

长距离输气管道水合物的预测分析及防治技术研究

杨轩昊 刘健佚 陆 宽 (中国石油工程建设有限公司北京设计分公司, 北京 100085)

摘 要: 为提高长距离输气管道水合物防治效果, 介绍了输气管道水合物的主要形成条件, 分析了常用的输气管道水合物主要预测方法, 并重点研究了输气管道水合物的防治措施, 分析对比了这几种常用防治措施, 以期通过综合应用这些措施, 能有效提高输气管道水合物的防治水平, 更好的保障长距离输气管道的安全稳定运行。

关键词: 输气管道; 水合物; 形成条件; 预测方法; 防治措施

近几年, 伴随着国家的快速发展, 天然气工业的地位也随之提高。随着人们对燃气的需求量与日俱增, 其运输模式也必然会引起人们的关注。天然气管道是燃气运输最重要的渠道, 其在输油过程中的安全保养与每日保养是当务之急。

为了使得油气资源得到有效利用, 在国内铺设了许多天然气和天然气混合输送管线。这些管线的安全与运营管理问题也越来越突出。天然气的运输过程十分复杂, 需要克服许多的技术难题。其中一个难点是水合物的结冰现象。

在天然气的管道运输中, 在特定的环境下, 受到温度、压力、pH 值的影响, 天然气中的水气会和燃气结合形成冰状的固体颗粒。从显微角度看, 固态物质是由于分子入侵结合在一起而形成的, 随后就会变成类似于冰的物质。在高压和低温的环境下, 水合物形成的机率大大的增加, 当分子结构较小时, 水合物形成的难度大。由于天然气需要在高压密闭的环境中输送, 在加上节流的特性, 导致天然气输送中存在大量的水合物, 这些水合物的存在会对管线的安全运行造成极大的影响, 严重的甚至会造成运输管道的损伤和人员的伤亡事故。因此, 开展天然气管线水合物的有效预防与控制, 将为今后的风险评估、应急预案的制定、有效地应对突发事件提供技术支持和借鉴。

1 水合物形成条件分析

在天然气的管道运输中, 在特定的环境下, 受到温度、压力、pH 值的影响, 天然气中的水气会和燃气结合形成冰状的固体颗粒。其结构类型包括 I、II、H 型。通常在满足下列条件的情况下容易产生水合物: ①天然气中有着大量的水气, 也温度较低; ②天然气输送管道的压力足够大; ③在流动中遇到压力波动。在阀门、弯头、异径管等处, 由于流速、压力波动和气流方向变化而产生的扰动是形成水合物的辅助条件。如节流器等会产生局部阻

力, 以及晶体的出现, 容易形成水合物。在管道中注入甲醇之前, 必须对环境进行仔细的检查, 依据工况确定水合物产生的可能性以及水合物产生的多少, 从而确定甲醇注入量。

2 水合物形成预测方法选用

在水合物的形成预测上, 目前有多种预测方法。其中, 经验图解法应用起来较为便捷, 且具有较高的准确度, 但是对于含硫化氢的气体, 其计算值存在着很大的误差。波诺马列夫法通过对大量的试验资料的分析, 得到了不同浓度的天然气水合物的函数关系, 这种方法应用较为便捷, 但是精度较低。气-固平衡常数方法适合于含典型烃类成分的非硫化氢, 但在含硫管线上的计算值存在很大的差别。如果采用高压可视性液体实验设备, 采用板中、板低气体的方法, 可以很好地证明计算的效果, 但是, 实验的先决条件是购买一台高压可视化液体设备, 设备必须包括反应釜、孵化器、数据采集、观测盒及其它仪器, 其造价约为 20 多万元, 成本较大。综上所述, 采用成熟的模拟软件对水合物的形成进行预测是较为经济的方法, 本文选择的模拟软件为 PIPEPHASE。

3 输气管道冰堵防治

水合物也叫水化物, 是一种包含大量水分的化合物。在这种情况下, 水可以通过与其它部位的配合, 比如水合金属离子, 或者通过共价的键合, 比如三氯乙醛。天然气中的一些成分与水在一定温度和压力下生成, 其外形酷似冰雪, 密度在 $0.88\sim0.90\text{ g/m}^3$ 之间。结果显示, 水合物为笼状的晶体包络, 通过氢键的作用使水分子与其发生相互作用, 从而使其成为一个由晶格所包裹的笼状晶体。

天然气输送过程中出现的水合物结冰现象, 不但会对天然气供应的正常进行造成很大的影响, 而且会造成重大的经济和生命安全隐患。通过分析水合物的生长状况, 可以推断出最有效的抑制水合物

的途径,进而使水合物的生存环境受到破坏。也就是制造出不利于产生水的环境:高温,低压,除去自由水,减少水的露点。

从天然气水合物的生成条件来看,水合物的生成是由水汽引起的,而温度和压力则是其产生的外部原因。因此,要避免水合物的生成,必须从两个角度来考虑:①增加气体的温度;②降低气体中的水气。

提升管道中天然气的温度,可以在节流阀前设置加温装置,也可以在管道上铺设加热管,保持天然气温度始终不低于水合物形成温度,可以有效的降低水和物形成的概率。

4 水合物防治技术的应用

由于水合物的存在,会造成井眼或油气管道阻塞,从而对气井的安全运行造成一定的不利影响,因此需要采取必要的措施进行综合防治:①干燥气体(脱水):天然气的含水量是产生水合物的重要原因,所以从天然气中除去水分是防止水合物产生的最基本方法;②增加空气流动的温度(加热器):增加温度阻止形成水合物的本质在于将气体流动的温度升高至产生的水合物的程度,其加热方式包括蒸发器和外套加热;③添加防冻剂:将能减少水合物形成的各种气体的水合物抑制剂添加到气体中,以减少气体的露点和抑制水合物的形成。

天然气在运输过程中产生的水合物具有以下四个明显特征:①存在液态水或自由水,且天然气的温度低于水露点;②运输环境具有温度低、压力大的特征;③流速较高,在流道狭窄处的压力波动较大;④气体具有较高的变化率和存在的晶核。在工程实践中,通常使用下列四种控制技术,下面进行各种技术的介绍和对比。

4.1 脱除水分

低温,吸收,吸附为常见的脱水工艺。后两种方式在天然气行业得到了普遍的使用。该技术主要应用在气田外输流程,降低输入到管道中水气的含量。

4.1.1 低温法

采用高压天然气进行膨胀冷却,或采用气波机进行膨胀冷却,该技术适用于高压天然气。如果要使用低压天然气,则需要增压处理,过程复杂,经济性差。

4.1.2 溶剂吸收法

目前在天然气行业中使用最为广泛的一种技术。它是利用对水的吸附性好的溶剂,使其与气体充分接触,使水进入这种溶剂,从而实现了脱水。

4.1.3 固体吸附法

利用具有致密孔的固相粒子,有选择地吸收液体中一定数量的水分,粘附于固体颗粒的外表面,由此可以将液体的混合液分开。

4.2 加热

通常将燃气供热分成两类:一种是直接供热,另一种是间接供热。长输管线的直径和流量一般都很大会,气体材料的热传导系数也比较小,对管线进行加热的难度比较大,成本较高。该技术在输气系统中常被应用在进、出站场。

4.2.1 直接加热法

在天然气进出场站之前,将天然气温度加热到水露点以上,保证在站场内部不会产生水气,同时出去管道中原有的水气。

4.2.2 间接加热法

对输送管道部分管段进行加热,或者在燃气管道上加装保温层,保证天然气温度在水露点以上。

4.3 降压

管道的压力降低对水合物的形成不利。但是在干线运输中压力为确定值,该方法不适合。

4.4 添加抑制剂

在运输中加入化学药品可以产生一种与水合物形成正好相反的环境,从而抑制了结晶的形成。该方法成为油气管道运输中最实用的方法。抑制剂包括动力学抑制剂、热力学抑制剂、防聚剂和复合抑制剂。

4.4.1 动力学抑制剂(KHI)

导致晶体的生成速率下降,晶体的生成变得迟缓,从而阻碍了晶体的正常发育,从而使晶体的稳定受到阻碍。该类抑制剂的主要种类有生长抑制剂、聚集抑制剂和双重功能性抑制剂。其特点是抑制能力强,毒性低。

4.4.2 热力学抑制剂

依赖于减少水的活性。随着水的活性降低,形成水合物的需要降低。随着水的活性下降,热力学抑制剂对水合物形成的影响呈直线上升趋势。目前常用的抑制剂有CH₃OH、乙二醇、二甘醇等。但是该类抑制剂需要较大的用量才有效果,且具有较强毒性。

4.4.3 防聚剂(AAs)

AAs是一种有亲缘的介面活性物质,它能阻止水合物的聚集,使得水合物在油气中保持液态。该类抑制剂在油水混合应用广泛,根据性能差异,主要可以分为三类:传统表面活性剂类AAs、聚合物类AAs、天然活性物AAs。

4.4.4 复合型抑制剂

通过对目前的抑制剂结构进行改进,研制出具有较好抑制剂性能的新型低剂量水合物抑制剂。常用的增效剂有甲醇、乙二醇、PEG、胺类碳水化合物等。

实践证明,采用减压解堵法可有效地化解大范围的冰堵现象,而采用加温解堵法可有效地化解部分管段的结冰。对比之下,降压解堵法有着更高的效率。即在对正常工作生产没有影响时,降压解堵法应优先采用。

5 研发出的新型防治措施

在对以上几种防治技术进行综合分析以后,可以得到以下结论:①脱水多用于气田外输处理流程;②在天然气进出场过程中常采用加热的方法;③在输气管道下游,同时具备调峰能力的情况下,降压法具有较好的效果;④在油气远距离输送中,添加抑制剂成为了最适合的方法。

当前水合物抑制再实际使用过程中也存在一定的缺陷,由于使用量巨大,造成成本的急剧上升。再实际生产中,生产成本和效率也是评价产品的重要指标。在这种情况下,开发人员研制出了多种抑制剂,这些抑制剂成本低廉、效率高,并且适合于长距离输送管线:①KDI是一种新型的水合物抑制剂,它具有良好的抑制水合物的能力,比常规的PVP具有更好的效果。在此基础上,在抑制剂中添加20%甲醛,可以将四氢呋喃水溶液的结晶温度降低至 -14.5°C ;②DYP抑制剂是一种新型的动力学天然水合物抑制剂,这类抑制剂更适合工业化生产;③将一种长链型的单体加入到二元共聚体系中,制备出三元长侧链型共聚抑制剂YHHI-1。

6 结语

总结了国内外油气输送中水合物的防污技术,目前水合物防治的方法主要有四类:脱水、加压、升温、添加阻燃剂。水合物防治的方法有多种,从实际使用情况来看,添加抑制剂是最为广泛的。

①在天然气湿气外输过程中,为了避免管道内的水合物发生阻塞,应采取增加气体输送的温度和添加抑制剂等措施;②当天然气外输管道被水合物堵住后,如果没有造成管道的完全堵塞,就可以通过减少输入量的方式缓解管道压力。同时,提高抑制剂输入的数量,在水合物溶解到一定程度时快速增加输入,提高水的流速和温度,能够有效的抑制水合物的产生;③当管道内的气体被水合物彻底阻塞时,必须切断气体的输送,使管道内的压力发生变化,使其自行解体,由于这一过程耗时较长,所

以在对外输送过程中,应特别注意外部输运过程中外部的压力和温度,在气温下降的情况下,可以增加输入量;④针对天然气水合物的成因,提出了防治对策,仍然难以彻底消除水合物对油气运输造成的危害。所以需要进行新的防治技术的研发,提升水合物防治的经济性和有效性,从而提升天然气的运输效率和安全水平。

7 展望

水合物的产生对油田的开采和输油的安全生产产生很大的影响,采用干燥、压力控制法、加热法和注入化学抑制法能抑制水合物的形成。目前,我国每年新增的管道铺设距离都在持续增长。在油气运输过程中,会产生大量水合物,若仅仅依靠水合物抑制剂,则问题难以得到解决。

近年来,我国石油天然气勘探和油气勘探的迅速发展,开采深度不断加深,地质条件更加适宜水合物的生成,给水合物的防治带来了新的困难。以目前的化学抑制技术为依托,进一步加强对热力学抑制剂的研发,研制出能够抑制水分活性的新型试剂;开发动态抑制剂,以克服其在环境中的可溶性及有效性受到环境温度的制约,并对两种抑制剂的比例进行优化。计算机高速的计算能力使得抑制剂分子作用机理的研究变得容易。技术工作者可以使用SCADA监测管线上的压力变化趋势,并根据现场采集的资料推算出这一区域的天然气含水量,以此来预测可能出现的结冰区,并采取监测管路的操作参数,以避免在输气管道中形成水合物。

参考文献:

- [1] 刘晓龙,刘凯,董炳群,巩涛,孙超,马光皎.外加电流阴极保护技术在输油管道中的应用及效果评价[J].全面腐蚀控制,2021,35(10):30-33.
- [2] 刘振翼,万嵩,李明智,何阳华,杨明,郑登峰.输油管道清管工艺中硫化氢提放散安全性研究[J].安全与环境学报,2021,21(05):64-66.
- [3] 王慧锋,张志友,等.浅谈输油管道中间站义务应急队建设中存在的问题与解决策略[J].中国石油和化工标准与质量,2021,41(18):80-82.
- [4] 李重剑,孟迪.天然气管道工程中清管工艺技术的研究[J].石化技术,2016,23(12):1.
- [5] 吴振亮,陈刚.长距离输气管道的清管工艺及常见问题[J].云南化工,2018,45(5):1.

作者简介:

杨轩昊(1992-),男,汉族,河北深县人,2018年毕业于西澳大学化学工程专业,硕士研究生,助理工程师,从事天然气集输工作。