

文章编号: 1000-8241(2012)06-447-03

防止输气管道站场设备冰堵的表面改性处理

郭海峰¹ 刘玮莅¹ 徐超² 赵德³ 孙鹏飞³ 代晓东¹ 张志恒¹1. 油气管道输送安全国家工程实验室·中国石油管道科技研究中心, 河北廊坊 065000;
2. 中海油能源发展采油技术服务公司, 天津 300452; 3. 中国石油管道公司, 河北廊坊 065000

郭海峰等. 防止输气管道站场设备冰堵的表面改性处理. 油气储运, 2012, 31(6): 447-449.

摘要:天然气管道低温输送时容易发生冰堵,影响正常的输气生产。以站场设备的冰堵防治为目的,通过冰冻实验,使用接触角测试仪、扫描电镜进行测试并结合理论分析,探索了通过表面改性方法调节站场运行设备表面的化学性质,进而防治冰堵的可行性。研究表明:适当的表面处理和硅烷改性,可以在钢表面形成一层疏水或超疏水纳米膜,增加水在其表面的接触角,使水难以在钢表面停留,同时冰冻实验也证明表面改性可以延长结冰时间;经疏水和超疏水改性后,由于接触角增大,引起水结晶成冰的形核功大幅增加,并且接触角越大,形核功越大,越难结晶成冰。实验和理论研究结果证明,钢表面疏水改性,可以解决站场设备的冰堵问题,具有应用潜力。

关键词:天然气管道;表面改性;接触角;站场设备;防冰堵

中图分类号: TE832

文献标识码: A

doi: 10.6047/j.issn.1000-8241.2012.06.011

天然气站场是天然气管道输送系统的重要组成部分,站场设备是输气生产正常进行的保障。然而许多站场由于节流膨胀产生的温降和外界环境温度的下降,导致一些关键设备产生冰堵,严重影响了站场输气生产工作的正常进行。节流膨胀是气体通过多孔塞或阀门从高压到低压作不可逆绝热膨胀时温度发生变化的现象^[1]。在站场输气中,管道天然气温度与外界环境有关,而节流前后的压差则决定于管道输送介质的压力。因此,冬季运行过程中,在输送压力高、管道输送介质温度低时,极易产生节流效应。同时,某些设备流道直径过小(如RMG调压阀指挥器流道直径1~2 mm, MOKVELD RZD型流量调节阀笼筒小孔直径3~5 mm),加之管道中含有较多杂质,导致出现严重的冰堵现象。容易出现冰堵的站场设备主要有调压阀、流量调节阀、进口球阀、高级孔板阀、安全切断阀及出口球阀等。

目前,外加热是应对站场设备冰堵的主要方法,如专利CN201731704U公开了一种新型的防冰堵装置,可用于站场设备进行外加热防冰堵^[2]。但是这种方法能耗大,对于厚壁设备效果亦不明显,而且会增加站场的潜在安全隐患,因此急需一种节能、安全、易行的天然气站场设备防冰堵的技术方法。使用化学改性剂对

模拟站场设备内表面进行改性处理,形成一层疏水或超疏水纳米膜,增加设备表面的接触角,导致水无法结晶形成冰而附着在设备表面,可以达到防冰堵的目的。

1 实验过程与方法

1.1 模拟表面预处理

使用与天然气管道相同材质的钢块表面模拟站场设备内表面,用高速气流(5~10 m/s)冲刷2 h,清除表面层附着的微尘等杂质,并在湿度为50%~80%的室温环境中放置2 d。

1.2 化学剂表面改性

将十二烷基三甲氧基硅烷溶于正己烷,形成质量分数为50%的溶液。将甲基三甲氧基硅烷与十二烷基三甲氧基硅烷按物质的量为0.1:1的比例,先后溶于正己烷形成质量分数为50%的混合溶液。将长烷基三甲氧基硅烷有机溶液浸渍后的预处理模拟表面,在湿度为50%~80%的环境中放置2 d,形成可防冰堵的疏水纳米膜。将甲基三甲氧基硅烷与十二烷基三甲氧基硅烷的混合溶液涂敷于处理后的模拟内表面,在湿度为50%~80%的环境中放置2 d,形成可防冰堵的超疏水纳米膜。

1.3 表面性能表征

利用光学接触角测试仪(Dataphysics OCA 20)测试模拟表面改性前后的平均接触角,用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi 4700)观测模拟表面改性前后的形貌。在未改性和改性的模拟表面滴加质量相同的水液滴(每滴 0.05 g),将带液滴的模拟表面放置于 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的速冻环境中一定时间,观测其表面水滴结冰情况。

2 实验结果

对疏水改性和超疏水改性模拟试样进行接触角测试,未改性的试样表面接触角平均值为 35° ,疏水改性的试样表面接触角平均值为 103° ,超疏水改性的试样表面接触角平均值为 158° 。在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 速冻 20 min,疏水和超疏水表面的水滴均没有结晶成冰,而未改性的模拟试样在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 速冻 20 min 后,表面水滴全部结晶成冰(图 1)。在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 速冻环境中,将模拟试样倾斜放置(与水平夹角约 30°),用过冷水($1\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$)细流沿不同试样表面流淌,未改性的模拟试样表面马上出现结冰现象,而疏水和超疏水改性的模拟试样表面细流直接流过表面,未出现结冰现象。因此,模拟试样表面形成疏水和超疏水表面具有良好的防冰冻性能,使用化学剂改性防止天然气站场设备冰堵可行。

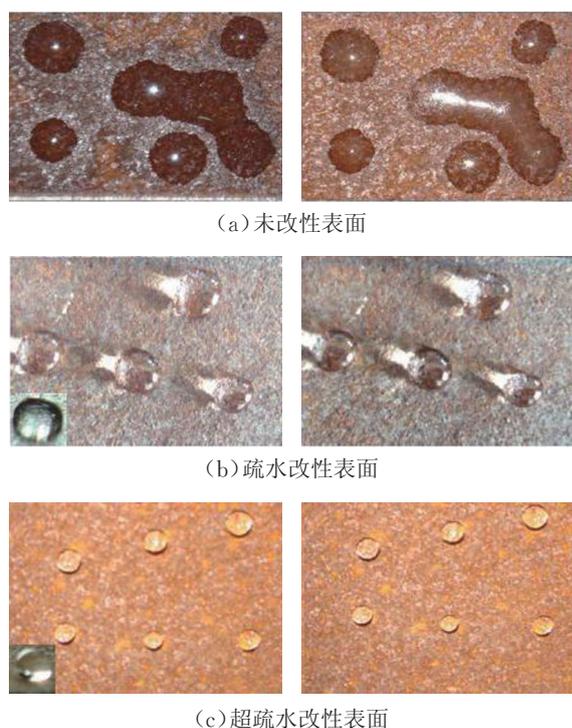


图 1 在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 速冻 20 min 条件下水滴在不同表面的结晶成冰情况

通过扫描电镜观察发现,模拟试样表面改性前后形貌没有明显变化(图 2)。超疏水表面改性后,在试样表面形成了仅为数十纳米的超疏水结构膜^[3-4],而疏水改性的分子膜更薄,仅为几纳米(图 3)。因此,表面改性没有改变站场设备表面的几何工作条件,不会影响站场设备的正常工作。此外,改性方法涉及的具体实施环境与存在冰堵的天然气管道环境类似,所以这种化学表面改性方法可以直接应用于减缓天然气管道的冰堵问题。

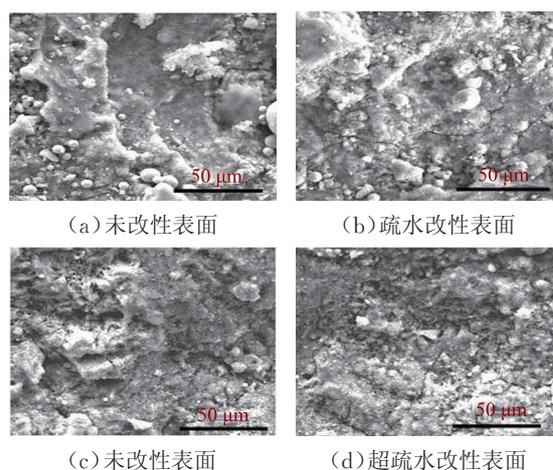


图 2 模拟试样表面改性前后 SEM 图

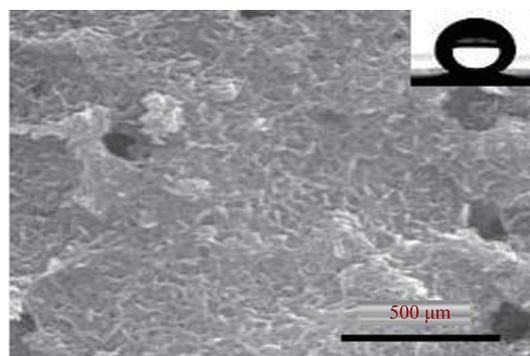


图 3 模拟试样表面超疏水改性后 SEM 图(右上角为接触角示意图)

3 理论分析

对于使用化学剂改性解决天然气站场设备冰堵问题的可行性,进行如下理论分析。

(1)水形成冰冻的过程,可以视作水分子结晶成冰的过程。

(2)假设水分子结晶的形核功为 ΔG_0 ,则在站场设备内表面水分子结晶成冰的形核功为 ΔG 。

$$\Delta G = f(\theta) \Delta G_0$$

$$f(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4$$

式中: θ 为设备表面的接触角。

(3)天然气站场设备内表面水的接触角通常为 $30^\circ\sim 40^\circ$,如果将设备内表面改性成为疏水性表面($\theta=90^\circ\sim 120^\circ$)或超疏水性表面($\theta=150^\circ\sim 170^\circ$),水在改性后内表面结晶成冰的形核功将大大增加,水无法形核结晶形成冰冻。取未改性的站场内表面接触角 $\theta_1=30^\circ$ (图4a),则其水分子结晶成冰的形核功为 ΔG_1 。

$$\Delta G_1=f(\theta_1)\Delta G_0=0.01286\Delta G_0$$

取经疏水改性处理的站场内表面接触角 $\theta_2=90^\circ$ (图4b),则形核功为 ΔG_2 。

$$\Delta G_2=f(\theta_2)\Delta G_0=0.5\Delta G_0$$

取经超疏水改性处理的站场内表面接触角 $\theta_3=150^\circ$ (图4c),则形核功为 ΔG_3 。

$$\Delta G_3=f(\theta_3)\Delta G_0=0.98714\Delta G_0$$

接触角越大,形核功越大,水越难结晶成冰。由 $\Delta G_2/\Delta G_1=38.88$ 可知,疏水改性内表面是未改性内表面形核功的38.88倍。由 $\Delta G_3/\Delta G_1=76.76$ 可知,超疏水改性内表面是未改性内表面形核功的76.76倍。所以经过疏水和超疏水改性,可防止水在设备内表面形核,使水无法结晶形成冰冻,达到防止冰堵的目的。

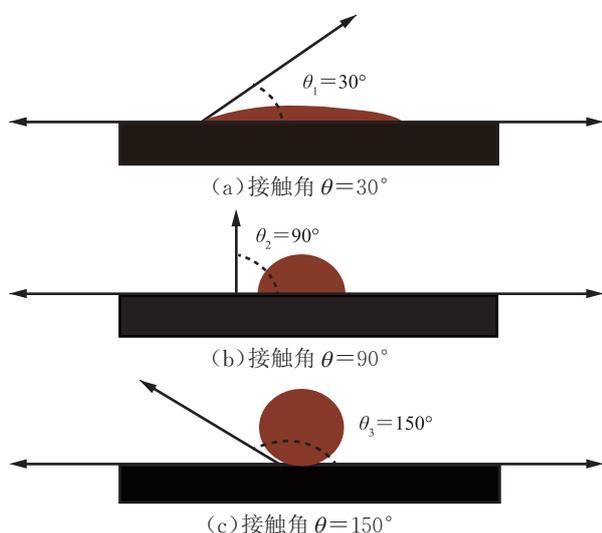


图4 水在不同接触角表面形核结晶示意图

短烷基三甲氧基硅烷及短烷基和长烷基三甲氧基硅烷有机溶液,具有无毒、密度低、易雾化、易于管道输送的特点,其能与天然气管道内壁以化学键结合,在站场设备内表面形成一层致密、稳定的疏水和超疏水分子膜。这层防冰堵膜的厚度仅为几纳米到数十纳米,不会改变设备内孔尺寸和形状,也不会影响设备的正常工作,而且这种方法实施简单、有效时间持续较长。

综上所述,通过表面改性能够使设备表面形成稳定的疏水或超疏水纳米膜,大幅度增加水在站场设备表面的成冰形核功,从而减少水在设备表面形核成冰的可能性。同时,形成的疏水或超疏水纳米膜的厚度极薄,不会影响站场设备的正常运行。因此,表面改性处理用于防治天然气管道站场设备冰堵具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] 公茂琼,吴剑峰,胡勤国,等.一种新型压差控制自适应节流膨胀阀[J].天然气工业,2006,26(2):120-122.
- [2] 姚燕山,唐琦.新型防冰堵装置:中国,CN201731704U[P].2011-02.
- [3] Gao X, Jiang L. Water-repellent legs of water striders[J]. Nature, 2004, 432(7013):36.
- [4] Zheng Y, Gao X, Jiang L. Directional adhesion on superhydrophobic butterflies' wings[J]. Soft Materials, 2007(3):178-182.

(收稿日期:2011-08-15;编辑:潘红丽)

作者简介:郭海峰,工程师,1979年生,2009年博士毕业于哈尔滨工业大学材料学专业,现主要从事天然气减阻剂、多功能化学添加剂、纳米材料等技术的研究工作。

电话:15930610835;Email:kjguohf@petrochina.com.cn

本刊声明

为了杜绝学术不端行为,净化科研环境,营造公平、公正、严谨、求实的学术交流氛围,保证学术性论文的真实性和原创性,保护知识产权,鼓励技术创新,本着对作者和读者负责的态度,本刊已全面启用“科技期刊学术不端文献检测系统(AMLC)”。该系统以《中国学术文献网络出版总库》为全文比对数据库,可检测抄袭、剽窃、伪造、篡改、不当署名以及一稿多投等学术不端行为。凡在本刊所投论文存在上述情况的,本刊将做出严肃处理,并保留在本刊和其他媒体公布其不正当行为的权利。

本刊编辑部将及时快速地传播科研领域的最新进展与成果,为广大科研工作者搭建公正、严谨、高效的交流平台,愿与广大作者、读者共同努力,坚决维护学术公信力。

《油气储运》杂志社