

天然气水合物浆体的制备与流动特性*

王海蓉^{1,2,3}, 梁栋^{2,3}, 彭进平^{2,3}

- (1. 中山大学学报, 广东 广州 510275;
2. 广东省消防科学技术重点实验室, 广东 广州 510006;
3. 中山大学工学院, 广东 广州 510275)

摘要: 选取 HCFC-141b 作为客体分子, 静态法制备一氟二氯乙烷水合物; 记录各种浓度的水合物浆体的制备时间、溶液变化规律, 以推测出天然气水合物浆体的制备条件。根据天然气水合物浆体所需的试剂配比, 采用搅拌槽式反应器, 制备具有良好流动性的天然气水合物浆体。确定不同浓度的天然气水合物浆体的流动参数, 并利用 fluent 软件模拟, 得到主相-水的速度分布云图、次相水合物颗粒浓度分布云图和各截面上的水合物浓度分布, 表现整个环空管道内水合物的流动情况。

关键词: 天然气; 水合物浆体; 制备; 流体特性

中图分类号: TE8 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2018) 02-0102-06

Flow characteristic and preparation of gas hydrate slurry

WANG Hairong^{1,2,3}, LIANG Dong^{2,3}, PENG Jinping^{2,3}

- (1. Editorial Department of Journal of Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Fire Science and Technology Key Laboratory of Guangdong Province, Guangzhou 510006, China;
3. School of Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: HCFC-141b selected as a object, a fluoro dichloroethane hydrate was prepared by static method; The preparation time of hydrate slurry in various concentration and the change of solution were recorded to predict the preparation conditions of gas hydrate slurry. The gas hydrate slurry with good fluidity is prepared by mixing tank type reactor according to the reagent ratio of the gas hydrate slurry. The flow parameters of hydrate slurry in different concentrations was determined. And the main phase-water velocity profile, hydrate particle concentration distribution and the GHS concentration distribution on different cross section was obtained using the Fluent simulate software, to show the flow condition of GHS in the annular pipe.

Key words: nature gas; hydrate slurry; preparation; flow characteristic

经过几百年的开采利用, 陆地油气资源已经越来越少。面对陆地资源短缺的巨大压力, 为了确保社会发展和人类生存过程中资源的充分供给, 人们开始转向海上资源的开发。海洋占地球表面积 70.9%, 超过地球总面积的 2/3, 还有大量面积的资源尚未开发利用, 特别是石油、天然气等战略资

源。据有关专家预测, 海底的石油天然气总储量达到 2 500 亿 t。随着海洋油气开发的不断深入, 在混输管道内生成水合物而导致管道堵塞的问题越来越受到重视。传统的防止水合物生成的技术, 例如保温, 注入甲醇、KHIs, AAs 抑制剂等, 以便将水合物的平衡相线移到有利边界内, 却因应用条件和

* 收稿日期: 2017-06-11

基金项目: 广东省科技计划项目 (2014A020218005)

作者简介: 王海蓉 (1974 年生), 女; 研究方向: 燃烧与安全; E-mail: wanghair@mail.sysu.edu.cn

高成本所限，很难应用于深海油气田的开发。新的替代技术之一，就是将水合物以固体颗粒的形式分散在多相流中形成浆液进行输送。

当钻遇深海油气或天然水合物藏时，储层中产出的天然气会进入井筒，在深水井筒内低温高压的环境会促使部分天然气气体形成天然气水合物，水合物漂浮在气/液界面，就成为了可流动的浆体即为水合物浆体 (gas hydrate slurry)。Joshi 等在 $v = 1 \sim 2.5 \text{ m/s}$, $C_v = 10\% \sim 50\%$ 的工况下，研究了甲烷水合物管道堵塞问题。结果发现，固体体积分数超过某一值时，压降明显增大，于是将该浓度定义为临界浓度^[1]。Zerpa 等在此基础上，考虑气液流型 (分层流、波浪流、气泡流、段塞流) 和液固两相流型 (均相流、非均相流、移动床层、静态床层)，指出水合物颗粒在 I 型和 II 型波浪流中，分别呈现均匀分布与非均匀分布，段塞流中尾部有静态床层，其他部分为非均匀分布^[2]。Sakurai 等采用透明的环路研究了水合物的生成与流动，发现气泡大小和水合物生长速率受到流型的影响。且浓度较高时，会出现明显的聚集^[3]。在深海油气开发过程不可避免面临水合物生成以及分解问题。高永海和王志远研究了深海环空管中气液两相流的温度和压力变化规律，并提出了防止环空管中形成水合物的方法^[2-3]。Balakin 等探究了 R11 水合物浆体的表观黏度、颗粒粒径、摩阻压降和沉积层厚度，强调流速对平均颗粒尺寸和沉积层厚度有重要的影响^[4]。国内也有不少关于水合物浆体两相流的研究。孙长宇制备了多种水合物浆体，并进行了环路流动实验，然后假定水合物浆体为牛顿流体，建立了浆体的流体力学方程^[5]。总体而言，水合物浆体输运属于一项较新的技术，还存在一些问题亟待解决。本文选取 HCFC-141b 作为客体分子，静态法制备一氟二氯乙烷水合物；观察了不同浓度浆体的实验制备时间和溶液变化规律，以模拟天然气水合物浆体 (GHS: gas hydrate slurry) 的形成过程，并推测出 GHS 的制备条件；最后，采用 fluent 软件模拟 GHS 在环空管中的流动，以分析流动过程中各处浓度、流速变化，以及水力压降。

1 水合物浆体的制备

依据天然气来源的不同，天然气水合物的成因可以分为微生物作用、热成因、混合作用及火山喷发生成等几种^[6]。在常压、1 °C 的条件下，HCFC-141b 与水结合能够形成水合物。制备出多组一定浓度梯度的 HCFC-141b 水合物浆体，通过类比

得出天然气水合物浆体的流动特性和制备条件。实验过程中，用电子天平称取表面活性剂 SDBS、HCFC-141b 和超纯水等实验试剂，并将试剂按不同比例依次倒入容器中。容器中插入铁丝网，使铁丝网穿过两相界面；容器置入低温恒温箱，并且不停搅拌试剂，使三者充分接触。每隔 15 min 取出容器，进行拍照记录。每组实验的试剂总质量为 100 g。不同浓度水合物浆体的试剂配比情况如表 1 所示。

表 1 HCFC-141b 水合物浆体的试剂配比
Table 1 Reagent ratio of HCFC-141b hydrate slurry

水合物体积分数	HCFC-141b/g	超纯水/g	SDBS/g
10%	2.902	97.098	0.037
20%	5.773	94.227	0.036
30%	8.613	91.387	0.035
40%	11.423	88.577	0.034
50%	14.203	85.797	0.033
60%	16.953	83.047	0.032
70%	19.675	80.325	0.031

实验表明：在 -4 °C、常压条件下，使用 SDBS 表面活性剂和铁丝促进反应的方法可以制备 HCFC-141b 水合物浆体。实验过程分为了 6 个阶段：

- (1) 0 min 时，混合溶液分层，水在上层，HCFC-141b 在下层，顶部有一层小泡沫，由表面活性剂扩散之后形成；
- (2) 15 min 时，杯壁附着凝结水，溶液温度有所下降，但无明显反应现象；
- (3) 15 ~ 120 min 期间，溶液仍然没有明显现象，整体温度趋近于理想条件；
- (4) 135 min 时，两相界面附近开始出现水合物，四周较多，呈乳白色，质地蓬松，铁丝可以轻易地抽动；
- (5) 150 min 时，水合物自下而上，继续生成，超纯水水量不断减少；
- (6) 反应完全后，搅拌溶液，水合物浆体制备完成。

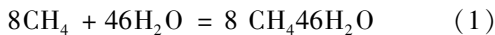
照此方法和步骤，可以得到一系列浓度梯度的水合物浆体，如图 1 所示。对于 50% 体积分数水合物浆体，在 135 min 时，开始出现水合物，完全反应时间则超过 150 min。甲烷、乙烷分子属于较小客体分子，易形成 I 型水合物晶体结构。天然气水合物浆体中以甲烷、水两种成分为主，其理想分



图 1 150 min 时的水合物浆体

Fig. 1 The gas hydrate slurry when 150 min

子式为 $8 \text{CH}_4 46\text{H}_2\text{O}$ 。其化学反应式如下:



因, 分子式为 $8 \text{CH}_4 46\text{H}_2\text{O}$ 甲烷水合物中 $\frac{m_c}{m_w} = \frac{32}{207}$ 。式中, m_c 为甲烷质量; m_w 为甲烷水合物含水量。且

$$\begin{cases} C_v = \frac{\frac{m_h}{\rho_h}}{\left(\frac{m_h}{\rho_h} + \frac{m_w - m_c}{\rho_w}\right)} \\ \frac{m_c}{m_w} = \frac{C_v}{8.208 - 1.738C_v} \end{cases} \quad (2)$$

式中, m_h 为甲烷水合物质量; m_w 为水合物浆体总水量; ρ_h 为甲烷水合物密度, 约为 0.910 g/cm^3 ; ρ_w 为蒸馏水密度, 为 1.0 g/cm^3 ; C_v 为水合物浆体体积分数。以 100 g 天然气水合物浆体为例, 由式 (1) - (2) 可以得到甲烷、水的配比, 如表 2 所示。

表 2 天然气水合物浆体的试剂配比

Table 2 Reagent ratio of nature gas hydrate slurry

水合物体积分数	甲烷/g	超纯水/g
10%	2.902	97.098
20%	5.773	94.227
30%	8.613	91.387
40%	11.423	88.577
50%	14.203	85.797
60%	16.953	83.047
70%	19.675	80.325

与一氟二氯乙烷合成水合物不同的是, 甲烷水合物合成过程为气液两相, 需要采用特定的反应器实现水合反应过程。目前, 加快水合速率与提高储气量成为改进的重点, 因此水合反应器处于改进之中。目前反应器主要分为两类, 气体分散型反应器

和液体分散型反应器, 常见的有搅拌槽式、喷淋式。限于研究起步比较晚, 甲烷水合过程的相关理论还不成熟, 因此各类反应器也有待改进。

甲烷水合物的水合过程优化方法一般是添加表面活性剂, 或者通过降温与增压的方式。由于在同等条件下, 增大气相与液相间的传质效率和换热效率, 可以加快反应, 所以, 本文模拟实验采用搅拌槽式反应器, 具体反应条件如下: ①搅拌, 由反应器内搅拌装置完成; ②加入一定量表面活性剂; ③低温升压反应控制方式。与一氟二氯乙烷合成水合物的合成类似, 水合条件采用低温、高压方式较适宜。且, 低温升压的水合反应控制过程比恒压降温的方式好, 原因是初始低温可以增加甲烷气体在水中的溶解度, 提供有利的成核条件, 从而加快水合反应速率, 提高储气量。结合甲烷水合物与甲烷的相平衡曲线^[7], 保持温度 $T = 274.5 \text{ K}$ 不变, 压力从 $p = 2.7 \text{ MPa}$ 开始加压到 4.8 MPa , 可以形成具有良好流动特性的甲烷水合物浆体, 并且体积分数可以在 $10\% \sim 70\%$ 的范围变化。

2 环空管中水合物浆体的流动

2.1 水合物浆体的流动过程模拟

深海油气开采过程中, 天然气水合物浆体在环空管内的流动, 沿程压力会出现较大变化。为了防止水合物分解, 需要了解沿程压力的变化情况, 保证开采安全。而, 水合物浆体中的固体颗粒直径一般为 $10 \sim 300 \text{ mm}$ 。当浓度较低时, 可以看作均质流体。随着浓度增大, 水合物浆体粘度不断变大, 并且会从牛顿流体向宾汉流体转变。牛顿流体和宾汉流体的摩阻系数计算方法不同。张俊提到了天然气水合物浆体的粘度计算方法, 并认为浓度超过 30% 时浆体会变为宾汉流体^[8]。当环空管中 GHS 的速度为 $v = 3 \text{ m/s}$, 体积分数为 $C_v = 30\%$ 时, 可求出水合物浆液粘度为 $4.633 \text{ MPa} \cdot \text{s}$ ^[6]。已知水的粘度为 $1.519 \text{ MPa} \cdot \text{s}$ 。根据加权平均, 则水合物颗粒 $\mu = \frac{4.633 - 1.519 \times 0.7}{0.3} = 11.9 \text{ MPa} \cdot \text{s}$ ^[9]。

选取大圆直径 $D = 300 \text{ mm}$, 小圆直径 $d = 150 \text{ mm}$, 长度 $L = 3000 \text{ mm}$ 的几何模型作为环空管, 模拟水合物浆体在环空管内的流动, 并分析压力随流速、管径等的变化规律。

1.2.1 环空管中的速度与浓度分布 图 2-4 依次为主相—水的速度分布云图、次相水合物颗粒浓度分布云图和各截面上的水合物浓度分布, 表现了整个管道内的流动情况。

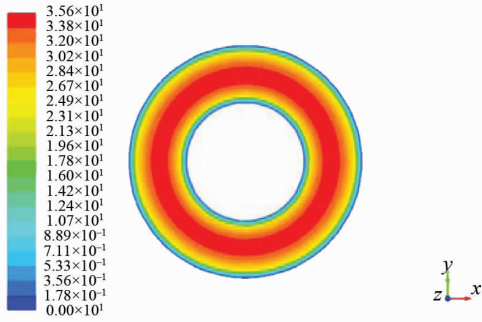


图 2 水相的速度云图

Fig. 2 The velocity of the water phase

如图 2 所示，在速度分布图中，中心区的流速最大；越靠近壁面处，流速越低，呈现梯度分布。由此得知：管道内的流速并不是处处相同的，有大有小，在中心区域流速最大可达 3.56 m/s，大于平均流速 3 m/s。需要说明的是，出于对运算量的考虑，没有对边界层单独加密划分，而采用了整体划分方法，所以此处无法表现边界层的流动情况。在壁面附近处流速变化率很大，需要更多的网格才能看出具体变化，有待改进。

在图 3 中，虽然出口界面处浓度差别不明显，但其分布不均匀。对于环形管而言，水合物颗粒较可能沉积在外圆的顶部和内圆的底部。

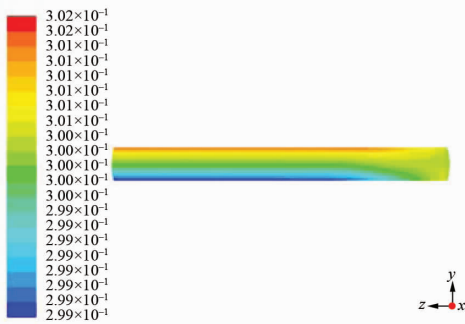


图 3 水合物颗粒浓度分布云图

Fig. 3 Hydrate phase concentration distribution profile

通过观察各个长度截面上的浓度，可以清晰地了解水合物浆体的流动情况。在图 4 中，入口附近一定长度内，体积分数稳定在 30%，可能是入口端的影响导致的；0.5 m 管长处，出现轻微的分层现象，但各层体积分数相差不大；1 m 管长处，流动逐渐达到稳定，各处体积分数分布不再变化，与出口端基本保持一致。

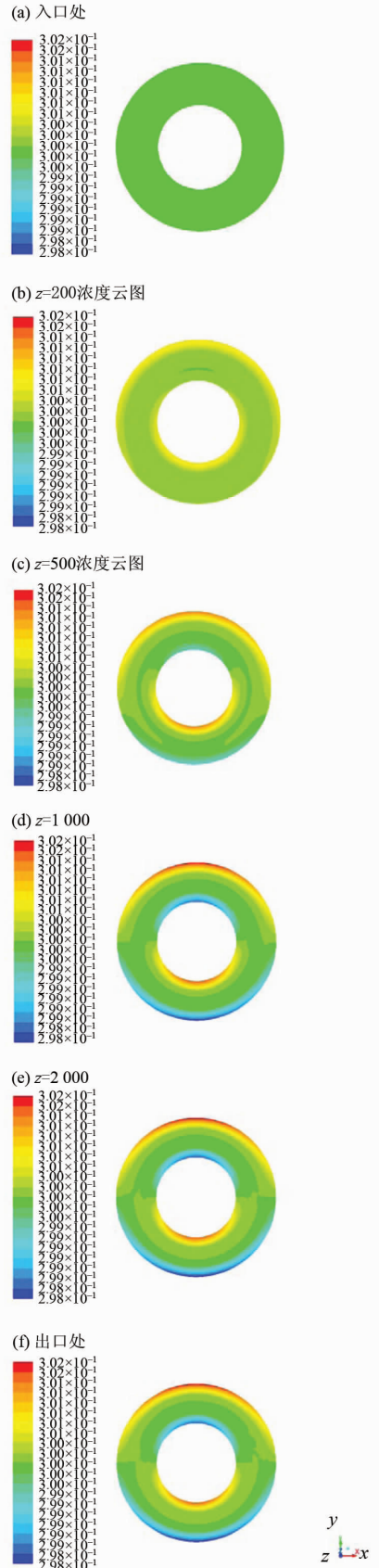


图 4 各截面水合物相体积分数分布图

Fig. 4 Hydrate phase concentration distribution profile when the height is different

1.2.1 环空管中的压降分布 图 5 是环形管道内各处的静压云图,直观地反映出了水合物浆流动过程中,静压的分布及变化情况。可以看出,上层的压降滞后于下层;且,等压面呈一定角度倾斜,原因可能是重力影响。从体积分数云图也可看出:上层的固体体积分数略大,密度略小,从而导致压降也比较小。

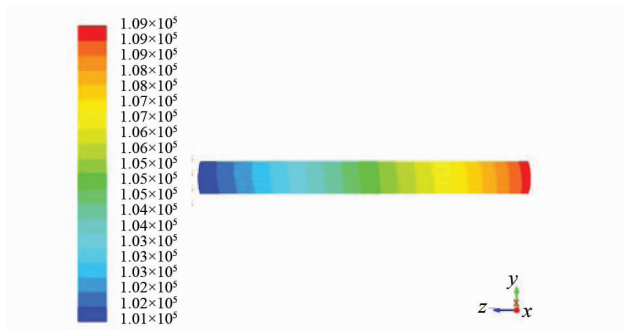


图 5 环空管内静压云图

Fig. 5 Internal pressure diagram in hollow tube

从图 6 的压力曲线可以看出,出口压力为 1.01×10^5 Pa,与设置值一致。而入口压力为 109 352 Pa,即压降 Δp 为 8 052 Pa。由 $\lambda = \frac{2\Delta p \times D}{\alpha \times v^2 \times L \times \rho}$,取 $\alpha = 0.64$,可以计算出阻力系数 $\lambda = 0.092$ [10-11]。因此,水力坡降 $i = \frac{\Delta p}{L\rho g} = 0.281$ 。文献 [11] 中,流速为 3 m/s、管径在 150 mm 时,水合物在环空管中的水力坡降为 0.287,两者相对误差为 2.08%,满足工程上的误差要求,说明模拟结果可信。

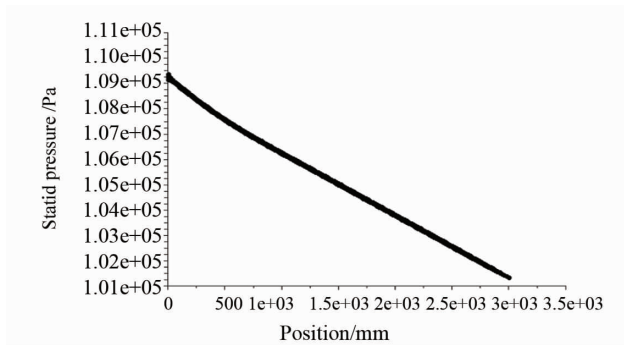


图 6 环空管压降曲线

Fig. 6 Pressure drop in hollow tube

3 结 论

1) 与一氟二氯乙烷合成水合物不同的是,甲烷水合物合成过程为气液两相,需要采用特定的反应器实现水合反应过程。在进行不同实验试剂配比的实验过程中,通过记录开始生成水合物到反应完全的时间,可以得到甲烷水合物的大致反应速率及其变化规律。本模拟实验采用搅拌槽式反应器,由于过程中搅拌充分,该法制备得到的水合物颗粒比较小,可以形成具有良好流动特性的甲烷水合物浆体,并且体积浓度在 10% ~ 70% 范围变化。限于研究起步比较晚,甲烷水合过程的相关理论还不成熟,反应器还有待改进。

2) 对于甲烷水合物的宾汉流体,有层流和紊流两种流态。管径为 150 mm,管壁粗糙度为 0.046 mm,流速 3 m/s 时为层流状态,水力坡降较小。

3) 主相一水的速度分布云图、次相水合物颗粒浓度分布云图和各截面上的水合物浓度分布,表现了整个管道内的流动情况。虽然,本文出口界面处浓度差别不明显,但是仍然要注意其分布不均匀性。对于环空管而言,水合物颗粒更可能沉积在外圆的顶部和内圆的底部。

参考文献:

- [1] SANJEEV V J, GIOVANNY A G, PATRICK G L, et al. Experimental flowloop investigations of gas hydrate formation in high water cut systems[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 97(7): 198 - 209.
- [2] 高永海. 深水油气钻探井筒多相流动与井控的研究[D]. 北京:中国石油大学, 2007.
- [3] 王志远. 含天然气水合物相变的环空多相流流型转化机制研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东), 2009.
- [4] BORIS V B, ALEX C H, PAWEL K. Population balance model for nucleation, growth, aggregation, and breakage of hydrate particles in turbulent flow[J]. Aiche Journal, 2010, 56(8): 2052 - 2062.
- [5] 饶永超, 王树立, 江光世, 等. 水合物浆体流动规律研究进展[J]. 天然气化工, 2012, 37(4): 68 - 73. RAO Y C, WANG S L, JIANG G S, et al. Progress in research on flow law of hydrate slurry[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2012, 37(4): 68 - 73.
- [6] 樊栓狮, 刘锋, 陈多福. 海洋天然气水合物的形成机理探讨[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(5): 524 - 530.

- FANG S S, LIU F, CHEN D F. Discussion on the formation mechanism of gas hydrates in the oceans[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(5):524 – 530.
- [7] 张郁, 吴慧杰, 李小森, 等. 多孔介质中甲烷水合物的生成特性的实验研究[J]. *化学学报*, 2011, 69(19): 2221 – 2227.
- ZHANG Y, WU H J, LI X S, et al. Experimental study on formation behavior of methane hydrate in porous media [J]. *ACTA CHIMICA SINICA*, 2011, 69(19):2221 – 2227.
- [8] 张俊, 李玉星, 陈逢刚, 等. 一种测量水合物浆黏度的方法[J]. *油气储运*, 2016(5):1 – 5.
- ZHANG J, LI Y X, CHEN F G, et al. A method to measure the viscosity of hydrate slurry[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2016(5):1 – 5.
- [9] REIN G, CLEAVER N, ASHTON C, et al. The severity and damage to the forest soil [J]. *CATENA*, 2008, 74(3): 304 – 309.
- [10] 隆丹彤. 非牛顿型浆体管道阻力降的一种简捷计算方法[J]. *天津化工*, 2006, 20(5):51 – 52.
- NONG D T. A simple calculation method of resistance drop of non-Newtonian serous pipe [J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2006, 20(5):51 – 52.
- [11] RENSING P J, LIBERATORE M W, KOH C A, et al. Rheological investigation of hydrate slurries [C]//Proceeding of the 6th International Conference Gas Hydrate. Vancouver: British Co, 2008.