

激光测量技术在水合物阻聚剂性能评价中的应用

闫柯乐^{1,2*}, 孙长宇³, 邹兵^{1,2}, 姜素霞^{1,2}, 张红星¹, 吴京峰¹

(1. 中石化青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266071; 2. 化学品安全控制国家重点实验室, 山东 青岛 266071; 3. 中国石油大学(北京), 北京 102249)

摘要: 由于天然气水合物堵塞造成的流动安全问题日益严重, 水合物阻聚剂作为一种新型防控方法逐渐受到油气生产和运输部门重视。结合高压蓝宝石反应釜, 并将先进的在线激光粒度测定装置引入水合物阻聚剂性能评价领域, 系统考察了2种复配型水合物阻聚剂在油水体系内的阻聚效果, 并研究了含阻聚剂油水体系在水合物形成过程中颗粒粒径分布变化规律。结果表明, 2种水合物阻聚剂在蓝宝石反应釜评价实验中均表现出良好的阻聚性能; 由在线激光粒度测定装置的评价可知, 尽管2种阻聚剂对油水乳化性能相近, 但二者在控制水合物初始形成阶段颗粒间聚集能力方面存在较大差异。最后, 从水合物阻聚剂乳化和阻聚两方面入手, 详细分析了水合物阻聚剂在油水体系内的阻聚机理。

关键词: 激光测量; 管道堵塞; 水合物阻聚剂; 阻聚性能

中图分类号: TE88

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0176-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.09.044

Application of laser measurement on the evaluation of gas hydrate anti-agglomerant

YAN Ke-le^{1,2*}, SUN Chang-yu³, ZOU Bing^{1,2}, JIANG Su-xia^{1,2},
ZHANG Hong-xing¹, WU Jing-feng¹

(1. SINOPEC Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266071, China;
2. State Key Laboratory of Safety and Control for Chemicals, Qingdao 266071, China;
3. China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Gas hydrates play a significant role in the flow assurance of oil and gas pipelines, posing one of the most serious problems relative to the formation and deposition of other solids. Anti-agglomerant as an alternative method to control gas hydrates plugging has drawn much attention for oil/gas production and transportation department. Combined with a high pressure sapphire cell, the anti-agglomerating performance of two kinds of anti-agglomerants is experimentally studied using an online laser particle size measurement device. The experimental results show that two kinds of anti-agglomerants have good anti-agglomerating performance in the high pressure sapphire cell. However, according to the results from laser particle size measurement device, the emulsification performance of two anti-agglomerants is very similar, but the anti-agglomerating ability at the beginning of hydrate particle formation is much different. In addition, the anti-agglomerating mechanism of hydrate anti-agglomerants in oil-gas-water system is also studied.

Key words: laser measurement; hydrate plugging; anti-agglomerant; anti-agglomerating performance

在油气多相混输过程中, 由天然气水合物堵塞造成的流动安全问题日趋严重, 特别对深海管输领域, 水合物堵塞问题尤为突出^[1-7]。传统的注入热力学方法存在着加注量大, 成本费用高以及易造成环境污染等问题。动力学抑制剂不改变水合物生成的热力学条件, 但可有效延缓或抑制水合物的成核和生长速率, 从而在输送过程中不发生堵塞, 然而他受体系过冷度影响较大, 在较高过冷度条件下应用

受限; 水合物阻聚剂同样不改变水合物形成的热力学平衡条件, 且允许水合物形成, 但控制颗粒尺寸, 使其以小颗粒形式均匀分散于油相中, 而不发生聚积, 最终呈浆态稳定输送^[8]。因此, 关于水合物阻聚剂开发、性能评价以及作用机理的系统研究对多相流动安全保障技术的发展具有重要的指导意义。目前用于开发和评价水合物阻聚剂的实验装置大都为宏观可视装置^[9-10], 只能对水合物阻聚剂进行初

收稿日期: 2015-02-13

基金项目: 中国石化安全工程研究院院控课题(Y-178)

作者简介: 闫柯乐(1986-), 男, 博士, 工程师, 主要从事多相流动安全保障及水合物防治技术等方面研究, 通讯联系人, 0532-83786440, yankele214@163.com。

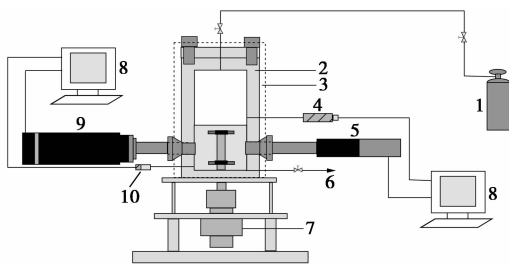
步筛选评价,而对水合物颗粒的具体形成过程及水合物阻聚剂的微观作用机理等方面的研究则应用受限。

1 实验部分

1.1 实验装置和实验步骤

采用本课题组自行设计搭建的高压蓝宝石反应釜对水合物阻聚剂进行初步评价,并分析含阻聚剂体系水合物形成过程中宏观形态变化,其核心部分为安装在高低温试验箱中部的蓝宝石反应釜,内径为 2.54 cm,有效工作体积为 59 cm³。关于该装置的详细介绍和实验步骤见文献[9],此处不再赘述。

带粒子可视测量探头(PVM)与聚焦光束反射测量探头(FBRM)的在线激光粒度测定装置如图1所示。主要由带磁力搅拌的反应釜、温压控制系统、PVM和FBRM探头、数据采集系统组成。高压釜体积为 535 mL,其中釜高 320 mm,内径 51.84 mm。PVM探头包含六束激光束,通过激光束照亮探头前方区域(1680 μm × 1261 μm),从而进行图像拍摄。FBRM探头尖端部位旋转的光学透镜能使激光束转动,当将其伸入实验体系并确认开始测量时,FBRM探头发出的近红外波长通过光导纤维传送到探头的尖端,当探头尖端发出的激光接触并穿过颗粒的表面后会立刻被反射回来,测定弦长等于激光光束的扫描速度与激光光束被反射回来所需的时间的乘积。激光光束的扫描速度可以根据实验需要进行调节(扫描速度为 2 ~ 16 m/s)。探头采用蓝宝石材质的镜头,FBRM测量技术可以统计某一特定的时间间隔内液滴或者颗粒的弦长分布。更多有关该装置的详细介绍可参考文献[11]。



1—气瓶;2—高压反应釜;3—水浴;4—压力传感器;
5—FBRM探头;6—排液口;7—电机;8—数据采集系统;
9—PVM探头;10—温度传感器

图1 PVM/FBRM在线激光粒度测定装置示意图

1.2 实验材料

实验用蒸馏水为本课题组自制,电导率小于 10⁻⁴ S/m;0[#]柴油购于北京市昌平区中石化华昌加

油站;实验用凝析油由中海油渤海石油提供;实验用 ZS-1型和 AS-1型水合物阻聚剂为本课题组自行开发^[12];实验所用天然气气体组成由色谱 HP7890A 分析,其组成如表1所示。

表1 实验用天然气组成

组分	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
摩尔分数/%	1.44	4.12	84.16	1.55	4.98
组分	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	
摩尔分数/%	3.07	0.65	0.02	0.01	

2 实验结果与讨论

2.1 水合物阻聚剂在蓝宝石反应釜中的评价

利用高压蓝宝石反应釜初步评价了 AS-1型和 ZS-1型 2种水合物阻聚剂在不同含水率的油水体系内的阻聚效果,结果分别如表2、表3所示。其中,*C*为水合物阻聚剂的质量分数,以体系中水量为基准;*W*为油水体系中水相的体积分数;*P_E*为形成水合物稳定后体系的平衡压力;*T*为实验温度; ΔT 为实验条件下的过冷度。

表2 不同含水率条件下 AS-1型阻聚剂阻聚效果评价

测试体系	<i>C</i> /%	<i>W</i> /%	<i>P_E</i> /MPa	<i>T</i> /K	ΔT /K	形态
柴油+水	3.0	10.0	7.35	276.2	16.1	均匀浆液
柴油+水	3.0	20.0	7.15	276.2	15.9	均匀浆液
柴油+水	3.0	30.0	7.25	276.2	16.0	均匀浆液
凝析油+水	3.0	10.0	6.95	276.2	15.7	均匀浆液
凝析油+水	3.0	20.0	6.82	276.2	15.6	均匀浆液
凝析油+水	3.0	30.0	7.35	276.2	16.1	均匀浆液

表3 不同含水率条件下 ZS-1型阻聚剂阻聚效果评价

测试体系	<i>C</i> /%	<i>W</i> /%	<i>P_E</i> /MPa	<i>T</i> /K	ΔT /K	形态
柴油+水	3.0	10.0	6.91	276.2	15.7	均匀浆态
柴油+水	3.0	20.0	6.46	276.2	15.2	均匀浆态
柴油+水	3.0	30.0	6.98	276.2	15.7	均匀浆态
凝析油+水	3.0	10.0	7.21	276.2	16.1	均匀浆态
凝析油+水	3.0	20.0	6.84	276.2	15.6	均匀浆态
凝析油+水	3.0	30.0	7.17	276.2	16.0	均匀浆态

由表2、表3可知,在 3.0% AS-1型或 ZS-1型水合物阻聚剂存在条件下,在水合物形成前油水体系呈均匀乳状液形式,随着水合物颗粒的形成,体系宏观形态发生明显变化,小水滴逐渐转化为水合物颗粒,但颗粒间未发生相互聚积,最终体系呈均匀浆

态稳定存在。在 10.0% ~ 30.0% 含水率的(柴油/凝析油 + 水 + 天然气)体系内均能形成均匀水合物浆液,随着体系含水率的增加,水合物浆液逐渐变得黏稠,但实验过程中未出现水合物沉积堵塞情况,釜内搅拌子仍可自由上下往复运动,停止搅拌 12 h 后,搅拌子仍可顺利重启,水合物颗粒重新分散在油相中,呈均匀浆态分布,因此,即使实验过冷度高达 15 K,2 类水合物阻聚剂均具有良好的阻聚性能,但通过高压蓝宝石反应釜得到的宏观实验结果仅能对阻聚剂进行初步评价,而对水合物颗粒具体形成过程及水合物阻聚剂的微观作用机理等方面的研究则无法深入解释。

2.2 水合物阻聚剂在 PVM/FBRM 在线激光粒度测定仪中评价

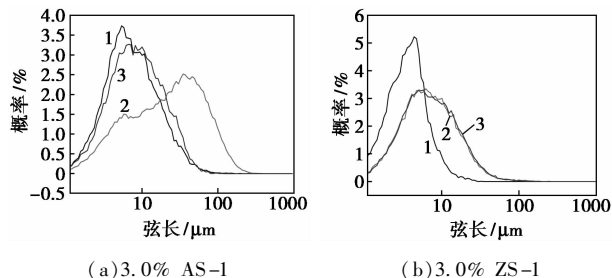
基于 PVM/FBRM 在线激光粒度测定装置,详细评价了 AS-1 型和 ZS-1 型水合物阻聚剂在油水体系内的阻聚效果,分析了含阻聚剂体系水合物形成过程中粒径分布变化规律。实验测试体系为 10% 含水率的(柴油 + 水 + 天然气)体系,阻聚剂的质量分数均为 3.0%,实验温度为 274.2 K,天然气进气压力为 7.5 MPa。

2.2.1 宏观形态变化情况

加入 3.0% AS-1 和 3.0% ZS-1 后,由 PVM 探头拍摄最终水合物浆液的形态图。由图可知,水合物颗粒均匀分散在油相中,未出现水合物颗粒的大量聚集,实验过程中也未观察到水合物颗粒在探头上的沉积现象。

2.2.2 弦长分布变化情况

不同阻聚剂体系在具体水合物形成前、水合物初始形成时以及形成稳定后液滴/颗粒弦长分布如图 2 所示。



(a) 3.0% AS-1

(b) 3.0% ZS-1

1—形成前;2—水合物形成时;3—形成稳定后

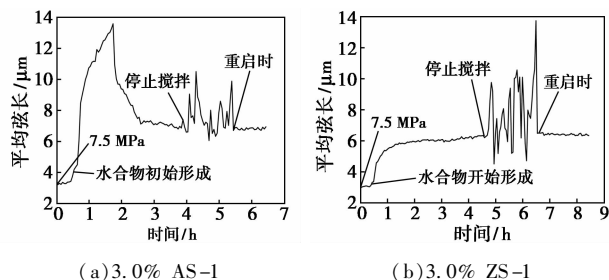
图 2 不同阻聚剂体系在水合物形成过程不同阶段弦长分布变化

由图 2(a)可知,在 AS-1 型阻聚剂存在时,随着水合物的形成,体系内颗粒弦长分布曲线明显向右偏移,意味着该阶段水合物颗粒间聚积情况较为

严重,随着实验的进行,体系弦长分布曲线重新向左偏移并趋于稳定。由图 2(b)可知,在 ZS-1 型阻聚剂存在的条件下,随着水合物的形成,体系内大尺寸颗粒数目逐渐增多,但颗粒弦长分布曲线稍微向右偏移,直至水合物形成稳定后,颗粒弦长分布曲线也未发生明显变化,由此说明,在含 ZS-1 型水合物阻聚剂体系水合物颗粒形成过程较为稳定,未出现颗粒间剧烈聚积情况,阻聚性能更为优良。

2.2.3 平均弦长变化情况

不同阻聚剂体系实验过程中液滴/颗粒平均弦长随实验时间变化情况如图 3 所示。



(a) 3.0% AS-1

(b) 3.0% ZS-1

图 3 含不同阻聚剂的水合物浆液形成过程中平均弦长变化

由图 3(a)可知,在形成水合物以前,体系呈均匀乳液分布,液滴平均弦长保持在 3.0 μm 左右;当水合物形成时,平均弦长急剧增加至 14 μm ;随着实验持续进行,平均弦长逐渐降低并趋于稳定,并保持在 7.0 μm 左右。停止搅拌后,由于发生水合物颗粒的沉降,导致体系平均弦长变化剧烈,重启搅拌后,水合物颗粒重新分散,体系平均弦长重新恢复至 7.0 μm 。由图 3(b)可知,在形成水合物以前,体系液滴平均弦长同样保持在 3.0 μm 左右,表明 2 种水合物阻聚剂乳化性能相近;但随着水合物的形成,平均弦长逐步增加至 6 μm 并保持稳定,停止搅拌 2 h 后重启,水合物浆液平均弦长重新恢复至 6 μm 左右。由以上评价结果可知,2 种阻聚剂对油水的乳化性能相近,但控制水合物初始形成阶段颗粒间聚集能力不同,最终形成的水合物浆液内颗粒尺寸也不同。因此,尽管在 2 种阻聚剂存在条件下,油水体系均未出现水合物沉积堵塞现象,但相比而言,ZS-1 型水合物阻聚剂具有更好的阻聚效果。

2.3 水合物阻聚剂阻聚机理分析

基于评价结果,分析了含阻聚剂体系水合物形成机理。未加阻聚剂的油水体系,在水合物形成前,水相在机械搅拌作用下呈较大液滴,不均匀地分散在油相中,随着水合物的形成,颗粒间极易发生相互

聚集,短时间内即造成沉积堵塞现象。而水合物阻聚剂通常由一些表面活性物质组成,由亲水基和长链亲油基组成,不仅对油水体系具有较好的乳化作用,而且也对水合物颗粒具有较强的阻聚能力(分散作用),将其加入油水体系后,在阻聚剂中乳化分子作用下,油水发生乳化现象,亲水基吸附在水滴表面,而长链亲油基则伸入油相中,在机械扰动下,水相呈小水滴形式均匀分散在油相中;随着水合物颗粒壳层的形成,阻聚剂中的阻聚分子可有效控制水合物颗粒间的相互聚积,最终形成均匀的水合物浆液;停止搅拌后,由于油相与水合物颗粒间的密度差,水合物颗粒逐渐沉降,但重启搅拌后,阻聚分子仍可保持良好的阻聚效果,重新形成均匀的水合物浆液,未发生沉积堵塞情况。

尽管 AS-1 型和 ZS-1 型阻聚剂对油水的乳化能力相近,但二者对水合物颗粒间的阻聚作用存在较大差异,相比之下,ZS-1 型阻聚剂中阻聚分子对水合物颗粒间的阻聚效果更佳,其关键在于可有效控制水合物初始形成阶段颗粒间聚积程度。

3 结论

基于 PVM/FBRM 在线激光粒度测定装置,并结合高压蓝宝石反应釜,系统评价了 2 种水合物阻聚剂的阻聚性能,实验结果表明:

(1) 高压蓝宝石反应釜中的宏观评价结果表明,2 种阻聚剂均能起到良好的阻聚效果,未发生水合物沉积堵塞情况,但对水合物颗粒具体形成过程及水合物阻聚剂的微观作用机理等方面则无法解释。

(2) 由 PVM/FBRM 在线激光粒度测定装置的

评价可知,尽管 2 种阻聚剂对油水乳化性能相近,但二者在控制水合物初始形成阶段颗粒间聚集能力方面存在较大差异,相比而言,ZS-1 型水合物阻聚剂具有更佳的阻聚效果。

参考文献

- [1] Sloan E D, Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. Third Edition. New York: CRC Press, 2008.
- [2] 杨亮,樊拴狮,郎雪梅. 气体水合物在空调蓄冷中的应用研究进展[J]. 现代化工, 2008, 9: 33 - 37.
- [3] 樊拴狮,程宏远,陈光进,等. 水合物法分离技术研究[J]. 现代化工, 1999, 2: 13 - 16 + 12.
- [4] 聂江华,樊拴狮,郎雪梅,等. 水合物法快速脱除天然气中二氧化碳[J]. 现代化工, 2011, S2: 45 - 49 + 51.
- [5] 熊颖,王宁升,丁咚,等. 天然气水合物的应用技术[J]. 天然气与石油, 2008, 26(4): 12 - 15.
- [6] 李小森,鲁涛,陈朝阳,等. 水合物法分离烟气(CO_2/N_2)中 CO_2 的实验研究[J]. 现代化工, 2009, 10: 37 - 40.
- [7] Sloan E D, Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. Third Edition. New York: CRC Press, 2008, .
- [8] Kelland M A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors[J]. Energy Fuels, 2006, 20(3): 825 - 847.
- [9] 穆亮,李文志,陈光进,等. 一种复配型水合物防聚剂[J]. 化工进展, 2012, 31(31): 354 - 357.
- [10] Peng B Z, Chen J, Sun C Y, *et al.* Flow Characteristics and morphology of hydrate slurry formed from (natural gas + diesel oil/condensate oil + water) system containing anti-agglomerant[J]. Chem Eng Sci, 2012, 84: 333 - 344.
- [11] Chen J, Liu J, Chen G J, *et al.* Insights into methane hydrate formation, agglomeration, and dissociation in water + diesel oil dispersed system[J]. Energ Convers Manage, 2014, 86: 886 - 891.
- [12] Yan K L, Sun C Y, Chen J, *et al.* Flow characteristics and rheological properties of natural gas hydrate slurry in the presence of anti-agglomerant in a flow loop apparatus[J]. Chem Eng Sci, 2014, 106: 99 - 108. ■

赢创推出 PPA 最新研发成果及有机硅树脂新产品

2015 年 8 月,赢创工业集团展示了其两款新产品:基于聚邻苯二甲酰胺(PPA)的玻璃纤维增强材料 VESTAMID® HTplus M1035 P1 和不含 HAPS 的耐高温有机硅树脂新产品。

VESTAMID® HTplus 产品系列是为取代传统的金属应用而研发的。它是一种基于 PPA 的半结晶状材料,耐高温,具有良好的性价比。在汽车工业中,壳体组件要承受动态应力,因此需要具有杰出的机械性能和良好的抗化学腐蚀性。VESTAMID® HTplus M1035 P1 是专门为在这些苛刻条件下的应用而研发。该产品还有良好的流动性,凭借这一特性,将使注塑成型件的表面将变得更加光滑且没有瑕疵。

来自赢创的 SILIKOPHEN® AC 950 为耐高温的高固含

有机硅树脂,不含害空气污染物(HAPS),是特别为保护工业设备而设计的新产品。SILIKOPHEN® AC 950 在固化过程中不会释放有毒物质,因而可以在封闭空间内进行施工。和传统的烘烤型有机硅树脂相比,其烟雾形成的可能性与 VOC 含量大大降低,可满足人们对环保涂料体系日益增长的需求。

SILIKOPHEN® AC 950 在使用催化剂的条件下可室温固化。应用显示在没有烘烤固化前,该产品就已经具有了早期的耐受芳香族与脂肪族溶剂的性能,并且抗冲击性与抗粘连性良好。对比经典的烘烤固化体系,室温固化体系能耗更低,因此对耐高温涂料来说,这是一种使用方便并且更为经济的解决方案。(施嘉)