

以水化物储存天然气的试验研究

Gudmundsson J. S., 等著
M. Parlaktuna

翻译:赵铁峰*
(中国石油天然气胜利石油管理局石油勘察设计院)
校对:宋正治
(中国石油天然气管道科学研究院)

赵铁峰:以水化物储存天然气的试验研究,油气储运,1996(15)1 57~60

摘要 水化物是一种固体物质,当液态水和天然气在压力下混合时,就会形成水化物。水化物沉积在管道和设备内,会造成堵塞和压力下降。脱除液态水、注甲醇、提高温度和降低压力是清除和防止管道系统生成水化物的方法。对储存在大气压力和冰点以下的天然气水化物的稳定性进行了试验研究,天然气水化物可在压力为2~6MPa和温度为0~20℃的搅拌器中生成,水化物冷冻和储存在温度为-5℃、-10℃和-18℃的深冷器中,如果在常压下保持冷冻,天然气水化物在10d内保持稳定。

主题词 水化物形成 储存 天然气

在石油和天然气工业中,天然气水化物的形成是众所周知的,但它不应是个问题,相反地它有可利用价值。水化物体积远远小于天然气体积,在标准条件下,水化物体积比天然气小150~170倍。一般的天然气水化物按质量含有15%气体和85%水,因此水化物可以用于大规模储存天然气。Benesh建议利用水化物提高天然气供给系统的负载系数,他认为在适当的温度和高压下,液态水和天然气混合后就可生成水化物,然后将水化物储存在能够保持稳定的温度和压力下。当供气系统需要天然气时,在低压下将水化物熔化。

在Benesh列举的例子中,假设天然气水化物在大约10℃和3.5MPa下生成。为了在常压下保持稳定,水化物必须储存在零下温度(约-32℃)。这表明天然气水化物必须储存在高于平衡线的压力和温度下。

如果不将天然气水化物储存在大气压力和零下温度,也可以将水化物储存在高压和高于常温条件下。例如,Chersky等人建议使天然气水化物在高压下生成,然后在2~5MPa的压力管道中储存和运输。Nierman给出另外一种压力储罐的例子,他建议在海底400~600m深处的容器里生成和运输水化物,以保持所需要的压力。

一、实验工作

甲烷水化物于-15℃时的平衡压力约为1.6MPa。在这种状态下,假设提供足够的热能,则甲烷水化物将分解成气体和水/冰。天然气的平衡压力(水化物生成压力)要比纯甲烷水化物低得多,丙烷对降低平衡压力特别起作用,乙烷也能降低平衡压力但不如甲烷。图1所示在甲烷中加入乙烷和丙烷时对甲烷水化物(实际上是甲烷混合物的水化物)生成压力的影响。此曲线是由CSMHYD计算机软件绘制的。

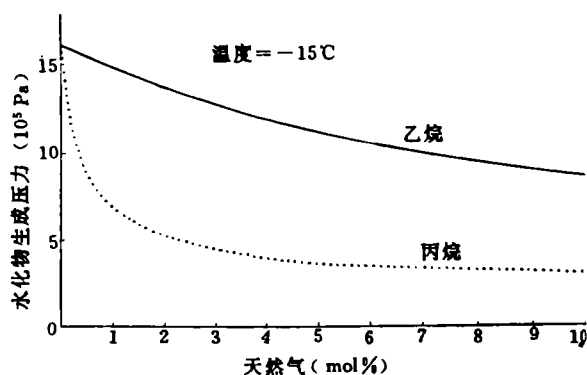


图1 加入乙烷和丙烷对甲烷水化物生成压力的影响
由92 mol%的甲烷、5 mol%的乙烷和3 mol%

* 257001, 山东省东营市。

的丙烷组成的混合气被用于本次实验,用它代表北海的天然气。图2所示这种混合气温度在 $-20\sim 20^{\circ}\text{C}$ 之间的计算平衡线。当温度为 -15°C 时,其平衡压力计算结果为 0.45 MPa ,因此,加入 $5\text{ mol}\%$ 的乙烷和 $3\text{ mol}\%$ 的丙烷后,能降低平衡压力约 1.15 MPa 。不仅如此,混合气水化物储存在大气压力下足以低于其平衡压力。

图3所示试验用的高压容器设置。该容器的总容量大约 600 mL ,试验前用真空泵将容器抽空,大约 60 mL 蒸馏水被泵入容器内,然后将容器充满试验用的混合气,并使其达到预定的压力。水化物容器将配备一个安装在底部并通过内部驱动的磁力搅拌器,采用热电偶测量容器内温度,采用精确压力计测量容器内压力,该水化物容器用不锈钢制成,额定压力为 70 MPa 。试验工作包括在高压容器内使混合气形成水化物,容器放在制冷器内,制冷器温度逐渐从室温降到冰点以上,容器压力控制在 $2\sim 6\text{ MPa}$ 之间。在各试验的最后,高压容器放在温度为 -18°C 的深冻器中,使容器保持压力,水化物和液态水就冻结在一起。在深冻器内大约 24 h 后卸压,立即打开容器取出冻结混合物,并在一个开口的玻璃烧杯内将水化物分成若干基本上相等的样品,然后将玻璃烧杯放在 -5°C 、 -10°C 或 -18°C 的深冻器内,立即称出其中一个样品重量,放在熔化槽内。此样品提供一个参照点,用以说明从容器中取出的冻结物中有多少是水化物。

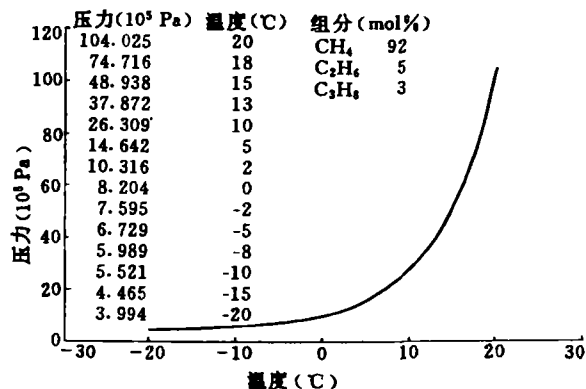


图2 含甲烷、乙烷和丙烷分别为 $92\text{ mol}\%$ 、 $5\text{ mol}\%$ 和 $3\text{ mol}\%$ 的天然气混合物的平衡曲线

图4所示水化物熔化槽的试验设置,该装置包括一个与水压计连接的 150 mL 的透明容器(稳定槽),透明容器内可以安装一个 20 mL 量筒。试验时,将 $5\sim 10\text{ g}$ 冻结水化物放在量筒内计量。量筒放在熔

化槽内,立即关闭熔化槽,开始监测气体释出。水压计/阀的布置要保证释出的气体作用于压力计,当压力计达到压差 $6.9\sim 9.8\text{ kPa}$ 时,连接熔化槽的阀关闭,而通向大气的阀打开。因为压力计和接头的容量,可以根据理想气体定律精确计算出气体的释出量。试验期间,水化物气体在 $45\sim 60\text{ min}$ 内释出 $25\sim 50$ 次,直到水化物在熔化槽内完全熔化。

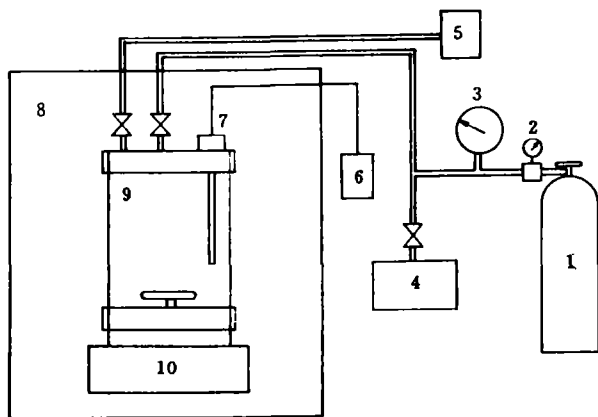


图3 高压水化物生成容器的试验设置

1—气瓶; 2—调压器; 3—压力计; 4—真空泵; 5—水泵; 6—数字温度计; 7—热电偶; 8—恒温水塔; 9—高压槽; 10—磁力搅拌器

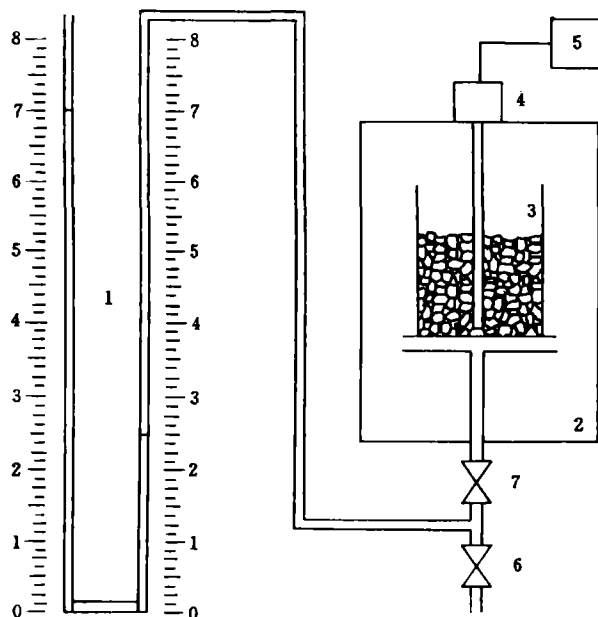


图4 水化物熔化槽的试验设置稳定性结果

1—压力计; 2—稳定槽; 3—水化物熔化槽; 4—热电偶; 5—数字温度计; 6—排泄阀; 7—控制阀

定时取出玻璃烧杯内的冻结水化物样品,通过熔化测量样品的含气量。这些样品暴露在常温下几

分钟,称出重量,然后转移到熔化槽内,样品放在大气压和常温下大约为 20℃ 的密闭试验容器内熔化(见图 4)。试验容器没有被抽空,因此水化物首先被空气包围,允许混合气水化物慢慢熔化,水化物释出气体很快通过一个水压力计排出,这可使熔化槽接近于大气压。在水化物开始熔化时,试验槽内压力比常压高,最大为 0.01 MPa,气体释出量随时间推移而减少,试验槽内压力比常压稍高。固体水化物的温度在熔化期间测量,不需要控制熔化槽的导热速度,熔化期间释出气体的组分采用气相色谱仪抽样测量。

采用冻结水化物方法储存天然气的试验研究分两个阶段进行。在第一阶段进行了 11 次水化物生成试验,在第二阶段进行了 7 (101~107) 次水化物生成试验。试验侧重研究在冷冻条件(-5℃、-10℃和-18℃)下储存水化物的稳定性。

图 5 所示 101 水化物生成试验的容器压力和温度随时间变化曲线图。容器压力的降低在三个区域最明显,在第一个区域是因为冷却时气体比容的下降;在第二个区域是由于水化物的生成(气体消耗);在第三个区域也是由于冷却时气体比容的下降。

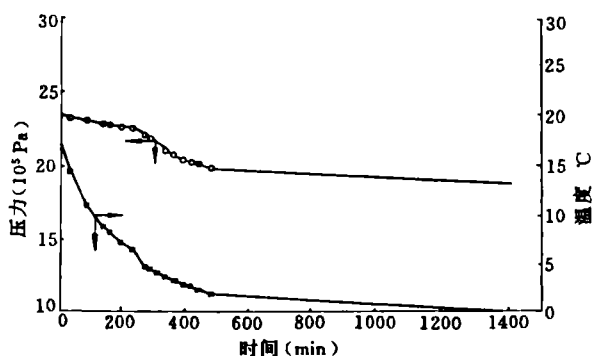


图 5 101 水化物生成试验的容器压力和温度随时间变化曲线

图 6 所示 101 试验的容器压力和温度数据图。在图中随着时间从右到左绘制试验点,图上也绘制了两条平衡曲线,平衡曲线 1 表示试验气体混合物的组分,平衡曲线 2 表示试验末气体混合物的组分,曲线是用 CSMHYD 软件计算出来的。从图 6 可以看出,当天然气混合物冷却至低于平衡温度 4~5℃ 时,水化物开始形成,当水化物生成试验停止大约 23 h 后,气体/水/水化物系统达到化学平衡。

图 7 所示 1、7 和 8 试验的容器压力和温度曲

线,这些水化物生成试验容器的初始压力分别为 2.5 MPa、4 MPa 和 6 MPa。这些试验的特点与图 6 的 101 试验相同。容器压力下降的第一个区域位于平衡曲线左侧,即当气/水系统冷却至 4~5℃ 时,水化物开始形成。

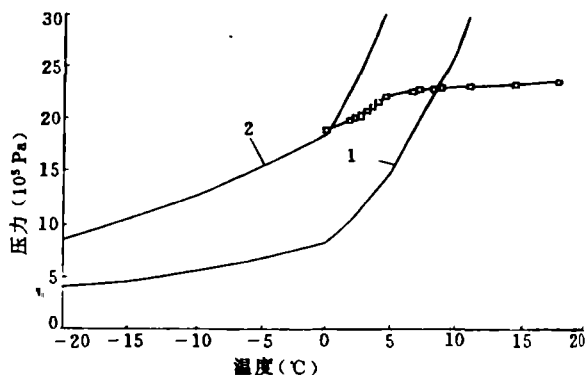


图 6 101 试验的容器压力和温度数据曲线

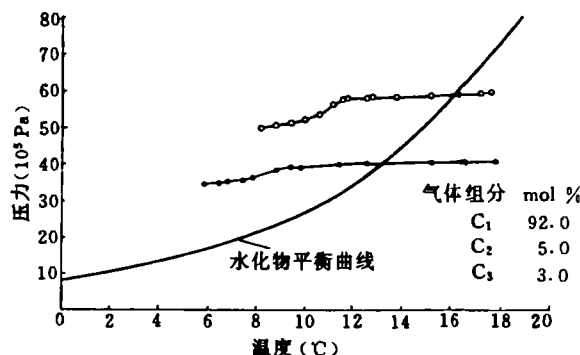


图 7 不同初始压力(1、7 和 8)试验的容器压力和温度曲线

在 101 水化物生成试验中,采用 60 mL 蒸馏水和 540 mL 混合气。根据试验结束时混合气的质量平衡计算,水化物生成中消耗了 16.2 mL 的水,即 27% 的水转化成水化物。在其他试验中,第一次水化物生成后,可以通过加进更多的混合气来提高容器压力。在这些试验中,容器内较高百分比的水转化成水化物。在 101、102 和 104 试验中,转化成水化物的百分比分别为 27%、34% 和 44%。转化成水化物的水量取决于容器加压程度,试验不同的水化物在冷冻期间一样稳定,它们熔化还原成混合气的过程相似。通过熔化可测量深冻器内储存的水化物/冰样品的含气量。图 8 所示 104 水化物生成试验的一个样品还原的气体量,该样品储存在 -18℃ 下 2 d。当样品放入熔化槽时,样品中心的温度增至大约 -1℃,样品

周围温度稍高些(约 0°C), 在 20 mL 量筒中的水化物/冰需要大约 45 min 熔化。样品中心温度随时间变化曲线图和熔化过程中还原的气体量见图 8。当所有水化物/冰样品已熔化, 由于外部的热传递, 盛样品的量筒温度开始升高。储存在深冻器内的所有水化物/冰样品要进行同样的气体回收测量。

图 9 所示在 101、103 和 104 试验中生成的水化物的稳定性。将计算出的气体释放量与每次试验从水化物容器取出后立即测量的样品进行对比。图 9 中的三条曲线几乎是平行的, 这说明与打开水化物容器后立即测量的对比样品比较, 储存期间无气体从样品中释出。储存在温度为 -5°C 深冻器的 101 试验的水化物样品释出的气体量平均为 11.3%; 储存在 -10°C 下的 103 试验的水化物样品释出的气体平均为 3.4%; 储存在 -18°C 下的 104 试验的水化物样品释出的气体量平均为 0.85%。图 9 中的各点表示同一个水化物试验中的不同样品, 在 -18°C 下储存的第三个样品释出的气体量最少(0.33%), 其释出气体百分比的变化可能是由于取样和测量误差。从图 9 中可以发现储存在冷冻条件下的样品能够保持稳定。

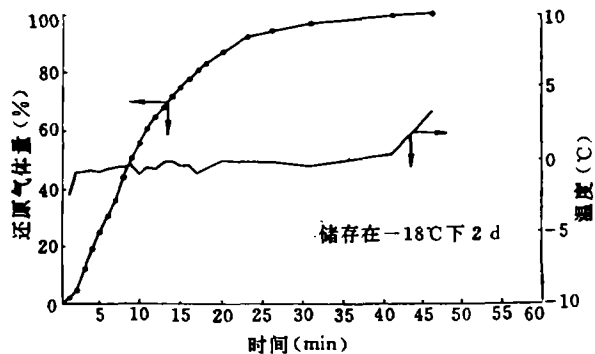


图 8 104 试验中水化物还原的气体量

通过熔化可测量 101 试验生成的水化物释出气体的组分。这些样品是储存在 -5°C 下分别于 1、2 和 7 天后, 打开水化物容器立即取出来的。图 10 所示水化物/气体组分的测量结果。实测值几乎是不变的, 表明冷冻的水化物组分在储存期间没有发生变化。测量储存在 -10°C 和 -18°C 下水化物时, 发现同样的特点。在 101 试验生成的水化物中, 甲烷占 69.4%, 乙烷占 15.7%, 丙烷占 14.72%, 这些组分都是当样品从容器中取出后立即测量得出的。用 CSMHYD 法预测的该水化物平衡曲线低于初始相同组分混合气的水化物平衡线, 但在 $-20 \sim -5^{\circ}\text{C}$

区域, 平衡曲线高于大气压 0.1~0.2 MPa, 进一步表明冻结的水化物在储存期间确实相对稳定。

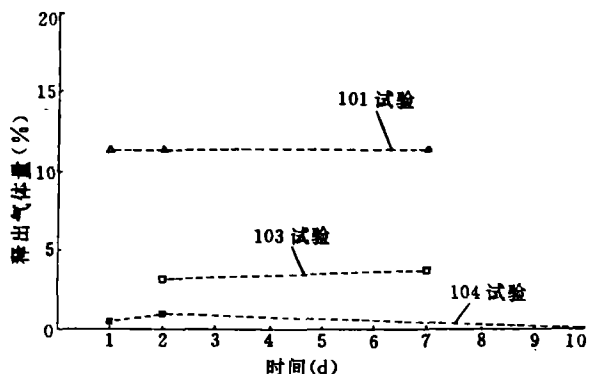


图 9 分别储存在 -5°C 、 -10°C 和 -18°C 下的 101、103 和 104 试验的水化物释出的气体百分比

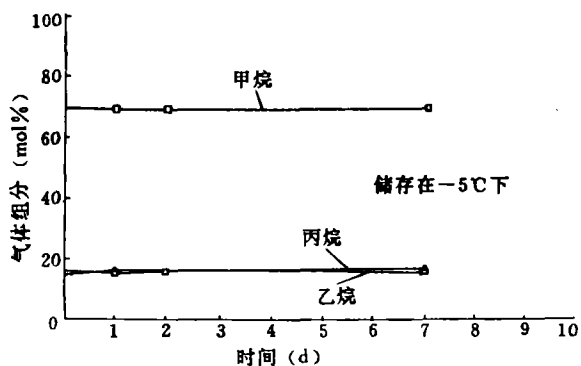


图 10 101 试验的水化物样品释出的混合气组分

二、讨 论

在大气压和大约 -15°C 条件下天然气水化物不会分解成气体和水/冰, 除非提供大量的热能, 在绝热条件下储存在零度以下的天然气将保持相对稳定。

试验研究表明, 如果水化物样品暴露在常温下长达几分钟, 某些气体就会释出。因此, 应最大限度地避免将水化物暴露在常温下, 在冷藏室内处理水化物将有利于实验室试验。

试验结果表明, 天然气水化物对短期暴露在常温下比长期暴露在深冻器的空气中更敏感。储存在空气中时天然气水化物比天然气更不稳定, 这仅仅因为分解的驱动力将更大些。

图 9 提供试验研究的主要结果。从图中可以看

(下转第 64 页)

在恒定温度和流速下,利用式(18)可以把实验室数据预测的蜡沉积速度应用到实际管道上。同样的概念可以用到多相流蜡沉积模型中去。

图 1 的试验数据可以通过曲线拟合转变成方程式,并且和新的蜡沉积模型结合起来。

放大的步骤如下:

(1)进行紊流环道试验,获得与图 1 相似的试验数据。建议进行四个流量的试验,以便更准确地将试验数据变为方程式表达。

(2)通过传热计算确定实际管道各处温度,同时计算管道内流速 V 。

(3)根据试验数据确定相同的温度和速度下管道的蜡沉积倾向 Ω 。

(4)确定出口、入口断面的油温差与管段长度的比率 dT/dL 。

(5)根据下式确定实际管道蜡沉积速度:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_F = \Omega_M \left(VD \frac{dT}{dL}\right)_F \quad (19)$$

式中 D ——实际管道的内径。

这个新建立的蜡沉积模型是半经验的动力学模型,因为式(18)的函数 F_1 和 F_2 必须由试验确定。

这个蜡沉积模型可以用到传统的管道设计程序中,计算蜡沉积量、有效管内径、温度和沿线压力分布。

(未完待续)

译自《Offshore Technology Conference 7778》

(收稿日期:1995-09-14)

编辑:张淑英

(上接第 60 页)

出天然气水化物在冷冻储存 10 d 期间保持稳定,此外,从图中也可看出储存在 -5°C 下的水化物释出的天然气量平均为 11.3%,储存在 -10°C 下的水化物释出的天然气量为 3.4%,但是储存在 -18°C 的水化物实际上没有释放出任何气体。必须强调的是,储存在 -5°C 和 -10°C 下的水化物从容器打开时就开始释出气体,直到 1~2 d 后对第一个样品进行测试时为止。可以认定,气体从开始储存时就释出,也许在第一个小时或更短的时间内。

在大规模生产天然气水化物的工厂里,打开水化物容器后立即释出的天然气很容易被回收和再利用。但是有必要了解引起气体释放现象的原因,一种可能的解释涉及到水化物微粒外侧形成的冰保护层,当水化物从 -18°C 增至 -10°C 和 -5°C 时,保护层就会形成,释出的气体大部分产生于天然气水化物的表面——暴露在周围大气的表面,水化物分解后将留下一层冰,这层冰就是水化物的保护层。

除了天然气混合物,冻结水化物的概念也可以用于其他气体,例如 CO_2 水化物,因此该概念可以

应用于未来为防止 CO_2 在大气中聚集而采用水化物的形式将 CO_2 储存在海上的工艺。

三、结 论

(1)天然气水化物在压力为 2~6 MPa 和温度为 $0\sim 20^\circ\text{C}$ 的搅拌器中生成,当容器中气体/天然气冷却至低于理论平衡曲线 $4\sim 5^\circ\text{C}$ 时,水化物就会形成。

(2)储存在大气压下 -5°C 、 -10°C 和 -18°C 的深冻器内的天然气水化物不会随时间分解,在 10 d 测量期间水化物保持稳定。

(3)假设的冻结水化物方法,适合于被测试的标准天然气混合物。

译自 SPE《Production & Facilities》

1994 年 2 月

(收稿日期:1995-07-03)

编辑:彭灵羊