

微波加热辅助多孔介质水合物制样方法与装置*

吴冬宇, 罗永江, 彭枫明, 张鑫鑫
(吉林大学 建设工程学院, 吉林 长春 130021)

摘要:针对多孔介质中人工合成水合物分布不均匀问题,提出采用微波加热法制备多孔介质水合物样品的新途径,并设计了专用微波加热装置。基于电磁场理论及微波加热均匀性影响因素分析,设计了多馈源可调式波导加热系统。通过数值模拟和加热试验分析馈能口与样品间相对位置变化对装置加热均匀性影响,探讨该装置用于水合物样品制备的可行性。结果表明:装置加热均匀性受馈能口与样品间相对位置影响较大,其加热均匀性随二者间距的增加而显著提高,数值模拟与试验结果取得了较好的一致性;加热时间对装置的加热均匀性影响较小,该微波加热装置可满足制备均匀分布水合物样品的要求,同时对于其他对加热均匀性有一定要求的试验装置的设计具有参考意义。

关键词:微波加热;多孔介质;水合物样品;均匀性;微波加热装置

中图分类号:TM924.76; P744.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-2486(2016)02-165-06

Sample preparation method and apparatus of porous medium hydrate based on microwave heating

WU Dongyu, LUO Yongjiang, PENG Jianming, ZHANG Xinxin
(College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: For the problem of uneven distribution of gas hydrate synthesized in porous media, a new method for obtaining hydrate samples in porous media by microwave heating was proposed and a microwave heating apparatus was designed for this method. Based on the electromagnetic theory and the influencing factors of microwave heating uniformity, the adjustable multi-feeding microwave heating system was created. Numerical simulation and relevant heating test were made to analyze the effects of relative positions of the waveguides and specimen on apparatus heating uniformity, by which the feasibility of the apparatus to prepare gas hydrate synthesis was discussed. The results show that the heating uniformity is greatly affected by the variation of distance between the waveguides and specimen and it gets better with distance significantly. The consequence of numerical simulation is consistent with the result of experiment. The heating uniformity of the apparatus is less affected by heating time and the apparatus can meet the requirement of hydrates synthesis in uniformity, and its design may provide certain reference significance for the design of testing devices with some requirements in heating uniformity.

Key words: microwave heating; porous medium; hydrate specimen; uniformity; microwave heating apparatus

鉴于海底高保真原位天然气水合物样品获取的难度较高^[1],目前主要采用实验室合成的方法对水合物进行研究。为确保测得的地球物理参数的准确性,人工制样的水合物在孔隙中应分布均匀^[2]。然而,由于“爬壁效应”的存在^[3-5],气液两相形成的水合物在多孔介质中分布很不均匀。采用冰与骨架混合制得的水合物样品虽均匀性较好^[6-8],但水合物会成为骨架颗粒的一部分^[9]形成“load-bearing”水合物,无法制得“noncementing”水合物样品^[10-11],而后者对于研究海底结构稳定性具有重要意义。

对此,采用微波加热法制备冰成水合物样品是解决目前多孔介质中水合物样品的分布不均匀问题的一个新途径。其特点在于既避免了“爬壁效应”的影响,又解决了冰成水合物方法中水合物成为骨架材料一部分的问题,同时还有利于提高水合物合成效率。骨架材料的受热均匀性会直接决定水合物样品的分布均匀性,而影响骨架材料受热均匀性的因素既包括场强分布^[12],还包括骨架材料的介电特性、形状^[13]等。因此为满足水合物的制备需要,装置应具备较好的加热均匀性,同时还需具有较好的可

* 收稿日期:2015-03-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40904052)

作者简介:吴冬宇(1989—),男,黑龙江佳木斯人,博士研究生, E-mail:wudy14@mails.jlu.edu.cn;

彭枫明(通信作者),男,教授,博士,博士生导师, E-mail:pengjm@jlu.edu.cn

调节性。现有微波加热装置多采用谐振腔模式,而谐振腔主要用于提高电场强度,并不利于装置加热均匀性的提高^[14],且受腔体的尺寸限制调整电场分布会比较困难。针对此种情况,自制了专用微波加热装置,并对其加热均匀性展开研究,探讨微波加热法制样的可行性,以期为制取多孔介质中均匀分布的水合物样品提供方法和思路上的借鉴。

1 微波加热法制样可行性分析

微波加热是通过介质在电磁场中产生介质损耗而引起发热,由电磁场理论可知,在单位体积内,损耗的微波功率计算式为:

$$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' E^2 \tan \delta \quad (1)$$

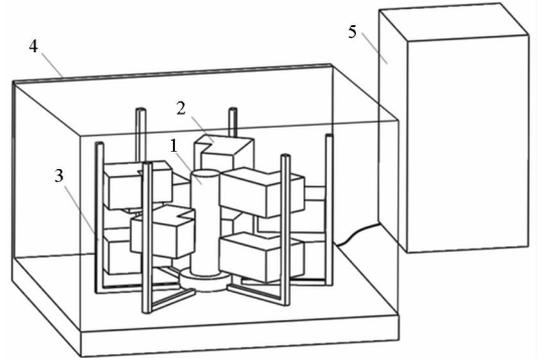
式中: f 为微波频率; ε_0 为真空介电常数; ε' 为材料介电常数实部; $\tan \delta$ 为介质损耗角正切,与材料介电常数虚部 ε'' 正相关,可用来表征介质吸波能力强弱; E 为电场强度。由于冰的 ε'' 很小,在 2.45 GHz 条件下取值在 0.008 ~ 0.03 之间^[15],吸收微波能力很弱,若骨架选用具有良好吸波性能的材料,则可实现对骨架颗粒的选择性加热,实现冰颗粒与骨架颗粒的分离。

基于此原理,设计如下水合物制备的基本流程:将水与骨架颗粒混合后冷冻,冷冻后的样品置于微波加热环境中,利用微波加热选择性、快速性、整体性^[16]特点,使升温较快的骨架颗粒对冰外围进行加热,实现冰与骨架颗粒脱离;然后快速排水,采用常规甲烷水合物合成工艺,在一定围压及温度条件下向样品中注入甲烷气体,气体会经由排水后的通路及骨架颗粒间隙与冰颗粒充分反应制得水合物,最后注入水模拟原位多孔介质水合物赋存环境。由于微波的穿透性极好,其加热均匀性明显优于基于热传导的水浴加热以及红外线加热^[17],可实现对样品的整体加热,而排水后形成的通路可保证气体与样品各部分冰颗粒充分反应,提高了合成效率。由上述分析可知,该方法不仅可以解决多孔介质水合物合成分布不均的问题,同时还可以提高水合物的合成效率。可见在装置加热均匀性得以保证的情况下,微波加热法制制备均匀多孔介质水合物样品在原理上具备充分可行性。

2 专用微波加热装置设计

由式(1)可知,介质损耗发热功率 P 与电场

强度 E 的平方正相关,可见加热装置电场强度分布情况会对装置加热均匀性产生重要影响。Dominguez 等^[18]通过多馈能系统提高了电磁场均匀性,并认为馈能口的位置与馈能系统本身决定了电磁场均匀性;高辉等^[19]认为微波采用侧向馈入方式其场强分布会比较均匀;Geedipalli 等^[20]认为加入转盘可使加热均匀性提高 40% 左右;孙斌等^[21]认为馈口间距对电场分布均匀性影响较大。自行设计的专用微波加热装置如图 1 所示,采用了多馈能系统、圆周侧向均布、旋转样品台、可调节间距等设计来提高样品受热均匀性,并加入防护系统作为端负载吸收剩余的微波能,防止微波泄漏对人体造成伤害。



1—样品管 2—波导 3—调节机构
4—防护系统 5—供电及控制系统

图 1 多馈源可调式微波加热装置

Fig. 1 Adjustable multi-feeding microwave heating apparatus

3 微波加热均匀性研究

3.1 微波场数值模拟

通过 HFSS 软件对微波场进行数值模拟,端口激励边界条件为:馈能口长 863.6 mm,宽 431.8 mm,频率为 5.45 GHz,功率 1500 kW。样品模型长 280 mm,直径 75 mm。样品与馈能口间距分别为 50 mm,110 mm 和 170 mm,电场空间分布如图 2 所示。由电场分布云图可知,样品中心位置处的电场强度相对较大,且随着样品与馈能口距离增加,场强分布趋于整体均匀。图 2(a)、图 2(b)电场分布表明样品的上层分布有较多场强值过高区域,不能满足加热均匀性要求;图 2(c)场强分布较为均匀,初步认为可满足试验要求。

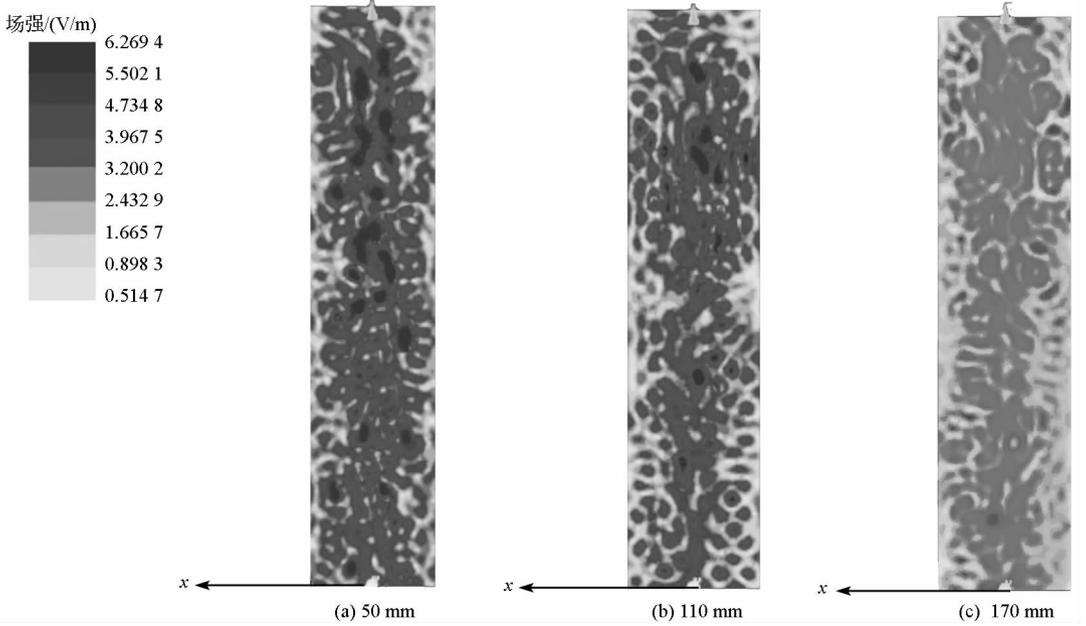


图 2 馈能口距样品不同位置时电场分布云图

Fig. 2 Electric field nephogram of specimens under different distance away from waveguides

3.2 微波加热试验

骨架材料选用粒径 3 mm ~ 5 mm 的石灰石颗粒;样品管为尼龙分层样品管,内径 75 mm,总长 210 mm,底层厚度 10 mm,其余每层厚度 20 mm;按馈能口(波导口)与样品轴线距离将试验分五组,分别为 50 mm 试验组、80 mm 试验组、110 mm 试验组、140 mm 试验组以及 170 mm 试验组,每组试验中样品都处于中心位置,9 个波导口与样品间距保持一致。将骨架颗粒装入分层样品管,待颗粒压实后放到旋转样品台上。加热前初始室温 17 °C,加热 30 s 后快速取出,放到热成像仪下进行观测。

3.3 试验结果分析

加热后温度分布呈现中心高边缘低趋势,与数值模拟电场的分布情况相一致。去掉样品管顶部两层和底部两层,记录各试验组剩余七层各截面的最高温度 T_{\max} 、最低温度 T_{\min} 以及平均温度 T_{ave} ,层位由上至下记为层 1 ~ 层 7,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,微波装置加热均匀性受间距变化影响显著。图 3(a)加热均匀性最差,最高温度与最低温度差值可达 50 °C 以上,温差区间过大可能是由于距离很近的情况下,馈源输出的能量密度过于集中而导致样品存在温度过高的受热区域。图 3(b)至图 3(e)所示的加热区间相对于图 3(a)较为集中,样品的最高温度曲线、最低温度曲线以及平均温度曲线都趋于平缓,各层最高温

度与最低温度差值减小。

通过径向温度变化率和轴向温度变化率变化情况进一步揭示加热均匀性规律。径向温度变化率 ε_1 ,即径向单位长度温度变化量,可由式(2) ~ (4)求得:

$$r_j = T_{\max j} - T_{\min j} \quad (2)$$

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{r_j}{N} \quad (3)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{U}{D} \quad (4)$$

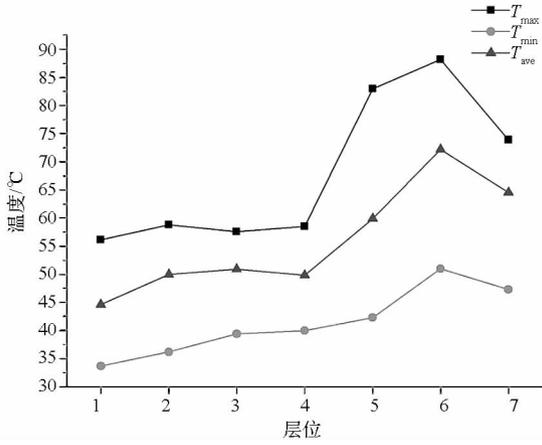
式中: $T_{\max j}$ 、 $T_{\min j}$ 分别为第 j 层的最高温度和最低温度($j = 1, 2, \dots, 7$); r_j 为样品第 j 层径向最高温度和最低温度极差; N 为层数; D 为样品内径。轴向温度变化率 ε_2 值可由平均值计算求得:

$$R = T'_{\text{ave}} - T_{\text{ave}} \quad (5)$$

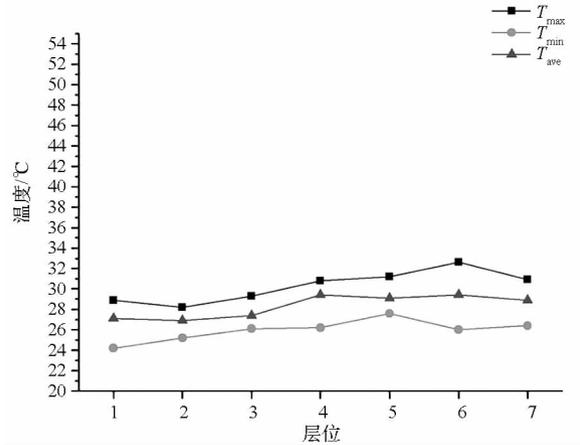
$$\varepsilon_2 = \frac{R}{L} \quad (6)$$

式中: T'_{ave} 和 T_{ave} 分别为各试验组层 1 至层 7 中平均温度最大值和最小值; R 为样品轴向平均温度极差; L 为样品长度。根据上述计算结果,绘制各试验组样品径向温度变化率曲线和轴向温度变化率曲线,如图 4 所示。

图 4(a)中除 110 mm 试验组外,样品径向温度变化率随馈能口与样品间距增加呈现递减趋势,说明装置径向加热均匀性随间距增加而提高;由图 4(b)可知,样品轴向温度变化率随馈能口与样品间距增加而单调递减,说明该装置轴向加热均匀性也随间距的增加而提高。这一现象的产生



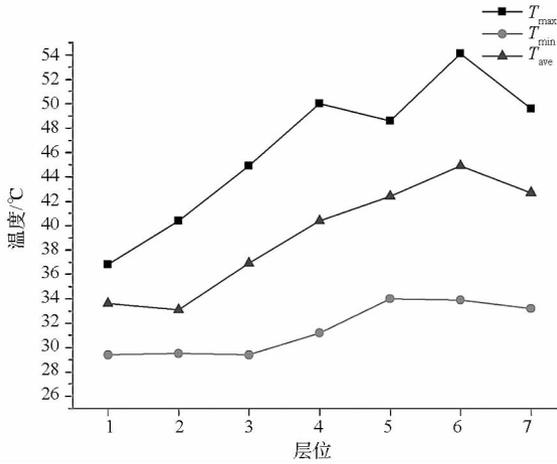
(a) 50 mm



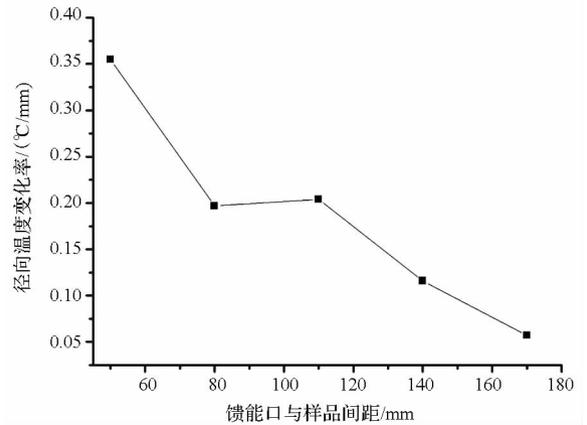
(e) 170 mm

图 3 样品各层温度随间距变化

Fig. 3 Curves of temperature distribution varying with distance in specimens

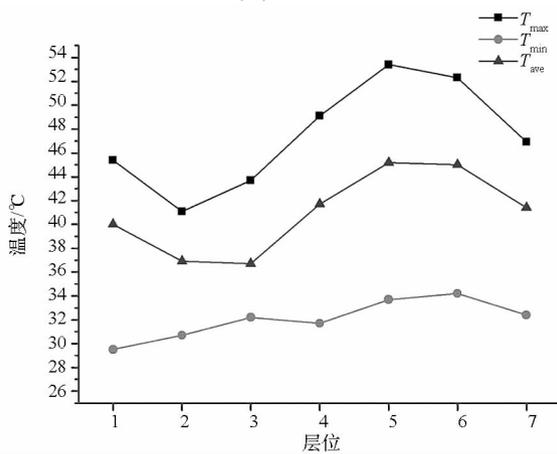


(b) 80 mm

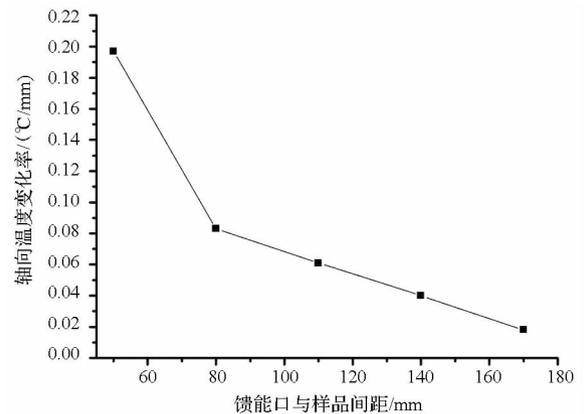


(a) 径向温度变化率

(a) Radial temperature gradient

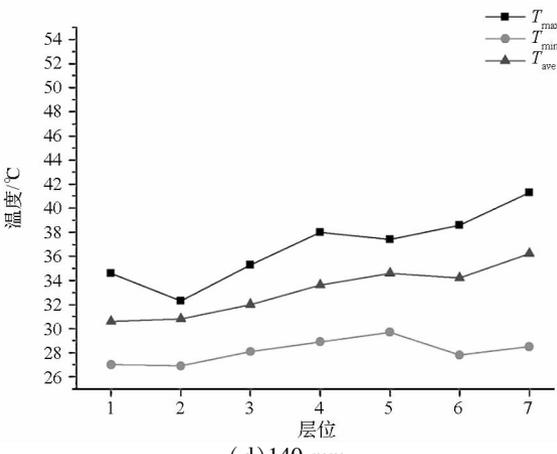


(c) 110 mm



(b) 轴向温度变化率

(b) Axial temperature gradient



(d) 140 mm

图 4 温度变化率曲线

Fig. 4 Curves of temperature gradient

可能是由于距离的增加导致微波加热区增大,同时空气介质对微波能吸收增加,降低了发射微波能密度,导致了能量发散,因而样品的受热均匀性提高。而图 4(a) 中 110 mm 处的反差可能是由于

该点驻波正向叠加引起场强增大所致。170 mm 横向及纵向温度变化率很小,认为可满足试验要求。

3.4 加热效果测试

将表面涂有憎水剂的骨架颗粒装入样品管中,压实平整后缓慢注入水,冷冻48 h。加热距离调整为加热均匀性最好的170 mm 间距状态,加热时间分别设定为30 s,40 s,50 s和60 s,加热后温度变化率如图5所示。加热后温度变化率波动幅度很小,可见在较低的温度区间内加热时间对加热均匀性影响很小,表明装置的加热均匀性较好且受加热时间影响较小,可满足冰颗粒加热的温控要求。

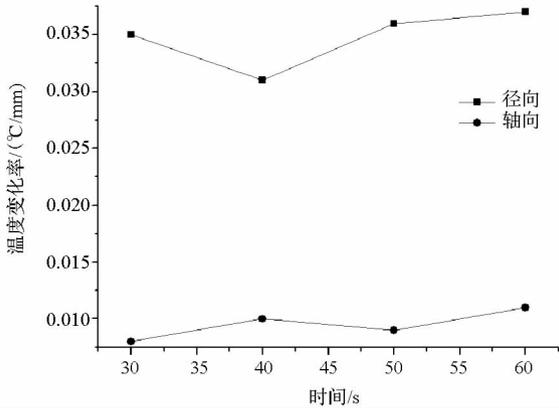


图5 不同加热时间温度变化率曲线
Fig. 5 Curve of temperature gradient with different heating time

加热后样品中冰颗粒与骨架颗粒已成功实现分离,高倍显微镜下两者间可见明显间隙,如图6所示。样品颗粒空隙中均含有大小不等的冰颗粒,几乎不存在冰完全融化或仍与骨架材料固结在一起的区域,试验重复性较好。结果表明自制的微波加热装置加热均匀性较好,可满足试验要求,证实了上述模拟及试验结果的可靠性。

4 结论

1) 通过数值模拟与试验相结合的手段,对微波加热装置性能进行研究,结果表明:多馈源微波加热装置加热均匀性随馈能口与被加热体间距增加而提高,随着馈能口与样品间距离由50 mm 变到170 mm,径向温度变化率由0.355 °C/mm 降低到0.057 °C/mm,轴向温度变化率由0.197 °C/mm 降低到0.018 °C/mm,装置加热均匀性提高了6~10倍,说明通过馈源位置的调控以改善加热均匀性的方法可行。数值模拟结果与加热试验所得的规律取得了较好的一致性。

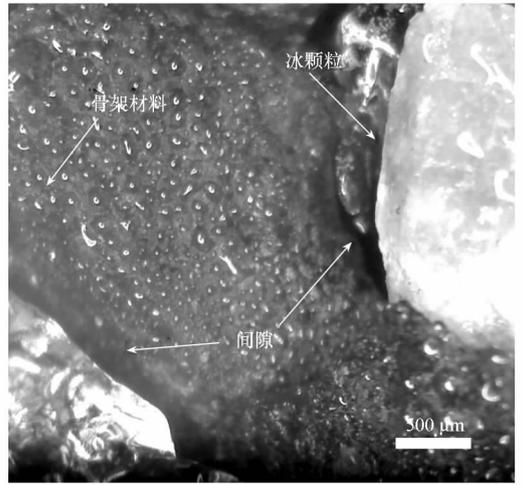


图6 高倍显微镜下分离的冰与骨架颗粒

Fig. 6 Separate ice and skeletal grains under high-power microscope

2) 自行设计的分层可调式多馈源波导加热系统取得了良好的加热均匀效果,加热后冰颗粒分布情况可满足制备多孔介质中均匀分布水合物样品的要求,说明微波加热辅助多孔介质水合物样品制备的方法可行,为后续水合物合成提供了重要支撑。同时该装置对于其他对加热有特殊要求的微波加热装置设计具有参考意义。

参考文献 (References)

- [1] 宁伏龙,吴能友,李实,等. 基于常规测井方法估算原位水合物储集层力学参数[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(4): 507-512.
NING Fulong, WU Nengyou, LI Shi, et al. Estimation of in-situ mechanical properties of gas hydrate-bearing sediments by well logging [J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(4): 507-512. (in Chinese)
- [2] 魏厚振,韦昌富,颜荣涛,等. 海底扩散体系含天然气水合物沉积物制样方法与装置[J]. 岩土力学, 2011, 32(10): 2972-2976.
WEI Houzhen, WEI Changfu, YAN Rongtao, et al. A method and apparatus for formation sample of gas hydrates bearing sediments in marine diffusion system [J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(10): 2972-2976. (in Chinese)
- [3] Huang D Z, Fan S S. Measuring and modeling thermal conductivity of gas hydrate-bearing sand [J]. Journal of Geophysical Research, 2010, 110(B1): B01311.
- [4] 李小森,冯景春,李刚,等. 电阻率在天然气水合物三维生成及开采过程中的变化特性模拟实验[J]. 天然气工业, 2013, 33(7): 18-23.
LI Xiaosen, FENG Jingchun, LI Gang, et al. An experimental study of resistivity variation in the 3D simulation of methane hydrate generation and production [J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(7): 18-23. (in Chinese)
- [5] 王艳蕾,刘爱贤,郭绪强,等. 甲烷+氨水体水合物生成条件实验测定及计算[J]. 化工学报, 2008, 59(2): 276-280.
WANG Yanlei, LIU Aixian, GUO Xuqiang, et al.

- Experimental determination and calculation of methane hydrate formation in presence of ammonia [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59 (2): 276 - 280. (in Chinese)
- [6] Laura A S, Kirby S H, Durham W B, et al. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid state deformation including possible superheating of water ice [J]. *Science*, 1996, 273(5283): 1843 - 1848.
- [7] 李明川, 樊栓狮. 多孔介质中冰成天然气水合物形成实验研究 [J]. *海洋石油*, 2007, 27(1): 11 - 13.
LI Mingchuan, FAN Shuanshi. Experimental research on formation of natural gas hydrates from ice in porous medium [J]. *Offshore Oil*, 2007, 27(1): 11 - 13. (in Chinese)
- [8] Staykova D K, Kuhs W F, Salamatin A N, et al. Formation of porous gas hydrates from ice powders: diffraction experiments and multistage model [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(37): 10299 - 10311.
- [9] Kneafsey T J. Examination of hydrate formation methods: trying to create representative samples [EB/OL]. California: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2010 [2012 - 08 - 06] <http://escholarship.org/uc/item/7v23q5mw>.
- [10] Ecker C. Seismic characterization of methane hydrate structures [D]. Stanford: Stanford University, 1998.
- [11] Choi J H, Dai S, Cha J H. Laboratory formation of noncementing hydrates in sandy sediments [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2004, 15(4): 1648 - 1656.
- [12] 王瑞芳, 李占勇. 基于加热均匀性的微波干燥研究进展 [J]. *化工进展*, 2009, 289(10): 1707 - 1711.
WANG Ruifang, LI Zhanyong. Microwave drying based on heating uniformity [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 289(10): 1707 - 1711. (in Chinese)
- [13] Araszkiwicz M, Koziol A, Lupinska A, et al. Microwave drying of various shape particles suspended in an air stream [J]. *Transport in Porous Media*, 2007, 66(1): 173 - 186.
- [14] 沈致远. 微波加热原理与和应用 [J]. *今日科技*, 1975(12): 6 - 14.
SHEN Zhiyuan. Principle of microwave heating and its application [J]. *Today Science & Technology*, 1975(12): 6 - 14. (in Chinese)
- [15] 宋建平, 李光华. 2.45 GHz 不同条件对冰复介电常数对测量影响的实验研究 [J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2009, 46(1): 183 - 186.
SONG Jianping, LI Guanghua. Influence study on the measurement of complex dielectric constant of ice under different conditions at 2.45 GHz [J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2009, 46(1): 183 - 186. (in Chinese)
- [16] 牟群英, 李贤军. 微波加热技术的应用与研究进展 [J]. *物理*, 2004, 33(6): 438 - 442.
MOU Qunying, LI Xianjun. Applications of microwave heating technology [J]. *Physics*, 2004, 33(6): 438 - 442. (in Chinese)
- [17] 袁海军, 张钧, 黄广连. 微波加热与远红外加热均匀性实验研究 [J]. *国防科技大学学报*, 1998, 20(3): 109 - 112.
YUAN Haijun, ZHANG Jun, HUANG Guanglian. Experimental study on heating uniformity of microwave and far infrared radiation [J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 1998, 20(3): 109 - 112. (in Chinese)
- [18] Dominguez T E, Plaza G P, Diaz M A, et al. Optimisation of electric field uniformity in microwave heating systems by means of multi-feeding and genetic algorithms [J]. *International Journal of Materials & Product Technology*, 2007, 29(1): 149 - 162.
- [19] 商辉, 杜青林, 张海超, 等. 微波馈入位置对固体催化剂加热效果的影响 [J]. *真空电子技术*, 2013(5): 49 - 52.
SHANG Hui, DU Qinglin, ZHANG Haichao, et al. The effects of microwave feed-in positions on its heating performance of solid catalysts [J]. *Vacuum Electronics*, 2013(5): 49 - 52. (in Chinese)
- [20] Geedipalli S S R, Rakesh V, Datta A K, et al. Modeling the heating uniformity contributed by a rotating turntable in microwave ovens [J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 82(3): 359 - 368.
- [21] 孙斌, 廖斌. 多馈源微波加热腔体的研究 [J]. *信息技术*, 2013(3): 127 - 129.
SUN Bin, LIAO Bin. Study on multi-feed microwave heating chamber [J]. *Information Technology*, 2013(3): 127 - 129. (in Chinese)