

超声衰减谱法测量含蜡原油中蜡晶粒度

林春丹, 梁永燊, 张万松, 邵长金

(中国石油大学理学院, 北京 102249)

摘要: 利用超声衰减法测量了不同频率不同温度下南海原油、丘陵原油和白油中的声衰减系数。同时, 结合超声耦合相模型(Harker-Temple 模型)和声散射模型(Bouguer-Lambert-Beer-Law 模型)进行了数值研究, 模拟出油样在两个不同频率下的声衰减系数以及它们的比值随蜡晶粒度的变化关系, 较为准确地计算预测含蜡原油中声衰减系数。经过比较理论预测获得的声衰减模型与实验获取的声衰减系数, 计算出了原油中所含蜡晶在不同温度下的平均粒度大小。结果表明, 随着温度的降低, 蜡晶的平均粒度大小呈增大趋势。测量结果与显微镜法测量所得结果进行对比, 表明此方法应用到含蜡原油中蜡晶粒度大小的测量是可行的。

关键词: 蜡晶平均粒度; 超声衰减; 含蜡原油; 白油

中图分类号: O424

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2013)-04-0294-05

DOI 编码: 10.3969/j.issn1000-3630.2013.04.008

Particle size characterization of wax crystal in crude oil by ultrasound attenuation spectroscopy

LIN Chun-dan, LIANG Yong-shen, ZHANG Wan-song, SHAO Chang-jin

(College of Sciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The ultrasonic attenuation coefficients of Nanhai oil, Qiuling oil and white oil are measured under different frequencies and different temperatures. At the same time, the numerical study is made by combining the ultrasonic coupled phase model (HT model) and the Bouguer-Lambert-Beer-Law (BLBL model) scattering model to simulate the relationship of the variation of the ultrasonic attenuation coefficients and their ratio with the particle size of wax crystal in oil samples under two different frequencies. Then the ultrasonic attenuation coefficients of waxy crude oil could be predicted rather accurately. Average particle sizes of wax crystal at different temperatures are determined by comparing the attenuation model obtained by theoretical prediction with the ultrasonic attenuation coefficients measured by experiments. It is found that as temperature decreases, the average particle size of wax crystal increases monotonically. Comparing these results with those measured by microscope shows that this method might be feasible for monitoring the average particle size of wax crystal in crude oil.

Key words: average size of wax crystal; ultrasonic attenuation; waxy crude oil; white oil

0 引言

我国生产的原油大多数为含蜡原油, 原油蜡含量高、凝点高、粘度高^[1]。原油温度越低, 其高粘、易凝的特性越明显, 极易结蜡堵塞管道, 导致原油管道运输困难, 造成了极大的损失。近年来, 为了使原油易于运输, 我国原油的管道输送普遍采用热输送方法。然而, 蜡在原油中的溶解度对温度有很强的依赖性, 随着温度的降低而大幅下降, 在较高的温度下, 原油中的蜡以分子的形式溶解于其中,

形成具有牛顿流体性质的溶液。随着油温的降低, 蜡将以不断结晶状态析出, 并以固体颗粒的形式悬浮于液态原油中, 使得原油成为以蜡晶颗粒为主要分散相的胶体体系或固液悬浮体系。若温度进一步下降, 原油中的蜡晶浓度继续增大, 蜡晶颗粒相互联结成为复杂的空间网络结构, 成为凝胶原油。

为了研究原油中蜡晶颗粒的形成过程, 目前已经有不少研究人员利用声速和声衰减谱去分析蜡晶颗粒, 已发现原油中析出的蜡晶为不规则形状的粒子如片状或长针形状颗粒^[2-4]。近几年, 许多国内外研究人员运用超声方法对颗粒粒度进行分析, 并且取得了很多的成功研究结果。Shukla^[5]等人研究了用超声测量所得的声速进行计算液固两相和气液两相体系中的颗粒粒度大小, 分别把 34 μm 、110.2 μm 大小的颗粒及两者混合放进蒸馏水中, 浓

收稿日期: 2013-03-04; 修回日期: 2013-05-27

基金项目: 中国石油大学(北京)基础学科研究基金项目(JCXK-2011-2)

作者简介: 林春丹(1968—), 女, 吉林人, 副教授, 研究方向为水声通信。

通讯作者: 邵长金, E-mail: sh00668@163.com

度范围为 2%~10%，进行批量实验处理。同样的方法用在谷氨酸钠和谷氨酸中进行实验，基于典型的颗粒粒度分析基础 Epstein-Carhart-Allegria-Hawley (ECAH)^[6]模型声衰减测量法计算得到的晶体粒度和析出量并不准确，发现热导性在这个数学模型中没有实际意义，所以不适用于含蜡原油。Barbara^[7]等人实验发现可利用宽频带超声衰减谱和声速方法研究高剪切流的低浓度液体体系中的固体颗粒。

超声波在含蜡原油中传播时，除了原油本身的粘滞吸收和热传导吸收等因素外，析出的蜡晶还会对声波产生散射作用。它改变了声传播方向，使得沿原传播方向的声波能量减少。当蜡晶大小与声波波长有相当级数时，散射损失将占主导地位。因此当声波波长远远大于蜡晶粒度大小时，可以把蜡晶的形状看成是圆球状来讨论研究。频率为兆赫级的超声波其波长通常是微米级的，原油中析出的蜡晶的平均粒度大小大约是几至几十微米，为简化问题，把原油中的蜡晶看做是圆球形状。本文中吸收和散射的损失共同作用与光学中的消光作用相似，而对于光有一个重要公式“衰减=吸收+散射”，这个公式同样可以类比应用到声学中。它是本文利用声衰减谱测量颗粒粒度分布的一个声学理论基础。

1 实验与测量

1.1 实验部分

本文所研究油样的物理化学特性见表 1。为了研究它们的流变特性和声学特性，选取温度范围为 6~60℃，最低温度均分别低于南海原油和丘陵原油的凝点。

表 1 所测油样的物理-化学特性

Table 1 Physicochemical properties of the studied crude oil

油样	含蜡量 /%	含胶量 /%	20℃密度 /(kg/m ³)	凝点 /℃	沸点 /℃
南海原油	23.9	7.86	887	36	158
丘陵原油	22.1	8.95	872	13.9	53.4
白油	-	-	856	2	-

实验开始前，将待测油样装入一个测量容器中，先升温至 70℃，保持 1h 左右，以使原油中蜡晶完全溶解于原油中，形成具有牛顿流体性质的溶液。为了研究声衰减系数随油样的含蜡量的变化趋势，把从含蜡原油中获取的石蜡按照不同比例(0%, 5%, 20%)加入到 10#白油中，作为测量对照。

1.2 热分析

差示扫描量热(Differential Scanning Calorimetry, DSC)技术是在温度程序控制下，测量输出物质与参比物的功率差与温度关系的一种技术^[8]。实验所用的差示扫描量热仪为 M176215 MIDWEST-G 型，选择铜和锌作为参比样。把原油油样(取 15mg)装入铝盆中，以 3℃/min 冷却，另外一个空盆装参比样作为参照。实验测得南海原油和丘陵原油的 DSC 热谱图如图 1、2 所示，对 DSC 热谱图上某一温度区间[t₁, t₂]的热量进行积分，则得到这一温度区间内的原油析蜡量 θ，即

$$\theta = \frac{\int_{t_1}^{t_2} dQ}{Q} \quad (1)$$

式中：dQ 为在温度 t~t+dt 间油样中蜡结晶放出的热量，J/g；Q 为蜡的平均结晶热，J/g。利用南海原油和丘陵原油的 DSC 热谱图计算其含蜡量，计算结果见表 2、3。

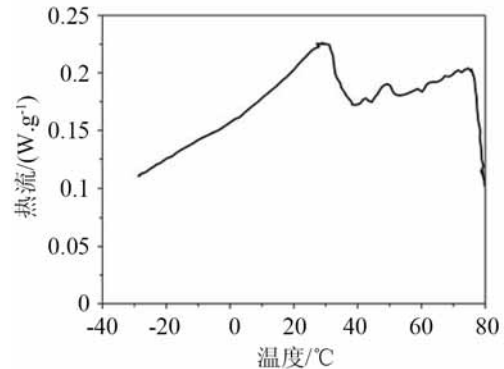


图 1 南海原油的热谱图

Fig.1 DSC curve of Nanhai oil

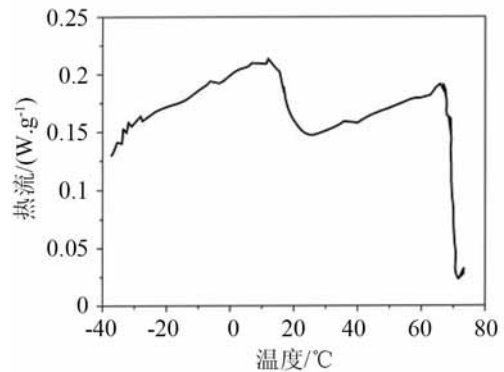


图 2 丘陵原油的热谱图

Fig.2 DSC curve of Qiuling oil

表 2 南海原油中不同温度下的含蜡量

Table 2 The ratio of wax precipitation in Nanhai crude oil

温度/℃	40.2	35.0	28.9	25.4	20.5	16.1
含蜡量/%	0.64	1.34	3.17	5.59	8.27	11.6

表 3 丘陵原油中不同温度下的含蜡量

Table 3 The ratio of wax precipitation in Qiuling crude oil

温度/℃	30.6	26.3	20.3	15.2	10.1	7.9
含蜡量/%	0.08	0.17	0.30	1.13	2.69	3.35

1.3 超声实验系统

为了在实验室中测量含蜡原油中随温度变化的声传播衰减系数，设计了一套实验装置，如图 3 所示。主要实验装置有：超声脉冲函数发生器(HP 8116A)，Panametrics Pulsar/Receiver 5800 超声脉冲信号源(P/R-5800)，VC-6155 型数字存储示波器，声测量容器和 CS2092 动态信号分析仪等。数字存储示波器和动态信号测试分析仪都具有 100MSPS (Sample Per Second)的采样速率，可以满足对 25MHz 信号的采样要求。

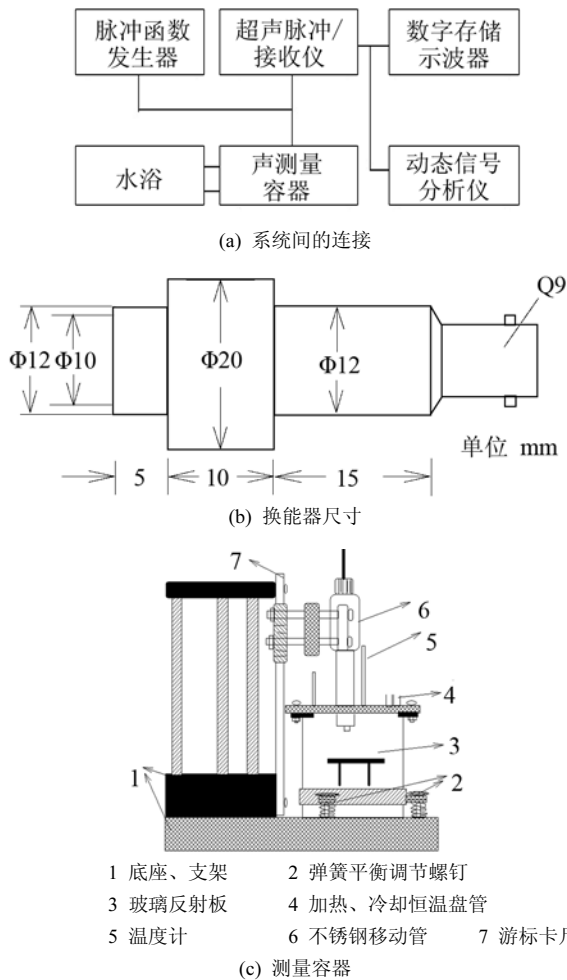


图 3 实验装置示意图
Fig.3 Experimental configuration

装有样品的容器置于 HC-2010 型低温恒温水浴中，工作温度范围为-20~95℃，稳定后温度波动小于±0.05℃。容器中部用三根支柱固定一厚度为 1cm(该厚度可以满足分辨玻璃反射板上下表面反射脉冲串的需要)的耐高温平板玻璃作为声反射板，该反射板位于测试样品中部。

超声探头封固于一不锈钢管一端，该不锈钢管另一端固定在游标卡尺的一个测量爪上，通过游标卡尺测定探头和玻璃反射板上表面的间距。制作换

能器材料为压电陶瓷(锆钛酸铅、铌酸锂两种)，由中国科学院声学研究所定做完成，换能器的标称频率为 4~25 MHz 不等，实际工作频率因工作状态不同而有出入，通过动态信号分析仪的频谱分析可以确定其工作中心频率。

本实验中，脉冲函数发生器产生一约 15 个周期的正弦脉冲串，激励换能器产生声脉冲，经反射板反射后输入 P/R5800 超声脉冲接收仪进行信号放大，然后输出至示波器和动态信号分析仪进行测量和频谱分析。分别读取换能器两个不同高度位置 h_1 、 h_2 下反射回波的最大峰峰值 V_1 、 V_2 ，便可由式 (2) 求出脉冲串法测得衰减系数。

$$\alpha = \frac{1}{2(h_2 - h_1)} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (2)$$

1.4 实验结果

图 4、5 是由实验测量得的南海原油和丘陵原油的声衰减系数随温度变化的曲线(6~60℃)，图 6 为含蜡量不同的白油在多种频率下的声衰减系数随温度的变化曲线。由图易见，随着温度 T 的降低，各原油中的声衰减系数 α 均呈增大趋势，温度较高时，其声衰减系数随温度的增高而变小，但是变化比较缓慢，当温度低于某一定值后，声衰减系数随温度的降低， α 亦变小但变化急剧。为了方便，

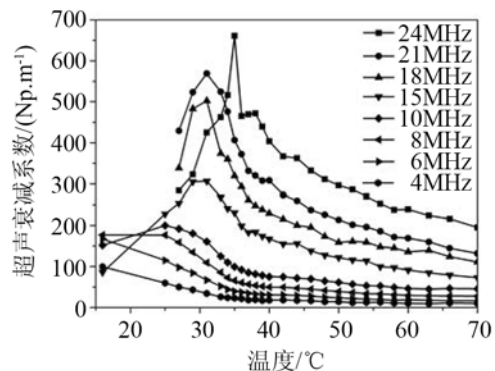


图 4 南海原油中的声衰减
Fig.4 Ultrasonic attenuation spectra for Nanhai oil

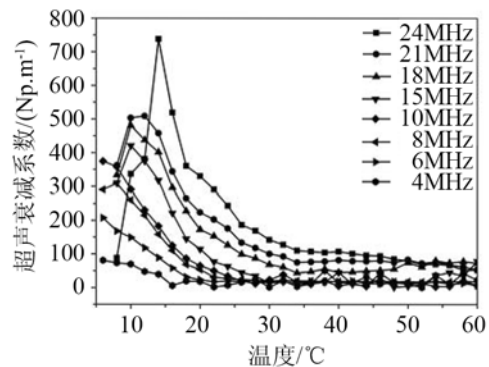


图 5 丘陵原油中的声衰减
Fig.5 Ultrasonic attenuation spectra for Qiuling oil

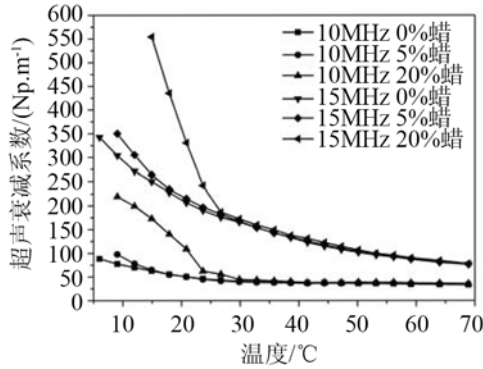


图 6 白油(含蜡)中的声衰减
Fig.6 Ultrasonic attenuation spectra for White oil

我们把这某一定值称为拐点。各油样出现声衰减系数急剧增大的温度拐点各不相同，南海原油约为 37℃，丘陵原油低频时约为 22℃、高频时约为 30℃，20%含蜡的白油约 27℃，5%含蜡的白油约 15℃。

由各油样的声衰减系数-温度曲线，可以预测当水浴温度降低至蜡晶析蜡点时，将会慢慢析出蜡晶。随着蜡晶的增多长大，开始聚集成凝胶体，析出的蜡晶与原油中的胶质、沥青质共同作用，形成不同形状大小的小颗粒，以固体颗粒的形式悬浮于液态原油中，这样原油成为以蜡晶颗粒为主要分散相的胶体体系或固液两相悬浮体系。超声波在固液两相悬浮液中传播时，除了原油本身的粘滞吸收和热传导吸收等因素外，析出的蜡晶还会对声波产生散射作用。它改变了声传播的方向，使得沿原传播方向的声波能量减少，即出现声衰减。特别是，当蜡晶尺寸与声波长具有相当数量级时，散射损失将占主导地位。因此，超声波在含蜡原油中传播，通常认为引起声衰减的原因包括粘性损失、热损失及散射衰减三个方面，一般把粘性损失和热损失看做能量损失，总的声衰减可表示成“声衰减= 能量损失 + 散射损失”。

2 分析讨论

2.1 声衰减模型

为了描述入射声波与固液两液中的固体颗粒的相互作用，Epstein、Carhart、Allegra 和 Hawley 研究建立了经典理论模型 ECAH 模型，全面考虑了声波和颗粒的粘性、热耗散和声散射效应。然而该模型的求解最终归结为一个 6 阶复线性方程组求解，对于无因次颗粒粒径较大时，函数值将会呈指数规律改变，求解遇到数值困难，甚至出现函数值溢出问题^[9]。

对于粘性损失和热损失，Harker 和 Temple^[10]

从流体力学的观点考虑悬浊液中的声波动现象，两相间存在表面张力 $\Omega (u_f - u_p)$ ， u_f 和 u_p 分别是液相和颗粒相的速度， $\Omega = iw\phi\rho_f S$ ，提出耦合相模型(HT 模型)，推导出了复波数方程：

$$k^2 = w^2 [(1-\phi)\kappa_l + \phi\kappa_p] \times \frac{\rho [\rho'(1-\phi + \phi S) + \rho S(1-\phi)]}{\rho'(1-\phi)^2 + \rho [S + \phi(1-\phi)]} \quad (3)$$

对于散射衰减，通常认为声散射中颗粒仅仅是将部分的声能流方向作了改变。对于半径 R 、颗粒体积浓度 U 的颗粒系，散射损失的声衰减系数 α_s 可按 Riebel^[11]提出的 BLBL(Bouguer-Lambert-Beer-Law)模型进行预测：

$$\alpha_s = \frac{3\phi}{8R} K_{ext} \quad (4)$$

其中， K_{ext} 为消声效率。

然而，HT 模型并没有考虑散射损失在声衰减中的作用，它仅仅适用于粘性损失占主导地位的稀悬浮液中的声衰减。但是在颗粒悬浮液中，往往散射损失是引起声衰减的主要因素。因此，高温时，原油中含蜡量少，散射衰减无明显作用，声衰减主要是由粘性损失产生，考虑 HT 模型即可。当低于析蜡点开始，析出越来越多蜡晶并且变大，散射损失将起作用，此时需结合 BLBL 模型。本文提出利用近年来发展起来的 HT 模型，结合声散射模型 BLBL 模型，较为准确地计算从高温到低温整个变化过程的含蜡原油悬浊液中声衰减系数 α ，见式(5)。

$$\alpha = \text{Im}(k) + \frac{3\phi}{8R} K_{ext} \quad (5)$$

式中： $\text{Im}(k)$ 为考虑粘性损失和热损失，对式(3)的波数 k 取虚部，后半部分为考虑散射损失。

图 7 给出在 20℃ 条件下，由上述模型计算模拟出丘陵原油中两个不同频率下(15MHz、24MHz)的声衰减系数(α_1 、 α_2)以及它们的比值(α_1/α_2)随蜡晶粒度的变化关系。由图可见，计算模拟预测得到的声衰减系数曲线变化趋势与实验获得的结果相似，它们的比值曲线呈单调递增趋势，由比值即

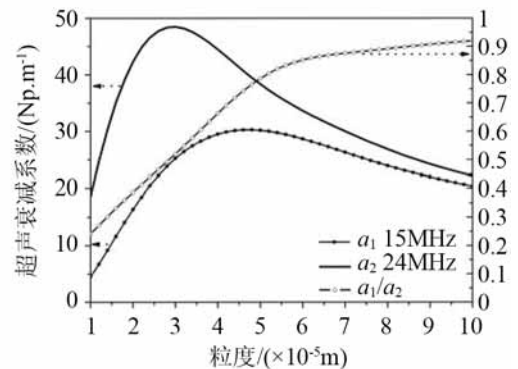


图 7 声衰减系数比值随蜡晶粒度大小的变化曲线(20℃)
Fig.7 Variation of simulated ultrasonic attenuation coefficient (α) with particle size of wax crystal at 20°C

可反演求出蜡晶粒度大小。

2.2 蜡晶粒度分析

由图 5 获得丘陵原油 20℃ 时, 在 15MHz 和 24 MHz 频率下的声衰减系数分别是 114.4、329.9, 它们的比值是 0.35, 与图 7 理论计算结果进行比较, 即可寻找到合适的平均粒度大小, 见表 4。

表 4 丘陵原油中蜡晶粒度大小(20℃)

Table 4 The average size of wax crystal at 20℃ in Qiuling oil

频率	α	α_1/α_2	$R/\mu\text{m}$
15MHz	114.4	0.35	16.5
24MHz	329.9		

图 8 和图 9 分别是对南海原油和丘陵原油两种油样中蜡晶粒度平均大小的测量结果。为了进行比较, 我们还用显微镜法测量了两种油样中蜡晶的粒度平均大小。显然超声测量法的测量结果与显微镜法比较吻合, 基本上能反映出所测原油中蜡晶的粒度大小。

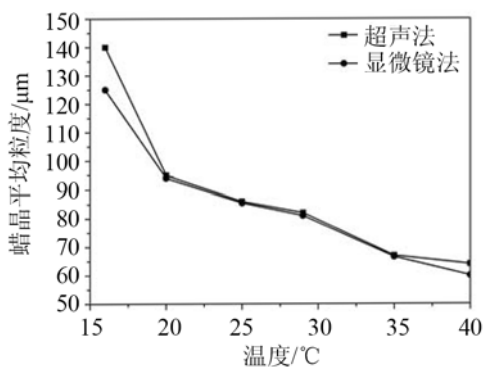


图 8 蜡晶平均粒度大小随温度的变化曲线(南海原油)

Fig.8 Variation of average particle size of wax crystal with temperature for Nanhai oil

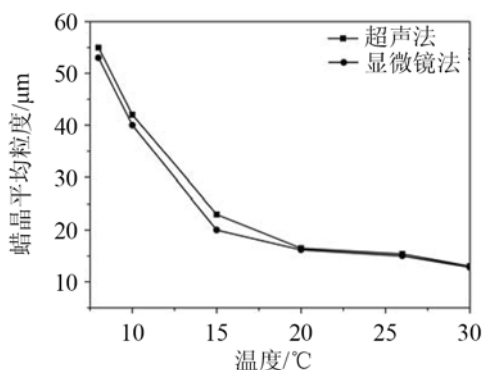


图 9 蜡晶平均粒度大小随温度的变化曲线(丘陵原油)

Fig.9 Variation of average particle size of wax crystal with temperature for Qiuling oil

3 总结

本文实验分别测量出了南海原油和丘陵原油

两种油样中的声衰减系数, 计算出了其随温度变化的蜡晶平均粒度大小。得出以下结论:

(1) 在较高温度下, 含蜡原油中的声衰减系数随温度的变化趋势平缓, 当超过某一拐点时, 衰减系数随温度降低而急剧增大。同时, 超声波频率越高, 声衰减系数越大, 表明超声波频率对含蜡原油中声衰减会产生影响。

(2) 用实验测量得到的两个频率下的声衰减比值与由声衰减模型理论计算结果进行比较, 可以寻找到原油中蜡晶的合适平均粒度大小。蜡晶的平均粒度随温度的升高呈下降趋势, 可以预测出当温度低于析蜡点时, 原油中慢慢析出蜡晶, 随着蜡晶的析出, 形成大颗粒形状, 使得含蜡原油成为固-液两相的悬浮液。

(3) 超声衰减谱法测量结果与显微镜法测量结果吻合较好, 此法较适用于测量原油中蜡晶大小。

参 考 文 献

- [1] 李鸿英, 张劲军, 高鹏. 蜡晶形态、结构与含蜡原油流变性的关系[J]. 油气储运, 2004, 23(9): 19-23.
LI Hongying, ZHANG Jingjun, GAO Peng. Correlation between wax crystal morphology and crude rheology[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2004, 23(9): 19-23.
- [2] McClements, D J. Ultrasonic characterization of emulsions and suspensions[J]. Adv. Colloid Interface Sci, 1991, 37(1): 33-72.
- [3] Holmes A K, Challis R E, Wedlock D J A. Wide-bandwidth ultrasonic study of suspensions: The variation of velocity and attenuation with particle size[J]. J. Colloid Interface Sci, 1994, 168(2): 339-348.
- [4] Evans J M, Attenborough K. Coupled phase theory for sound propagation in emulsions[J]. J. Acoust. Soc. Am., 1997, 102(1): 278-282.
- [5] Shukla A, Prakash A. Ultrasonic technique to determine particle size and concentration in slurry systems[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(8): 2468-2475.
- [6] Patricia Mougins, Derek Wilkinson, Kevin J Roberts, et al. Sensitivity of particle sizing by ultrasonic attenuation spectroscopy to material properties[J]. Powder Technology, 2003, 134(3): 243-248.
- [7] Barbara M, Wrobel Rune W Time. Ultrasonic measurement and characterization of a low concentration system of solid particles in liquid, in high shear flow[J]. Applied Acoustics, 2012, 73(4): 117-131.
- [8] Lu H C, Tsai C J. A pilot-scale study of the design and operation parameters of a pulse-jet baghouse[J]. Aerosol Science and Technology, 1998, 29(6): 10-524.
- [9] 苏明旭, 沈建琪, 徐峰, 等. 一种颗粒系超声衰减谱的改进计算方法[J]. 声学技术, 2010, 29(6): 591-594.
SU Mingxu, SHEN Jianqi, XU Feng, et al. A modified method in calculating attenuation spectra for particle system[J]. Technical Acoustics, 2010, 29(6): 591-594.
- [10] Harker A H, Temple J A G. Velocity and attenuation of ultrasound in suspensions of particles in fluids[J]. J. Phys. D: Appl. Phys, 1988, 21(11): 1576-1588.
- [11] Riebel U, Friedrich L. The fundamentals of particle size analysis by means of ultrasonic spectrometry[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 1989, 6(4): 135-143.