

研究简报

# 水合物浆在管道中的流动安全

王武昌<sup>1,3,4</sup>, 樊栓狮<sup>2</sup>, 梁德青<sup>1,4</sup>, 杨向阳<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> 中国科学院广州能源研究所, 广州天然气水合物中心, 广东 广州 510640;

<sup>2</sup> 华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640; <sup>3</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039;

<sup>4</sup> 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640)

关键词: 水合物浆; 流动特性; 压降; 安全流动

中图分类号: TQ 022.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 06-1545-06

## Flow assurance of hydrate slurry in pipeline

WANG Wuchang<sup>1,3,4</sup>, FAN Shuanshi<sup>2</sup>, LIANG Deqing<sup>1,4</sup>, YANG Xiangyang<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Guangzhou Institute of Energy Conversion, Guangzhou Center of Gas Hydrate Research,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; <sup>2</sup> Key Laboratory of Enhanced

Heat Transfer and Energy Conservation, MOE, South China University of Technology, Guangzhou

510640, Guangdong, China; <sup>3</sup> Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; <sup>4</sup> Key

Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

**Abstract:** The flow assurance problem of pipelines in offshore production is becoming more and more serious because oil fields in more and more unusual environments have been brought in production. HCFC-141b and THF were selected as the substitutes to study the flow behavior and mechanism of hydrate blockage in pipelines on the newly built flow loop, which was a two pass loop consisting of a 42 mm diameter stainless pipe, 30 m long. Slurry-like hydrates and slush-like hydrates were observed with the formation of hydrates in pipeline. There are critical hydrate volume concentrations of 37.5% for HCFC-141b hydrate slurry and 50.6% for THF hydrate slurry respectively. The pipeline would be free of hydrate blockage when the hydrate volume concentration was lower than the critical volume concentration; while otherwise the pipeline would be easily blocked. A safe region, which is defined according the critical hydrate volume concentrations, is firstly proposed for hydrate slurry, and it can be used to judge if the pipeline can be run safely or not.

**Key words:** hydrate slurry; flow behavior; pressure drop; safe region

## 引 言

20 世纪 30 年代, 在前苏联的天然气管道中首

次发现了天然气水合物<sup>[1]</sup>。自此之后随着石油工业的快速发展, 天然气水合物对石油工业造成的影响也越来越大, 尤其是从 20 世纪 70 年代开始, 一些

2007-07-30 收到初稿, 2008-03-05 收到修改稿。

联系人: 樊栓狮。第一作者: 王武昌 (1979—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (90410003); 国家高技术研究发展计划项目 (2006AA05Z204)。

Received date: 2007-07-30.

Corresponding author: Prof. FAN Shuanshi. E-mail: fanss@ms.giec.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (90410003) and the High-tech Research and Development Program of China (2006AA05Z204).

环境恶劣的油田（比如阿拉斯加北坡、西伯利亚、北海等）以及一些深海油田（比如墨西哥湾、西非、巴西等）逐渐投入生产，传统的水合物防治方法的缺陷更加明显，而且一些技术上的问题也限制了传统方法的使用<sup>[2-3]</sup>。

为了防治水合物带来的威胁，工程及研究人员逐渐寻求一种新的水合物管理策略，即风险管理<sup>[1,4]</sup>。这一策略的核心是并不完全杜绝水合物的出现，而是采用疏导的方法防止水合物堵塞管道，保证管道畅通生产顺利进行<sup>[5]</sup>。目前这一策略在一些油田尤其是新开发的油田逐渐得到认可和应用。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全世界水合物研究的一个焦点<sup>[6]</sup>，目前已经取得了一些成果。Austvik<sup>[7]</sup>研究了水合物在管道中形成过程的形态变化。Andersson等<sup>[8-9]</sup>以及 Kleehammer<sup>[10]</sup>分别对水基和油基天然气水合物流动以及四氢呋喃水合物在原油中的流动进行了实验研究，认为小浓度的水合物不会对流动的压降产生影响，管道的堵塞主要是由于水合物颗粒的聚集造成的。其他一些研究人员也进行了一些研究<sup>[11-12]</sup>，得到了特定实验条件下一些水合物浆的流动特性，但是目前仍然缺乏全面的针对不同浓度水合物浆在管道中流动的实验数据。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，因此研究人员开始寻求一些替代的介质来研究水合物浆的流动<sup>[10,13-14]</sup>。

四氢呋喃（THF），作为一种溶剂，与水完全互溶，可以和水在任意浓度下生成Ⅱ型气体水合物（水合物中 THF 和水的摩尔比为 1:17，质量分数为 19%）<sup>[10,15]</sup>，已经被许多研究人员选择作为原油的替代品来研究水合物在管道中的一些特性。HCFC-141b 与水不互溶，密度比水大，也可以与水形成Ⅱ型水合物，是理想的油替代物<sup>[16-17]</sup>。因此本文选择 HCFC-141b 和四氢呋喃作为替代介质，研究水合物浆在管道中的流动特性，为进一步研究天然气水合物浆的流动提供指导。

## 1 实验研究

### 1.1 实验装置和实验材料

为了研究水合物浆在管道中的流动特性以及堵塞特性，在低温室内建立了一套低压环道系统，如图 1 所示。环道系统主要由磁力泵、原料罐、缓冲

罐、螺旋流量计、管道、温度传感器、压力传感器、差压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（C）以及立管（E）3 种管道形态，而且包含一段透明管（D），用于观察。管道为不锈钢管，内径 42mm、长 30 m。系统可以模拟水平管道、地形低凹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。

实验中选用的试剂为工业级四氢呋喃（THF）（台湾，纯度 99.9%）和工业级的 HCFC-141b（浙江，纯度 99.5%）。

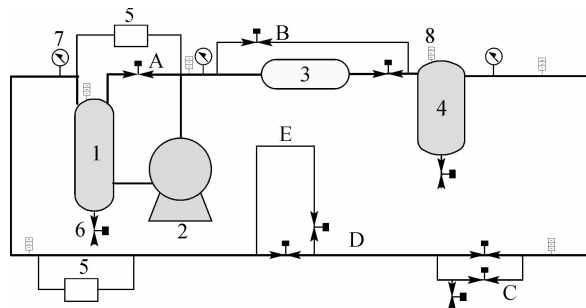


图 1 环道系统流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of flow loop

- 1—tank; 2—magnetic centrifugal pump;  
3—flowmeter; 4—buffer tank; 5—different pressure sensor;  
6—drain valve; 7—pressure sensor; 8—temperature sensor;  
A—sideline; B—sideline for flowmeter; C—dip part;  
D—view part; E—vertical part

### 1.2 实验过程

实验开始时根据设定的比例在原料罐中加入自来水和 THF 或者 HCFC-141b，然后启动低温室开始对系统进行降温。待低温室温度降到设定的温度时，启动泵，以较小的流量运行，对介质进行降温。在实验中，通过取样和透明段观察以及各种传感器信号可以检测管道中的水合物生成过程。

在通过取样判断出水合物浆达到配制的浓度时，进行水合物浆在不同流速下的流动实验，得到相应浓度下水合物浆的流动特性；之后增加 THF 或者 HCFC-141b 的量，完全生成水合物后进行下一浓度实验，此次实验浓度从 5% 开始，逐渐增大管道中水合物浓度，直至管道堵塞，各浓度下流速从  $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  逐渐增大到  $3.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在整个实验过程中维持环境温度不变，管道内水合物浆体在实验过程中基本稳定，始终低于两种水合物的平衡温度。

## 2 实验结果与分析

水合物固体含量 ( $x_s$ ) 对水合物浆的流动特性有着决定性的作用, 因此水合物浆中固相含量的确定非常重要。本文采用一种传统的取样分析方法来测量水合物固相含量。首先从管道中取混合物样品, 称量后加热分解样品, 并蒸馏出 THF 或者 HCFC-141b, 称量剩余的水的质量  $m_w$ , 并可算出蒸馏出的介质质量  $m_x$ , 采用式 (1) 计算固相含量<sup>[18]</sup>

$$x_s = \frac{m_h / \rho_h}{m_h / \rho_h + (m_w - m_{wh}) / \rho_w} \quad (1)$$

式中  $m_h$  为样品中水合物的质量,  $m_{wh}$  为生成水合物消耗的水的质量, 两者都可以根据两种水合物的水合物数由  $m_x$  计算得到。有一点必须指出, 在采用式 (1) 计算水合物浆的固相含量时, 是假设管道中全部的 THF 或者 HCFC-141b 都转化成水合物, 这一点可以通过延长实验时间来实现, 当管道中的温度、压力等参数以及取样观察等多种手段都判断水合物转化完全时才进行取样分析。

### 2.1 管道中水合物生成温度

由于 HCFC-141b 生成水合物的平衡温度是一个恒定值 (8.4℃), 而 THF 生成水合物的平衡温度与其和水的比例有关, 实验中测量了流动条件下不同浓度 THF 水合物的平衡温度, 并与文献 [10] 中的相图进行了对比, 如图 2 所示。由于管道中大量的水合物存在, 而且此次实验用的是工业级的 THF, 使得测量的平衡温度的数值与 PVT 实验得到的相平衡数值有一定的偏差, 但是可以据此确定管道中浆的温度变化。实验发现环道中浆可以安全流动的最大水合物浓度为 70% 左右, 本文得到相平衡数据对应的最大的体积含量为 63%, 对应的水的含量为 88% (质量)。

### 2.2 水合物浆的流动特性

2.2.1 THF 水合物浆 此次实验中, THF 水合物浆体积含量接近 70% 时管道中将失去流动。实验发现 THF 与水混合物在温度达到平衡温度后不足 2 h 就在管道中形成可以明显观察到的水合物颗粒, 而且水合物与液体一起流动, 不出现分层。

图 3 给出了 THF 水合物浆在管道中流动时, 不同体积浓度水合物浆流动的压降梯度与流速的关系。水合物浆与水类似, 压降随着流速的增加而增大, 与水相比, 同一流速下水合物浆的压降梯度要

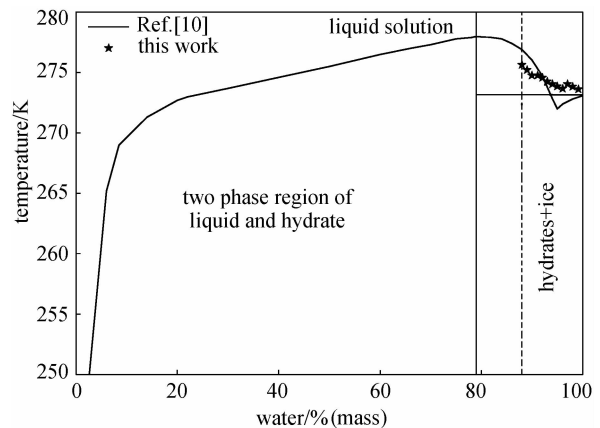


图 2 THF 水合物的相图

Fig. 2 Tetrahydrofuran/water phase diagram

大一些, 固相颗粒的影响在大流速下更明显。从图 3 中可以看出, 在水合物体积含量小于 50.6% 时, 不同浓度下水合物浆的压降差别并不大, 而且与清水的比较接近; 当水合物体积含量达到 50.6% 时, 颗粒对流动压降的影响开始变得显著; 随着浓度的增加, 水合物浆压降急剧增加。这一结论在图 4 水合物浆在不同流速下压降与固相颗粒含量的关系中更加直观, 可以明显看出当水合物体积含量大于 50.6% 时, 压降急剧增加, 管道中介质基本上像膏状一样, 呈柱塞状在管道中向前移动。

与清水流动的压降相比, 含量为 50.6% 的水合物浆的压降在各流速下增加 32% 左右; 而水合物体积含量达到 65.2% 时, 各个流量下浆的压降与清水相比都增加了 1 倍以上, 而且增加值随着流速的增加而增大, 当流速为  $3.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 水合物体积含量为 65.2% 的浆的压降比清水的压降增加了 194.8%。

为了更好地分析流速和体积含量 ( $C$ ) 对水合物浆压降的影响, 回归了在临界水合物体积含量 50.6% 时水合物浆流动过程压降计算公式, 如式 (2) 所示

$$\Delta p = 485.41w^{1.87} \quad (2)$$

2.2.2 HCFC-141b 水合物浆 实验中, HCFC-141b 水合物浆的体积含量接近 70% 时管道中浆失去流动。图 5、图 6 给出了 HCFC-141b 水合物浆在管道中流动时, 压降与浓度和流速的关系。从图中可以看出, 压降随着流速的增加而增大, 与水相比, 同一流速下水合物浆的压降梯度更大, 而且压降梯度增加的值与水合物浆的浓度有关, 根据图 6, 两者关系可以分为 3 段: 当体积含量小于

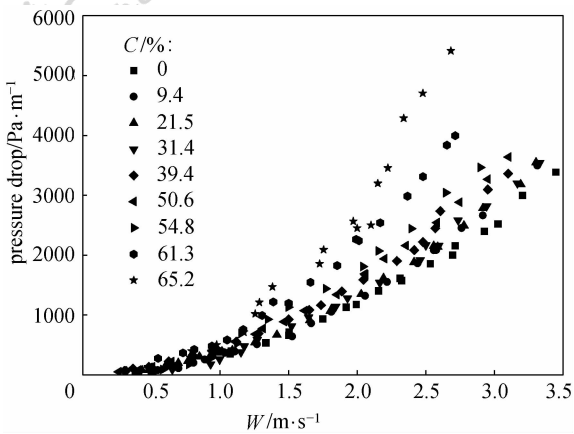


图 3 不同体积含量下 THF 水合物浆流动压降与平均流速的关系

Fig. 3 Pressure drop as a function of mean velocity of THF hydrate slurry in pipeline with different solid volume concentration

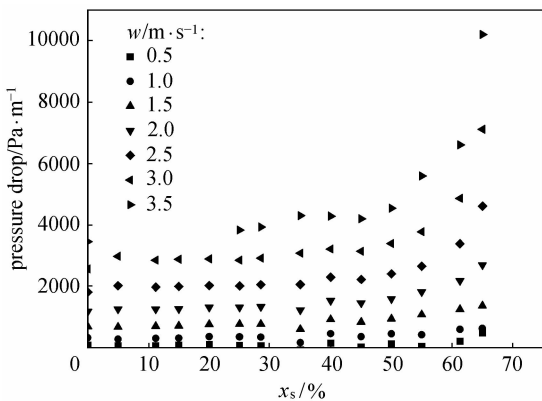


图 4 不同流速下 THF 水合物浆流动压降与固相体积分数的关系

Fig. 4 Pressure drop as a function of volume concentration of THF hydrate slurry in pipeline at different mean velocity

28.5%时,水合物浆的压降梯度随着浓度的增加而增大;而在 28.5%~37.5%之间,水合物浆的压降随着浓度的增加而减小;当浆浓度大于 37.5%后,水合物浆的压降随着浓度的增加再次增加。根据实验过程中的观察以及分析,水合物体积含量为 28.5%~37.5%时浆状水合物向泥状水合物转变,当体积含量大于 37.5%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。

为了更好地分析流速和体积含量对水合物浆压降的影响,回归了临界体积分数 37.5%时 HCFC-141b 水合物浆流动过程压降计算公式,如式 (3)

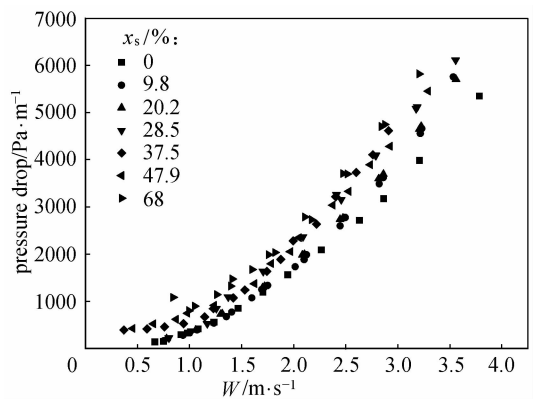


图 5 不同体积含量下 HCFC-141b 水合物浆流动压降与平均流速的关系

Fig. 5 Pressure drop as a function of mean velocity of HCFC-141b hydrate slurry in pipeline with different solid volume concentration

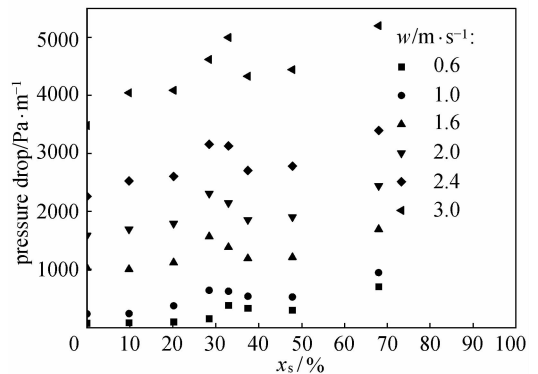


图 6 不同流速下 HCFC-141b 水合物浆流动压降与固相体积分数的关系

Fig. 6 Pressure drop as a function of volume concentration of HCFC-141b hydrate slurry in pipeline at different mean velocity

所示

$$\Delta p = 575.41w^{1.8} \quad (3)$$

### 2.3 水合物浆的安全流动

从上面的分析知道,由于 THF 与 HCFC-141b 的性质不同,两种水合物浆的流动特性并不完全一样,但是两者都有一个共同的特点,就是存在一个临界浓度,当浆液中的固相含量小于临界浓度时,固相含量对压降的影响很小,而当固相含量大于临界值时出现压力梯度的激增,根据实验过程中的观察以及分析,应该是浆状水合物向泥状水合物转变,水合物颗粒大量聚集,使得浆体的流动性能变差。这一现象在 Turner 等<sup>[19]</sup>进行的 THF 水合物在原油中流动特性实验中也出现过:在泵速为 240

$r \cdot \text{min}^{-1}$  时, 水合物浆的压降梯度在体积含量为 10% 时会显著增加; 而当泵速为  $520 r \cdot \text{min}^{-1}$  时, 水合物浆的压降梯度在体积含量为 18% 时显著增加。作者也认为水合物颗粒的聚集是水合物浆压降梯度在这些临界浓度处突然增加的原因。而且临界体积浓度的区别可能是因为高速的剪切破坏了颗粒的聚集, 因此临界浓度会随泵速的增大而增大。由于原油的黏度非常大, 加速了颗粒的聚集, 在水合物体积含量很小的情况下就导致了浆状水合物向泥状水合物的转变, 因此此次实验得到的临界浓度要大于文献 [19] 中两个泵速下的临界浓度。而且由于本文研究的载体为水, 其黏度非常小, 对颗粒的聚集影响并不大, 颗粒的聚集主要由浆体中的固相含量决定, 泵的剪切的影响也会减少, 因此实验中得到的临界浓度并不受管道中流体的流速影响。

当管道中的水合物体积分数超过临界体积分数时, 管道中水合物聚集加剧, 形成膏状的介质, 以柱塞的形状向前移动, 会很快造成管道堵塞, 使管道处于危险状况, 因此可以以水合物临界体积含量作为一个判断标准, 定义一个流动安全区: 当管道中的水合物体积含量小于临界值, 认为管道是安全的; 相反, 当管道中的水合物体积含量大于临界值, 认为管道处于危险状态, 在实际运行中应避免出现。对于 THF 和 HCFC-141b 水合物浆, 临界体积含量主要由介质的性质决定, 可以分别根据式 (2) 和式 (3) 确定临界体积分数下两种水合物浆的流动特性, 然后根据实际的流动参数判断水合物浆是否进入了危险区。另外, 在实际的管道中通过清管取样以及分析集液器的介质组成也可以估算管道中实际的水合物体积含量, 从而判断出流动状态是否危险。

### 3 结 论

(1) THF 水合物和 HCFC-141b 水合物在管道中可以很快形成, 而且与液体一起流动, 不出现分层。水过量情况下主要有浆状和泥状两种形态。当体积含量分别为 50.6% 和 37.5% 左右时, THF 水合物浆和 HCFC-141b 浆水合物的形态由浆状转变为泥状, 此后随着水合物体积含量的增加, 水合物浆很快失去流动, 堵塞管道。两种水合物完全堵塞管道的最小体积含量都约为 70%。

(2) 管道生成水合物后, 水合物浆的压降梯度随着流速的增加而增加; 随水合物体积含量的变化

存在一个临界体积含量, 当管道中的水合物体积浓度小于临界值时, 压降随体积含量的增加而出现很小的增加; 当管道中体积含量大于临界值时, 压降梯度随体积含量的增加急剧增加。THF 水合物浆的临界体积含量为 50.6%; HCFC-141b 水合物浆的临界体积含量为 37.5%。

(3) 根据本文的实验和文献中实验比较, 定义了一个以水合物临界体积含量为判断标准的管道水合物浆安全流动区。可以为进一步的天然气水合物浆的流动研究提供指导以及辅助工程人员判断管道运行是否会受到水合物堵塞的威胁。

### 符 号 说 明

- $m_h$ ——样品中水合物的质量, kg  
 $m_w$ ——样品中水的质量, kg  
 $m_{wh}$ ——样品中生成水合物消耗的水的质量, kg  
 $m_x$ ——样品分解后 THF 或者 HCFC-141b 的质量, kg  
 $\Delta p$ ——压降梯度,  $\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$   
 $\omega$ ——流速,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $x_s$ ——固相含量, % (质量)  
 $\rho_h$ ——水合物密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $\rho_w$ ——水密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

### References

- [1] Sloan E Dendy. A changing hydrate paradigm—from apprehension to avoidance to risk management. *Fluid Phase Equilib.*, 2005, **228/229**: 67-74
- [2] Yousif M H, Dunayevsky V A. Hydrate plug decomposition: measurements and modeling. SPE 30641. 1995
- [3] Sinquin A, Palermo T, Peysson Y. Rheological and flow properties of gas hydrate suspensions. *Oil & Gas Journal*, 2004, **59** (1): 41-57
- [4] Ramesh A Kini, Patrick N Matthews, Sivakumar Subramanian, Jefferson Creek. Change the focus of hydrate plug prevention in the oil industry//The Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway, 2005: 1208-1215
- [5] Sloan E Dendy. Seven industrial hydrate flow assurance lessons from 1993—2003//The Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway, 2005: 1420-1431
- [6] Wolden Marita, Lund Are, Oza Nita, Makogon Taras, Argo Carl B, Larsen Roar. Cold flow black oil slurry transport of the suspended hydrate and wax solids//The Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway, 2005: 1101-1106
- [7] Austvik T. Hydrate formation and behaviour in pipes [D].

- Trondheim, Norway: University of Trondheim, The Norwegian Institute of Technology, 1992
- [8] Andersson V, Gudmudsson J S. Flow experiments on concentrated hydrate slurries. SPE56567. 1999
- [9] Andersson V, Gudmudsson J S. Flow properties of hydrate-in-water slurries//The 3rd International Conference on Natural Gas Hydrates. Salt Lake City, USA, 1999; 18-22
- [10] Kleehammer D M. Rheology of hydrate slurries; transferability between a laboratory viscometer and a pilot scale flow loop [D]. Colorado: Colorado School of Mines, 2005
- [11] Lund A. Comments to some preliminary results from the Exxon Hydrate Flow Loop. *Annals New York Academy of Sciences*, 1994, **715**: 447-449
- [12] Fidel-Dufour Annie, Gruy Frederic, Herri Jean-Michel. Rheology of methane hydrate slurries during their crystallization in a water in dodecane emulsion under flowing. *Chemical Engineering Science*, 2006, **61**: 505-515
- [13] Taylor C J, *et al.* Micromechanical adhesion force measurements between tetrahydrofuran hydrate particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, doi: 10.1016/j.jcis.2006.10.078
- [14] Haghghi H. Hydroflow: avoiding gas hydrate problems. SPE 107335. 2007
- [15] Wilson P W, Lester Daniel, Haymet A D J. Heterogeneous nucleation of the clathrates from supercooled tetrahydrofuran ( THF ) /water mixtures//The Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway, 2005; 1580-1585
- [16] Zhou Xitang (周锡堂), Fan Shuanshi (樊栓狮), Liang Deqing (梁德青), Wang Wuchang (王武昌), Chen Guangjin (陈光进). HCFC-141b hydrate formation from its emulsion. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, **58** (3): 728-732
- [17] Zhao Yongli (赵永利), Guo Kaihua (郭开华), Fan Shuanshi (樊栓狮), Liang Dong (梁栋). HCFC-141b refrigerant gas hydrate formation morphology. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2002, **53** (9): 907-911
- [18] Marinhas Sandrine, Delahaye Anthony, Fournaison Laurence. Solid fraction modeling for CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-THF hydrate slurries used as secondary refrigerants. *Int. J. Refrigeration*, 2007, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2006.12.010
- [19] Turner Douglas J, Kleehammer Derek M, Miller Kelly T, Koh Carolyn A, Sloan E Dendy. Formation of the hydrate obstructions in pipelines hydrate particle development and slurry flow//The Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway, 2005; 1116-1125