

HCFC-141b 水合物在管道中形成及堵塞实验研究

王武昌^{1,2,3}, 樊栓狮⁴, 梁德青^{1,2} 关进安^{1,2,3}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 510640, 广州; 2. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 510640, 广州;
3. 中国科学院研究生院, 100039, 北京; 4. 华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 510640, 广州)

摘要: 为了研究水合物浆在管道中的安全流动,在低温室中搭建了内径为 42 mm、长为 30 m 的不锈钢实验环道,借助于实验环道进行了一氟二氯乙烷(HCFC-141b)水合物在管道中的形成以及堵塞实验.在水过量的条件下,管道中的水合物形态有浆状水合物和泥状水合物两种,在二者的过渡区,水合物的体积分数为 30%~40%.管道中水合物的颗粒粒径在 154~450 μm 之间,而且随着水合物含量的增加,平均粒径逐渐增大.当水合物体积分数达到 70%时,管道被完全堵塞.当管道中出现泥状水合物后,随着水合物含量的增加,水合物在管道中的聚集加剧,会很快造成整个管道堵塞,因此在运行过程中应避免泥状水合物的出现.

关键词: 一氟二氯乙烷;水合物浆;堵塞

中图分类号: TQ021 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)05-0602-05

Experimental Investigation on Formation and Blockage of HCFC-141b Hydrates in Pipeline

WANG Wuchang^{1,2,3}, FAN Shuanshi⁴, LIANG Deqing^{1,2}, GUAN Jinan^{1,2,3}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 4. Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, MOE, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Experiments on formation and blockage of $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-141b) hydrate in pipelines were conducted in a newly built flow loop with a diameter of 42 mm and length of 30 m. The results show that there are two kinds of hydrate structures in the pipeline, slurrylike hydrates and slushlike hydrates, with superfluous water in the pipeline and the transition from slurrylike hydrates to slushlike hydrates occurred when the hydrate volume fraction is from 30% to 40%. Diameters of the hydrate particles in the pipeline are mainly from 154 μm to 450 μm and the average diameter of the hydrate particles increases with the increase of the hydrate volume fraction. Moreover, the pipeline is completely blocked with the hydrate when the hydrate volume fraction in the pipeline reaches 70%. In addition, the hydrates aggregate quickly with the increase of the hydrate volume fraction when slushlike hydrates occur, which can result in blockage in the whole pipeline.

Keywords: HCFC-141b; hydrate slurry; blockage

自从 20 世纪 30 年代在前苏联的天然气管道中首次发现天然气水合物以来^[1],天然气水合物已经

给石油工业带来了巨大的影响^[2].针对水合物的管理策略也在不断改进,目前基于水合物在管道中安

全流动的风险管理策略正逐渐得到重视和应用^[1,3-4]. 作为风险管理的基础,如何保证水合物在管道中安全流动已经成为了全世界水合物研究的一个焦点^[5],国外针对天然气水合物在管道中的形态和浆体的流动进行了一些研究,得到了天然气水合物形态和堵塞及解堵特性等一些结论^[6-7],但是目前仍然缺乏对水合物在管道中生成以及管道堵塞过程的全面研究. 一个主要的问题就是天然气水合物的形成条件比较高,而且由于油气水的共同存在使得生成水合物的流体比较复杂^[8-9].

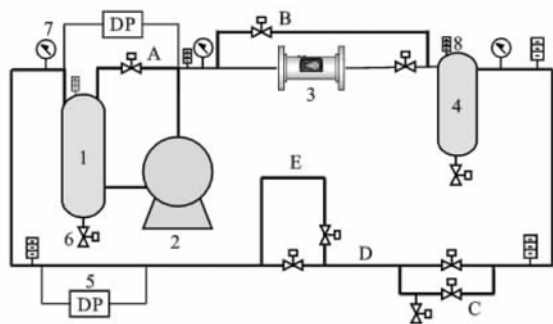
制冷剂一氟二氯乙烷(HCFC-141b)与水不互溶,密度比水大,可以在常压下与水形成Ⅱ型水合物,是理想的油替代物. 另一方面,利用 HCFC-141b 水合物浆作为相变材料的制冷系统目前也越来越得到重视^[10],但是针对这种系统水合物浆的流动,目前尚缺乏管道中水合物形态和堵塞过程的研究^[11].

因此,本文选择 HCFC-141b 作为介质来研究水合物浆在管道中的生成直至堵塞的过程,为采用水合物浆的制冷系统的安全运行,以及进一步研究天然气水合物浆在管道中的堵塞过程提供参考.

1 实验研究

1.1 实验装置和材料

实验装置主要包括一套低压环道系统,如图 1 所示. 环道系统主要由磁力泵、管道、传感器及数据采集系统组成. 其中,管道包括水平部分、局部低凹段以及立管 3 种管道形态,而且包含一段透明管,用于观察. 管道为不锈钢管,内径 42 mm、长 30 m. 系统可以模拟水平管道、地形低凹管段以及立管内的正常流动,停输以及停输后再启动等不同工况下的水合物流动情况.



1:原料罐;2:磁力泵;3:螺旋流量计;4:缓冲罐;5:差压传感器;
6:放空阀;7:压力传感器;8:温度传感器;A:环路旁通;
B:流量计旁通;C:低凹段;D:观察段;E:立管段

图1 环道系统流程示意图

整个环道系统放置于低温室中,低温室的控温范围为 $(-40 \pm 0.5)^\circ\text{C} \sim (80 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,可以模拟现场的低温环境. 实验中选用的试剂为工业级 HCFC-141b(浙江三帆),纯度(质量分数)为 99.5%. 实验用水为自来水.

1.2 实验过程

HCFC-141b 与水形成水合物的质量比为 1 : 2.617,实验开始时在原料罐中加入 170.4 kg 自来水和 44.8 kg HCFC-141b. 然后,启动低温室开始对系统进行降温,当低温室温度降低到设定的 1.5°C 时,启动泵,磁力泵通过变频器调节输入功率进而调节流量,每一个频率对应一个输入功率. 此次实验以 18 Hz 的恒定频率运行,在没有水合物生成时对应的流量为 $5.1 \text{ m}^3/\text{h}$. 实验时先对介质进行降温,再进行取样、观察透明段以及通过各种传感器信号来检测管道中的水合物生成,直至堵塞的全过程. 为了防止 HCFC-141b 挥发,在整个实验过程中环道系统处于密封状态,原料罐中的压力维持常压.

2 实验结果与分析

2.1 管道中水合物形成过程形态分析

实验开始时,管道中 HCFC-141b 与水不互溶,HCFC-141b 的密度比水大,位于管道底部. 管道中流动的搅拌作用加强了制冷剂与水的接触,大大减少了水合物生成的诱导时间. 通过管道系统的透明段观察和取样观察发现,当温度降到 HCFC-141b 水合物在常压下的生成温度 8.4°C 以下 0.5 h 后,管道中开始有小的水合物颗粒出现,颗粒类似于雪花,比较均匀地分散在液相中,水合物颗粒与液相以相同的速度流动,形成浆状水合物^[7]. 随后,水合物颗粒的数量不断增加,但是颗粒之间并没有聚集.

随着水合物颗粒的不断增加,当水合物体积分数达到 30%~40% 时,水合物形态由浆状逐渐转变为泥状^[7],此时水合物看上去像湿雪,在管道中形成水合物块,几乎占据整个管道横截面. 伴随着更多的水合物生成,管道中水和水合物组成的混合物最终失去液体性质,形成像牙膏一样的柱塞状固体,在泵推动下向前移动. 由于本实验中水是过量的,实验中并没有出现文献^[7]中提到的粉状水合物. 随着管道中流动阻力的不断增大,而实验采用的离心泵在恒定的输入功率下运行,水合物的流动速度越来越小,最终停止流动,整个管道被完全堵塞,此时的水合物体积分数大约为 70%.

图 2 给出了通过低凹段放空阀取样观察到的不

同时刻的水合物形态,图中的时间是从管道中开始形成水合物,即从温度突然升高时开始计时的.从图中可以看出,8.5 h后管道中的水合物完全由浆状转变为泥状.

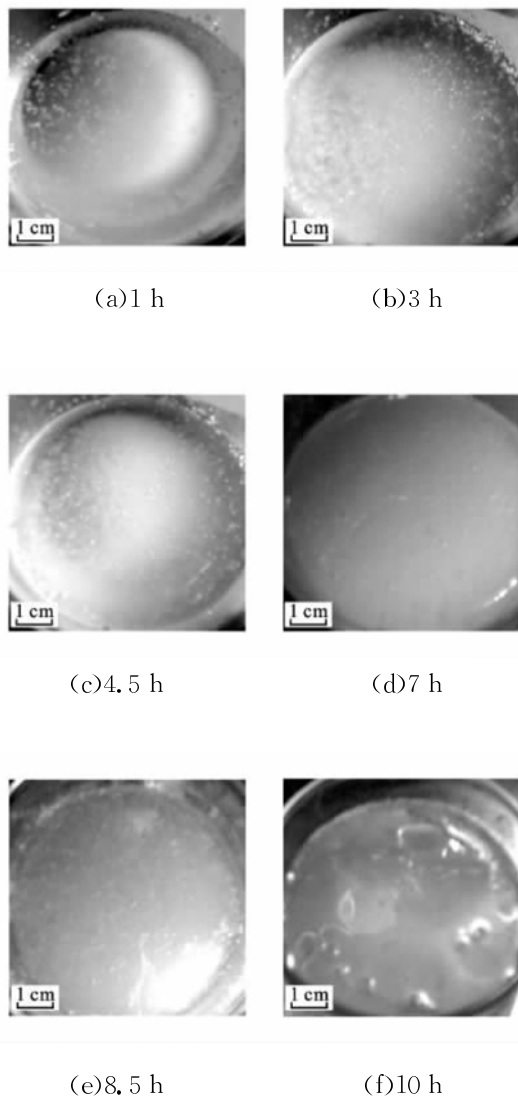


图2 水合物在管道中形成过程的形态

实验过程中对取到的水合物样品采用过滤的方法进行粒径分析,发现管道中的水合物粒径主要在 $154\sim 450\ \mu\text{m}$ 之间,而且随着水合物体积分数的增大,水合物颗粒的平均粒径也随之增大.

2.2 管道中水合物形成及堵塞过程参数变化

管道中生成水合物时,生成过程的放热效应使得环道系统沿线的温度上升,图3~图6中的横坐标时间的0点对应的就是温度开始上升点.环道沿线基本上没有温降,一起上升到 $8.3\ ^\circ\text{C}$ 左右,全线在 $8.3\ ^\circ\text{C}$ 左右持续了1.7 h后管道上两个测温点的温度开始下降,而缓冲罐中温度仍然维持在 $8.3\ ^\circ\text{C}$ 左右,如图3所示.这是由于HCFC-141b的密度比水

大,在原料罐和缓冲罐中都沉淀在下部,而运行的流量不足以将全部的HCFC-141b带入管道中,即此时水合物只在缓冲罐和原料罐中生成,水合物生成时的放热效应使得缓冲罐的温度维持在 $8.3\ ^\circ\text{C}$ 左右,而管道没有水合物生成,受到环境低温的影响,沿管线温度不断下降.

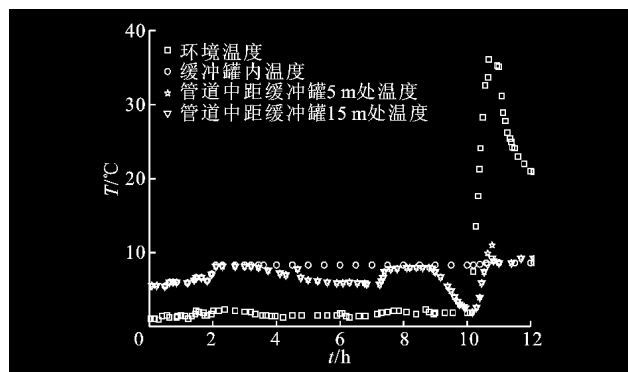


图3 水合物形成过程管道系统温度随运行时间的变化

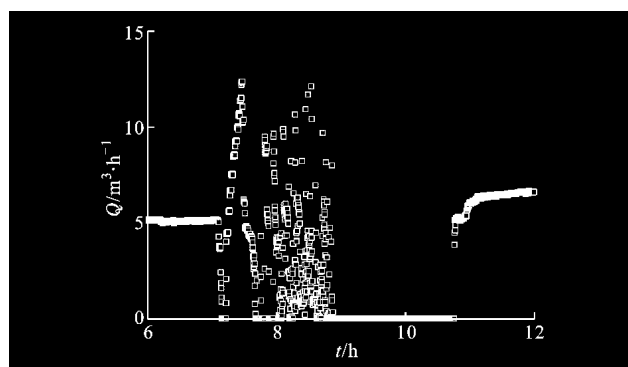


图4 水合物形成过程管道系统恒定功率下流量随运行时间的变化

由于生成的水合物量比较少,7 h之前流量及压力参数并没有明显变化.为了使系统中的HCFC-141b全部转化为水合物,在7 h时提高泵的输入功率,即提高流量加强HCFC-141b和水的混合.流量增大后,管道中流体的流速增加,沿线的温度趋于一致,如图3中7~9 h.管道沿线的压力和管道中的压降也随着流量的增加而增大,如图4~图6所示,但是搅拌后,泵输入频率恢复到18 Hz,管道中的流量和压力、差压等参数并不能再恢复到搅拌前的恒定值,流量在 $0\sim 5.1\ \text{m}^3/\text{h}$ 之间剧烈波动,压力和差压参数也随之剧烈波动.从图4中可以看到,在9 h左右时,管道中流量减小为0,管道中流体停止流动,沿线的温度在环境低温的影响下逐渐降低.搅拌后管道中出现的流量、压力以及压降等参数的剧烈波动是由于搅拌作用下,管道中在短时间内生成了大

量的水合物,进而形成泥状水合物,出现了大量的水合物块,使得流动不再连续,因此造成上述参数的剧烈波动,而且很快堵塞了管道.对管道中停止流动时的水合物样品进行分析,得知此时的水合物体积分数约为70%.

为了使管道中的流体恢复流动,增加泵的输入功率,变频频率由停止流动时的18 Hz增加到40 Hz,此后泵出口的压力迅速增加,如图5所示,维持在73 kPa,远大于18 Hz流动时的泵出口压力35 kPa.经过近40 min的高功率运行,管道中流体并没有恢复流动,而沿线的压力则一直持续增大,缓冲罐出口压力也由18 Hz流动时的28 kPa增加到55 kPa.由于此次实验用的是离心泵,受其扬程的限制,泵出口压力并不会无限制增大.在泵出口恒定压力的作用下,压力几乎是通过固体的水合物向下游传播,使得沿线的压力慢慢增大.

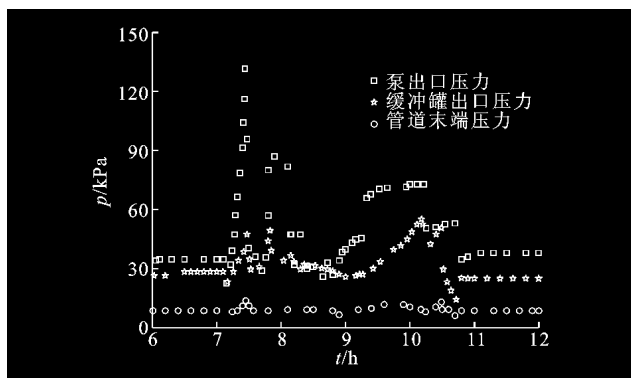


图5 水合物形成过程管道系统沿线压力随运行时间的变化

与此同时,整个管道的总压降和单位长度的压降也分别增大到18 Hz流动时压降的7.1倍和7.8倍,如图6所示.在Turner等^[12]进行的THF水合物在原油中流动的特性实验中,也出现过管道中水合物转变为泥状水合物并很快堵塞管道造成全线压降急剧增加的现象,作者也认为水合物颗粒的聚集是水合物浆压降梯度突然增加的原因.

在整个管道被堵塞的情况下,单靠增大泵的输入功率已经无法恢复管道的正常运行,因而出于安全考虑,在10 h时开始升高低温室的温度.此后大约40 min时,管道中的水合物逐渐分解,恢复流动,此时管道中为水、HCFC-141b以及水合物组成的混合物,沿线的压力和压降等参数也逐渐恢复到正常状况.

2.3 水合物堵塞管道机理分析

为了分析流速对水合物浆流动过程形态变化的

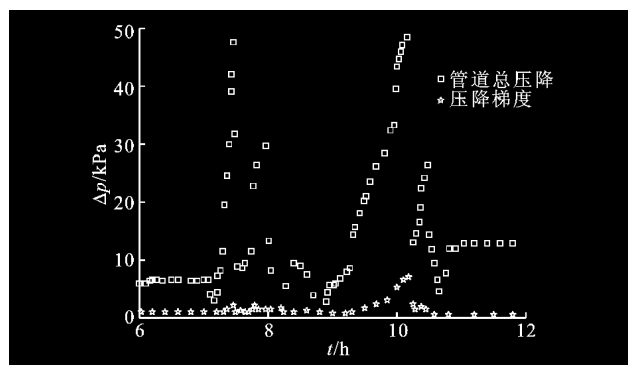


图6 水合物形成过程管道中压降随运行时间的变化

影响,在不同流速、不同水合物体积分数下进行了水合物浆流动的试验,得到了管道中压降梯度与水合物体积分数以及流速的关系如图7所示.从图7中可以看出,两者的关系可以分为3段:当体积分数小于30%时,水合物浆的压降梯度随着体积分数的增加而增大;当体积分数在30%~40%之间时,水合物浆的压降随着体积分数的增加而减小;当体积分数大于40%后,水合物浆的压降随着体积分数的增加再次增大.根据实验过程中的观察以及分析,水合物体积分数为30%~40%时浆状水合物向泥状水合物转变,当体积分数大于40%时水合物颗粒大量聚集,使得浆体的流动性能变差,压降随着水合物量的增加急剧增大,管道很快被堵塞.

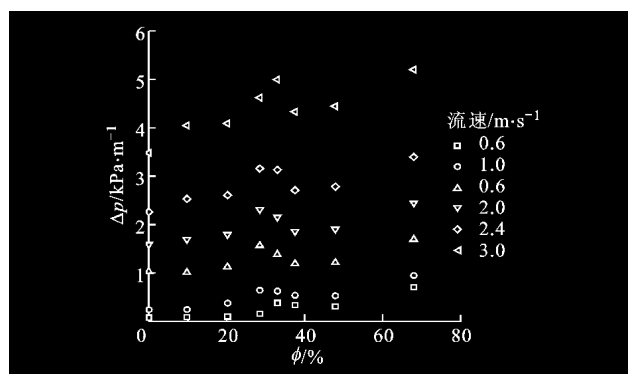


图7 不同流速下压降随水合物体积分数的变化

因此,在实际运行的管道中要控制管道中水合物的含量,确保管道中的浆体不向泥状水合物转变.为此,我们可以以管道中水合物形态由浆状向泥状转变的体积分数作为一个判断标准,定义一个流动安全区:对于HCFC-141b水合物,当管道中的水合物体积分数小于30%时,认为管道是安全的;相反,当管道中的水合物体积分数大于40%,认为管道处于危险状态,在实际运行中应避免出现.当体积分数

在过渡区间时,管道中的流动会很不稳定,很容易进入危险区,在运行中也是应该避免出现的。

3 结 论

本文进行了 HCFC-141b 水合物在管道中的形成以及堵塞实验,得到了以下结论:

(1)管道中流体的流动会加速水合物的生成.管道中逐渐形成浆状水合物及泥状水合物,在二者的过渡区,水合物的体积分数为 30%~40%;形成泥状水合物后,水合物体积分数迅速增加,很快堵塞管道. HCFC-141b 水合物在本实验管道中完全堵塞时的体积分数为 70%。

(2)管道中水合物的颗粒粒径在 154~450 μm 之间,随着水合物含量的增加,平均粒径逐渐增大。

(3)在水合物转变为泥状水合物之前,恒定的泵输入功率下,管道中的流量、压降等参数基本都不变化.当管道中出现泥状水合物后,水合物在管道中的聚集加剧,会很快造成整个管道堵塞,因此建议以管道中水合物形态由浆状向泥状转变时的体积分数作为一个判断标准,定义一个流动安全区:对于 HCFC-141b 水合物,当管道中的水合物体积分数小于 30%时,认为管道是安全的。

参考文献:

- [1] DENDY S E. A changing hydrate paradigm—from apprehension to avoidance to risk management[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2005, 228: 67-74.
- [2] SINQUIN A, PALERMO T, PEYSSON Y. Rheological and flow properties of gas hydrate suspensions [J]. *Oil & Gas J*, 2004, 59(1): 41-57.
- [3] KINI R A, MATTHEWS P N, SUBRAMANIAN S, et al. Change the focus of hydrate plug prevention in the oil industry [C]// *The fifth international conference on gas hydrates*. Trondheim, Norway: Tapir Academic Press, 2005: 1208-1215.
- [4] DENDY S E. Seven industrial hydrate flow assurance lessons from 1993-2003 [C]// *The fifth international conference on gas hydrates*. Trondheim, Norway: Tapir Academic Press, 2005: 1420-1431.
- [5] MARITA W, ARE L, NITA O, et al. Cold flow black oil slurry transport of the suspended hydrate and wax solids [C]// *The fifth international conference on gas hydrates*. Trondheim, Norway: Tapir Academic Press, 2005: 1101-1106.
- [6] KLEEHAMMER D M. Rheology of hydrate slurries: transferability between a laboratory viscometer and a pilot scale flow loop [D]. Golden, Colorado, USA: Colorado School of Mines, 2005.
- [7] LUND A. Comments to some preliminary results from the exx on hydrate flow loop [J]. *Annals New York Academy of Sciences*, 1994, 715: 447-449.
- [8] ANNIE F D, FREDERIC G, HERRI J M. Rheology of methane hydrate slurries during their crystallization in a water in dodecane emulsion under flowing [J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61: 505-515.
- [9] TAYLOR C J. Micromechanical adhesion force measurements between tetrahydrofuran hydrate particles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 306(2): 255-261.
- [10] LI Jinping, GUO Kaihua, LIANG Deqing, et al. Experiments on fast nucleation and growth of HCFC-141b gas hydrate in static water columns [J]. *Int J Refrigeration*, 2004, 27: 932-939.
- [11] KITANOVSKI A, POREDOS A. Concentration distribution and viscosity of ice-slurry in heterogeneous flow [J]. *Int J Refrigeration*, 2002, 25: 827-835.
- [12] TURNER D J, KLEEHAMMER D M, MILLER K T, et al. Formation of the hydrate obstructions in pipelines hydrate particle development and slurry flow [C]// *The fifth international conference on gas hydrates*. Trondheim, Norway: Tapir Academic Press, 2005: 1116-1125.

(编辑 荆树蓉)