on microwave secondary disinfection of domestic sewage and themechanism [J]. J Radiat Res Radiat Proeess, 2007, 25(5): 297-301
- [9] 段明,陶俊,方申文. pH值对原油乳状液稳定性的影响[J].化工进展,2015, 34(7): 1853-1857
Duan M, Tao J, Fang S W. Effect of pH on the stability of crude oil emulsions[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(7): 1853-1857

孟璋劼 男,1991年生,硕士生。现主要从事微波原油处理方向的研究。

E-mail: jdmeng@vip.qq.com