

## 柔性管内衬高密度聚乙烯的 气体渗透行为研究

张冬娜<sup>1,2</sup> 李厚补<sup>1,2</sup> 戚东涛<sup>1,2</sup> 丁楠<sup>1,2</sup> 邵晓东<sup>1,2</sup> 魏斌<sup>1,2</sup> 蔡雪华<sup>1,2</sup>

1. 中国石油集团石油管工程技术研究院 2. 石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室

**摘 要** 柔性管内衬材料的气体渗透行为对管材的气体输送效率及管材的使用寿命等都具有非常重要的影响,为此,针对目前国内广泛使用的柔性管内衬材料——高密度聚乙烯(HDPE),使用压差法对其气体渗透行为进行了研究。试验使用的渗透测试气体分别为CO<sub>2</sub>及CH<sub>4</sub>,测试温度为30~80℃,对不同测试条件下所获得的渗透系数、溶解度系数及扩散系数进行了分析,并使用煤油模拟油气耦合环境,研究了不同环境下HDPE的气体渗透行为。结果表明:①不同温度下CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>在HDPE中的气体渗透系数满足阿伦尼乌斯方程,两种气体透过HDPE的表观活化能分别为32.61 kJ/mol及43.84 kJ/mol;②随着温度的升高,CO<sub>2</sub>的扩散系数变化不明显,溶解度系数逐渐增加;③随着温度的升高,CH<sub>4</sub>的扩散系数逐渐增加,溶解度系数变化不明显;④在模拟油气耦合介质的测试中,煤油起到了溶胀及增塑作用,CH<sub>4</sub>在煤油浸泡HDPE中的扩散系数及渗透系数增加。

**关键词** 柔性管 内衬材料 气体渗透 高密度聚乙烯 油气耦合 溶解度系数 扩散系数

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2017.03.014

## Gas permeation behaviors of high-density polyethylene as a liner material of flexible pipes

Zhang Dongna<sup>1,2</sup>, Li Houbu<sup>1,2</sup>, Qi Dongtao<sup>1,2</sup>, Ding Nan<sup>1,2</sup>, Shao Xiaodong<sup>1,2</sup>, Wei Bin<sup>1,2</sup> & Cai Xuehua<sup>1,2</sup>

(1. CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an, Shaanxi 710072, China; 2. State Key Laboratory of Performance and Structural Safety for Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials, Xi'an, Shaanxi 710072, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 37, ISSUE 3, pp.104-110, 3/25/2017. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

**Abstract:** The gas permeation behavior of liner material of flexible pipes is of great significance to its gas transmission efficiency and service life. High-density polyethylene (HDPE) is widely used as the liner material of flexible pipes in China. In this paper, its gas permeation behavior was studied by the differential pressure method. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> were taken as test gas and tests were carried out at 30–80 °C. The permeability coefficient, solubility coefficient and diffusion coefficient of HDPE in different test conditions were analyzed. Kerosene was used to simulate the coupled oil and gas setting, and the gas permeation behaviors of HDPE in different environments were measured. It is shown that the gas permeability coefficient of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> through HDPE at different temperatures meet the Arrhenius equation, and the apparent activation energy of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> through HDPE is 32.61 kJ/mol and 43.84 kJ/mol, respectively; that with the increase of temperature, the diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> doesn't change greatly while its solubility coefficient increases gradually, and the diffusion coefficient of CH<sub>4</sub> increases gradually while its solubility coefficient changes little; and that in the tests to simulate coupled oil and gas media, kerosene plays a role in swelling and plasticization, so the permeability coefficient and diffusion coefficient of CH<sub>4</sub> through HDPE soaked in kerosene both increase.

**Keywords:** Flexible pipe; Liner material; Gas permeation; High density polyethylene (HDPE); Coupled oil and gas; Solubility coefficient; Diffusion coefficient

**基金项目:** 国家自然科学基金项目“油气耦合介质在热塑性塑料中的渗透特性及机理研究”(编号: 51304236)、陕西省自然科学基金项目“酸性气体在热塑性塑料中的渗透特性及机理研究”(编号: 2014JQ6227)。

**作者简介:** 张冬娜,女,工程师,博士;2013年毕业于西北工业大学并获博士学位;主要从事油气集输用非金属管的研发工作。地址:(710072)陕西省西安市锦业二路89号。电话:(029) 81887597, 13891849739。ORCID: 0000-0001-9156-3551。E-mail: zhangdna@cnpccom.cn

## 1 研究背景

与传统钢管相比,以热塑性塑料为内衬的柔性管(也称 RTP 管、增强复合管等)具有耐腐蚀、柔韧性高、疲劳性能好等优点,现已普遍应用于油气地面集输管线,并且在海洋油气集输领域也开始应用<sup>[1]</sup>。作为内衬的热塑性塑料通常使用聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)和聚偏氟乙烯(PVDF)等。虽然热塑性塑料具有耐腐蚀等性能优点,但在使用过程中,气体分子的自由运动会在塑料层中发生渗透现象。气体渗透不仅会导致输送气体的浪费,还会对内衬材料造成破坏。据报道,在高温、高压、酸性环境集输状态下,与各种气体( $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 等)接触的塑料内衬容易起泡失效<sup>[2-3]</sup>。其原因是气体组分在材料表面大量吸附后渗透进入内衬层,长期作用下,材料内部积聚的气体压力与管道运行压力趋于平衡。当管线因检修等原因突然降压时,热塑性塑料内气体体积瞬间膨胀,从而在管材内表面形成较多的“气泡”。图 1 为国内油气集输用热塑性塑料内衬复合管,在投用约 2 年后发现类似起泡现象。另外,吸附在热塑性塑料内衬表面的气体介质会沿内衬厚度方向发生扩散,进而腐蚀复合管的金属增强层<sup>[3]</sup>,导致管线承压能力降低,甚至引发恶性事故,造成经济损失和生态破坏。



图 1 油气集输管线热塑性塑料起泡失效图

内衬材料渗透规律的研究不仅能量化气体的渗透情况,更能为高阻隔热塑性内衬材料的研发建立理论基础。故针对目前使用最广泛的内衬材料高密度聚乙烯(HDPE)进行了气体渗透行为的研究。

塑料薄膜及薄片气体渗透性能测试的方法有压力法(压差法和等压法)、浓度法、体积法、气相色谱法和热传导法等。根据不同的测试方法,国内外已研制出各种类型的塑料薄膜薄片透气性测试装置,其中压差法是塑料薄膜透气性测试中使用较为广泛的一种方法,试验参考 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法压差法》,对不同温度下

$\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  在 HDPE 中的渗透行为进行研究,并模拟油气耦合环境,研究输送介质对渗透行为的影响。

## 2 渗透实验

### 2.1 试验原材料和仪器设备

HDPE 薄片由赢创上海分公司制备,厚度为 350  $\mu\text{m}$ ,使用的渗透测试仪器为济南兰光机电技术有限公司生产的 VAC-V2 型压差法气体渗透仪。

### 2.2 气体渗透过程

气体分子在聚合物材料中的渗透过程可分为 4 个步骤:①气体分子吸附在聚合物表面;②气体分子溶解在聚合物内部;③气体分子在聚合物内部由高压侧向低压侧扩散;④气体分子达到聚合物的另一侧并在其外表面解吸附<sup>[4]</sup>。气体溶解过程符合亨利定律<sup>[5]</sup>:

$$C = Sp \quad (1)$$

式中  $C$  表示单位体积聚合物材料所溶解的气体体积,  $\text{cm}^3$ ;  $p$  表示外界压力,  $\text{Pa}$ ;  $S$  表示溶解系数。

气体扩散过程则可用菲克定律<sup>[6]</sup>来描述:

$$q = -D \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

式中  $dc/dx$  表示气体浓度梯度,  $\text{kg}/\text{m}^4$ ;  $D$  表示扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $q$  表示单位时间、单位面积的气体透过量,  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

根据式(1)、(2)可得出气体通过聚合物材料的“稳态”渗透系数( $P$ )的计算公式为:

$$P = DS \quad (3)$$

以上溶解—扩散机理是过去几十年来描述气体在聚合物中渗透行为最为广泛接受的机理模型。

### 2.3 塑料薄膜薄片气体渗透测试方法

在 VAC-V2 型压差法渗透仪的测试过程中,使用高精度真空规测量低压侧的压力变化量,高压侧的压力为 0.1 MPa。当渗透过程达到稳定时,通过式(4)计算得到测试气体的气体渗透量( $Q$ ),气体渗透系数( $P$ )由式(5)得出。

$$Q = \frac{\Delta p}{\Delta t} \times \frac{V}{S} \times \frac{T_0}{p_0 T} \times \frac{24}{(p_1 - p_2)} \quad (4)$$

$$P = \frac{\Delta p}{\Delta t} \times \frac{V}{S} \times \frac{T_0}{p_0 T} \times \frac{d}{(p_1 - p_2)} = 1.1574 \times 10^{-9} Qd \quad (5)$$

式中  $Q$  表示材料的气体渗透量,  $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ ;  $\Delta p/\Delta t$  表示稳定透过时,单位时间内低压室气体压力变化的算术平均值,  $\text{Pa}/\text{h}$ ;  $V$  表示低压室体积,  $\text{cm}^3$ ;

$S$  表示试样的试验面积,  $\text{m}^2$ ;  $T$  表示试验温度,  $\text{K}$ ;  $p_1 - p_2$  表示试样两侧的压差,  $\text{Pa}$ ;  $T_0$ 、 $p_0$  分别表示标准状态下的温度 ( $274.15 \text{ K}$ ) 和压力 ( $1.013 \times 10^5$ );  $P$  表示材料的气体渗透系数,  $(\text{cm}^3 \cdot \text{cm})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ;  $d$  表示试样厚度,  $\text{cm}$ 。

### 3 结果与讨论

分别在  $30^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$  及  $80^\circ\text{C}$  下测试  $\text{CO}_2$  及  $\text{CH}_4$  在 HDPE 薄片中的气体渗透行为, 并研究油气耦合介质对渗透行为的影响。

#### 3.1 HDPE 的气体渗透系数分析

气体渗透系数是以恒定温度和单位压力差下, 在稳定透过时, 单位时间内透过试样单位厚度、单位面积的气体体积。不同温度下  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  在 HDPE 中的渗透系数如表 1 所示。从表 1 可看出, 随着温度的升高, 两种气体在 HDPE 中的渗透系数逐渐增大。

表 1 两种测试气体在 HDPE 中不同温度的渗透系数表

| 温度<br>/ $^\circ\text{C}$ | 渗透系数 $/[(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}) \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}]$ |                         |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
|                          | $\text{CO}_2$                                                                                   | $\text{CH}_4$           |
| 30                       | $8.918 \times 10^{-14}$                                                                         | $5.586 \times 10^{-14}$ |
| 40                       | $1.764 \times 10^{-13}$                                                                         | $1.029 \times 10^{-13}$ |
| 60                       | $2.683 \times 10^{-13}$                                                                         | $2.646 \times 10^{-13}$ |
| 80                       | $6.430 \times 10^{-13}$                                                                         | $6.771 \times 10^{-13}$ |

气体渗透系数与材料种类、环境条件、气体的尺寸、极性、可压缩性等有关<sup>[7]</sup>。从表 1 可看出, 随着温度的升高, 两种气体的渗透系数增加。对于任意一种气体, 不同温度下的气体渗透系数满足阿伦尼乌斯方程。即

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (6)$$

式中  $P_0$  表示指前因子,  $(\text{cm}^3 \cdot \text{cm})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ;  $E_p$  表示表观活化能<sup>[7]</sup>,  $\text{kJ/mol}$ 。

图 2 为不同温度下两种气体在 HDPE 中的渗透系数取对数后与  $1/T$  的关系, 根据图 2 及式 (6), 可以计算出两种测试气体在 HDPE 中渗透的表观活化能及指前因子, 通过计算结果, 可对不同温度下的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  在 HDPE 中的渗透系数进行预测, 具体的计算结果如表 2 所示。

表观活化能的值越小, 气体渗透系数的温度依赖性就越低, 由计算出的数据可知,  $\text{CO}_2$  的表观活化

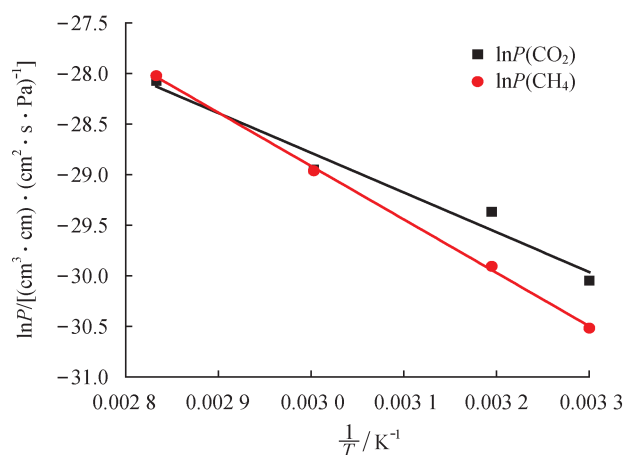


图 2 两种测试气体的  $\ln P$  与  $1/T$  线性拟合直线图

表 2 两种测试气体在 HDPE 中的表观活化能及指前因子表

| 测试<br>气体      | $E_p / [\text{kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}]$ | $P_0 / [(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}) \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}]$ |
|---------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{CO}_2$ | 32.61                                       | $4.09 \times 10^{-8}$                                                                           |
| $\text{CH}_4$ | 43.84                                       | $2.07 \times 10^{-6}$                                                                           |

能的值稍低, 两种气体活化能的值为同一数量级。

#### 3.2 HDPE 的气体渗透行为分析

通过对  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  在 HDPE 中气体渗透系数的分析, 随着温度的升高, 两种测试气体在 HDPE 中气体渗透系数都随之增加, 并且与温度存在一定的线性关系。通过 1.2 对气体渗透过程的描述, 可知气体在塑料材料中的渗透过程包括吸附、溶解、扩散和解吸 4 个过程, 使用 VAC-V2 型渗透仪, 分别对气体扩散系数及溶解度系数进行研究, 分析气体在 HDPE 中的渗透行为。

渗透仪通过时间滞后法测定气体在塑料片材中的扩散系数, 也称为“高真空法”, 即在高真空下, 通过对达到平衡状态时的“滞后时间”计算扩散系数, 计算公式为:

$$D = L^2 / 6\theta_0 \quad (7)$$

式中  $L$  表示试样厚度,  $\text{cm}$ ;  $\theta_0$  表示滞后时间,  $\text{s}$ 。

“滞后时间”如图 3 所示, 在测试软件中通过测定压力与时间的关系, 得到相关数据, 通过式 (7) 计算出扩散系数 ( $D$ )<sup>[8]</sup>。

根据式 (3) 可知气体渗透系数 ( $P$ ) 是扩散系数 ( $D$ ) 与溶解度系数 ( $S$ ) 的乘积, 在得到渗透系数和扩散系数的数据后, 可计算出气体在塑料材料中的溶解度系数, 试验设备提供的溶解度系数的单位为  $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg})$ 。

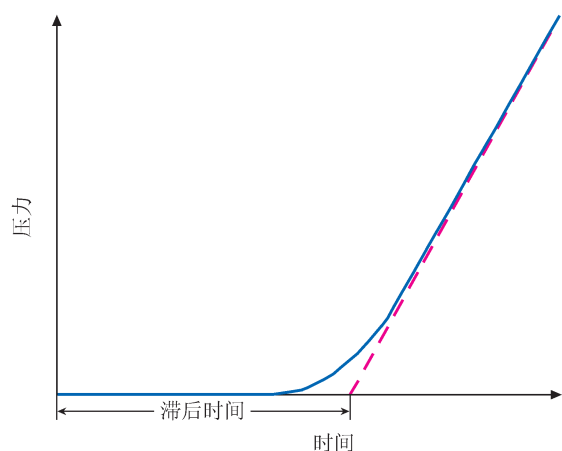
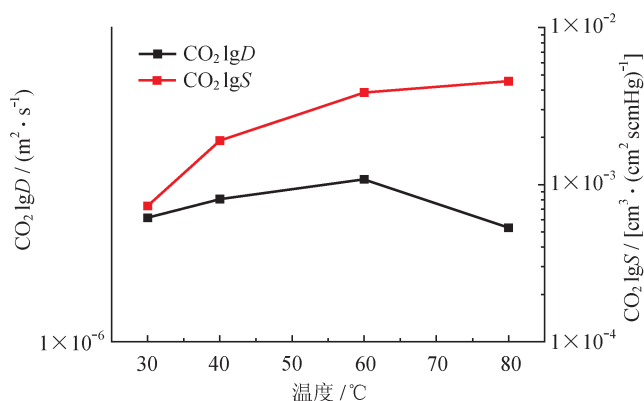


图 3 滞后时间计算方法示意图

对于无孔的聚合物薄膜或片材,其溶解度系数与试验气体的可压缩性有关,即与气体的临界温度( $T_c$ )相关,临界温度是指气体可以转化为液相的最高温度,即当温度高于临界温度时,无论施加多大的压力,气体都不会转变为液相<sup>[7]</sup>。通常,临界温度越高,气体在聚合物中的溶解性越好,渗透率也越高。而其扩散系数与测试气体的尺寸有关,通常表征气体尺寸的物理量为临界体积或范德华体积<sup>[9]</sup>。试验针对不同温度下气体在 HDPE 中的渗透行为进行了研究,讨论温度对溶解度系数及扩散系数的影响,图 4 所示为不同温度下  $\text{CO}_2$  在 HDPE 中的溶解度系数及扩散系数。

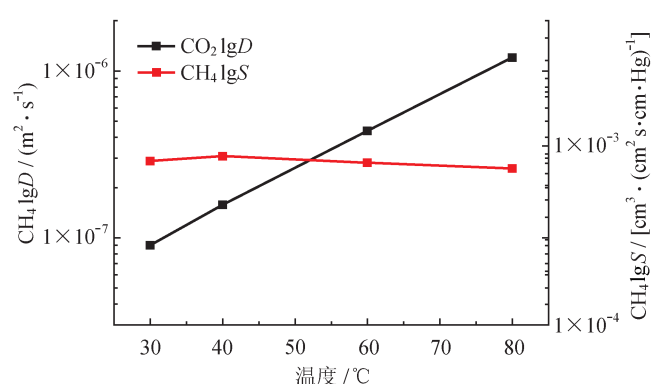
图 4 不同温度下  $\text{CO}_2$  在 HDPE 中的扩散系数及溶解度系数图

通常情况下,随着温度的升高,塑料材料分子链更易运动,气体分子活动能力增加,扩散系数提高,同时气体在聚合物中的溶解度降低。但在图 4 的数据中,随着温度的升高, $\text{CO}_2$  在 HDPE 中的溶解度系数逐渐增加,扩散系数变化不明显。

气体透过塑料材料的过程是扩散和溶解共同作用的结果,在温度逐渐升高的过程中,扩散和溶解对气体渗透的影响存在相互竞争。对于  $\text{CO}_2$ ,虽然其分子尺寸与  $\text{N}_2$  和  $\text{CH}_4$  接近,但是  $\text{CO}_2$  的临界温度高( $\text{CO}_2$  的  $T_c$  为 304.21 K,  $\text{N}_2$  的  $T_c$  为 126.20 K,  $\text{CH}_4$  的  $T_c$  为 191.05 K)。因此其溶解度高。现有渗透理论认为,气体在聚合物中的溶解过程可分为 2 个步骤:①首渗透剂压缩为液态;②以液相的状态与聚合物混合<sup>[10]</sup>。结合试验结果,在试验的温度范围内,升温对  $\text{CO}_2$  气体的压缩行为影响有限,但是加速了混合过程,导致溶解度系数的升高。

通常升温状态下扩散系数逐渐增加,但是由于  $\text{CO}_2$  的高溶解度,更多的  $\text{CO}_2$  溶解于塑料材料中,随压差扩散的  $\text{CO}_2$  含量减少,此现象使扩散系数降低,综合以上两种现象,升温对扩散系数的影响不大。

图 5 所示为不同温度下  $\text{CH}_4$  在 HDPE 中的溶解度系数及扩散系数。与  $\text{CO}_2$  的渗透过程不同的是,随着温度的升高, $\text{CH}_4$  的扩散系数逐渐升高,而溶解度系数变化不大。随着温度的升高,渗透气体的活动能力增加,更易通过塑料材料,因而扩散系数增加。根据之前的分析, $\text{CH}_4$  的临界温度低,可压缩性较  $\text{CO}_2$  差,因而溶解度也比  $\text{CO}_2$  低。通常情况下升温溶解度系数降低,但是由于气体扩散能力增加,单位时间内更多气体分子聚集在材料内部,两个过程的最终结果是  $\text{CH}_4$  在 HDPE 中的溶解度系数随温度的升高无明显的变化。

图 5 不同温度下  $\text{CH}_4$  在 HDPE 中的扩散系数及溶解度系数图

由于试验针对 HDPE 薄片的气体透过行为进行了研究,因而排除了塑料材料自身结构的影响,其次是渗透气体种类的影响,包括气体分子的尺寸、可压缩性和极性等,其中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  两种气体表现出了不同的渗透行为。最后是环境条件的影响,包括温度

等,从扩散系数和溶解度系数中看出,不同温度下测试气体的透过行为是比较复杂的,通常升温提高扩散系数,降低溶解度系数,这两个过程是同时存在的,渗透系数也是这两个过程共同作用的结果。从试验数据中不难发现,不同温度  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  在 HDPE 中的透过程中,两种气体的扩散系数和溶解度系数表现出不同的规律,最基础的理论并不适用于所有气体,需要对目标气源的渗透行为进行系统的分析。

### 3.3 油气耦合介质对 HDPE 气体渗透行为的影响

目前,对于热塑性塑料渗透性能主要围绕单组分气体 ( $\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  等) 和气体分离膜进行研究。其中单组分气体渗透行为主要为渗透机理方面的理论研究<sup>[8-9]</sup>,但针对柔性管内衬材料的研究较少,而在气体分离的研究中,期望待分离的组分气体在塑料材料中的渗透系数相差较大,从而达到气体分离的效果<sup>[5-7, 11-15]</sup>。在油气集输领域,柔性管输送的流体多为气相与液相的耦合物质。因此试验模拟油气耦合介质环境,分别在 30 °C、40 °C、60 °C 和 80 °C 下,将 HDPE 薄片在煤油中浸泡 240 h 后,在浸泡温度下对煤油处理的 HDPE 试样进行渗透系数测试,测试气体为  $\text{CH}_4$ 。

图 6 所示为 HDPE 试样及浸泡过煤油后 HDPE 试样的渗透系数对比情况。从图 6 可以看出,  $\text{CH}_4$  在煤油浸泡 HDPE 中的渗透系数随温度升高逐渐增加,总体趋势与未浸泡的试样相同,但是渗透系数更大。

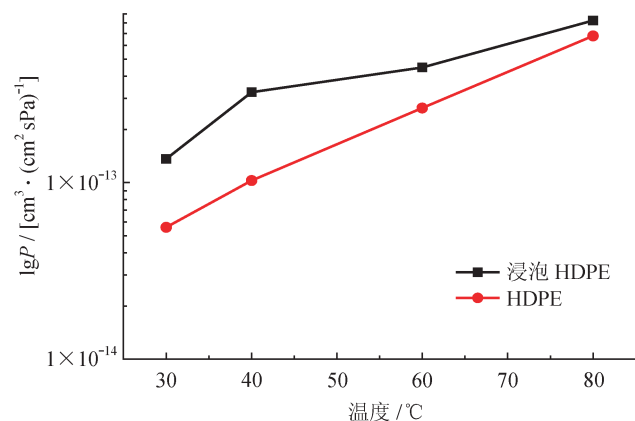


图 6 浸泡前后不同温度下  $\text{CH}_4$  在 HDPE 中的渗透系数图

聚合物材料的渗透性能取决于材料的自由体积和链段运动能力<sup>[16]</sup>。自由体积即分子间的空隙,以大小不等的空穴无规分布在聚合物中,提供了分子的活动空间。聚合物链段的运动能力受材料不饱和度、交联度、取代基类型、结晶度和塑化程度等因素

影响<sup>[17]</sup>。其中结晶度是影响气体透过性的重要因素,聚合物的气体渗透理论认为,气体是在非晶区,即无定型区域发生渗透过程的,溶解度与结晶度的关系为  $S=S_a X_a$ , 其中  $S_a$  表示聚合物全部处在非晶态时的溶解度;  $X_a$  表示聚合物非晶区所占的体积分数<sup>[18]</sup>。高分子材料内的扩散也主要发生在非晶区,扩散系数与结晶度关系为  $D=D_a/\tau$ ,  $D_a$  表示气体在聚合物非晶区的扩散系数,  $\tau$  表示透过气体分子绕过晶区的路径弯曲度。因此,结晶度越高,有效渗透面积越小,增加了扩散路径的弯曲程度,导致气体的渗透性减小<sup>[19]</sup>。

针对煤油浸泡前后的 HDPE 试样进行了示差扫描量热法 (DSC) 分析,不同浸泡温度下的 HDPE 的熔融焓 ( $H_m$ ) 及熔融峰温 ( $T_m$ ) 如表 3 所示,对于浸泡前后的样品,  $H_m$  及  $T_m$  相差不大。  $H_m$  与材料的结晶度成正比,因此在煤油浸泡的试样中,结晶度最大相差为 5.9%,这是由于试验的最高温度为 80 °C,低于 HDPE 的熔点,很难使材料的结晶结构发生变化,溶剂诱导结晶的影响也非常有限。熔融峰温的一致表明晶片厚度也没有大的改变。因此结晶对气体渗透行为的影响可以忽略。

表 3 浸泡 HDPE 试样的熔融焓及熔融峰温表

| 试样类别           | $H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | $T_m / ^\circ\text{C}$ |
|----------------|----------------------------------------|------------------------|
| 未浸泡            | 143.0                                  | 128.6                  |
| 浸泡、测试温度为 30 °C | 138.6                                  | 128.4                  |
| 浸泡、测试温度为 40 °C | 142.0                                  | 129.0                  |
| 浸泡、测试温度为 60 °C | 138.6                                  | 128.0                  |
| 浸泡、测试温度为 80 °C | 146.8                                  | 127.5                  |

HDPE 不存在不饱和度、交联度、取代基在浸泡后变化的问题,但是煤油渗入 HDPE 中,填充在分子链之间,一方面溶胀使分子间自由体积增加,另一方面煤油起到了增塑的作用,与增塑剂作用类似<sup>[16]</sup>,提高了链段活动能力,更有利于气体的通过。浸泡前后  $\text{CH}_4$  通过 HDPE 试样的溶解度系数及扩散系数如表 4 所示,煤油浸泡试样的扩散系数增加明显,但是溶解度系数变化不大。这说明在煤油浸泡试样中,气体分子的活动能力提高,更易通过聚合物材料,但是对气体分子的溶解度无明显影响,综上,气体在 HDPE 中的渗透系数增加。因此在油气耦合介质的集输过程中,不仅要考虑内衬层的气体渗透系数,还需考虑液相介质对内衬材料的溶胀及增塑作用。

表 4 浸泡前后 HDPE 试样的溶解度系数及扩散系数表

| 试验温度 /℃ | $D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ |                        | $S/[\text{cm}^3 \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg})^{-1}]$ |                        |
|---------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
|         | 未浸泡试样                                 | 煤油浸泡试样                 | 未浸泡试样                                                                                     | 煤油浸泡试样                 |
| 30      | $9.031 \times 10^{-8}$                | $2.473 \times 10^{-7}$ | $8.247 \times 10^{-4}$                                                                    | $7.354 \times 10^{-4}$ |
| 40      | $1.578 \times 10^{-7}$                | $5.286 \times 10^{-7}$ | $8.770 \times 10^{-4}$                                                                    | $8.205 \times 10^{-4}$ |
| 60      | $4.378 \times 10^{-7}$                | $6.466 \times 10^{-7}$ | $8.059 \times 10^{-4}$                                                                    | $9.237 \times 10^{-4}$ |
| 80      | $1.204 \times 10^{-6}$                | $1.237 \times 10^{-6}$ | $7.498 \times 10^{-4}$                                                                    | $8.909 \times 10^{-4}$ |

4 结论

1) 通过对不同温度下 CO<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub> 在 HDPE 中气体渗透系数的研究, 得出两种气体的渗透系数随温度升高而增加, 并且通过阿伦尼乌斯方程计算出两种气体在 HDPE 中的表观活化能分别为 32.61 kJ/mol 及 43.84 kJ/mol。

2) 研究了 CO<sub>2</sub> 在 HDPE 中的扩散系数及溶解度系数与温度的关系, 结果表明, 随着温度的提高, CO<sub>2</sub> 的扩散系数变化不明显, 但溶解度系数逐渐增加。

3) 研究了 CH<sub>4</sub> 在 HDPE 中的扩散系数及溶解度系数与温度的关系, 结果表明, 随着温度的提高, CH<sub>4</sub> 的扩散系数逐渐增加, 但溶解度系数变化不明显。

4) 模拟了油气耦合介质下 CH<sub>4</sub> 在 HDPE 中的渗透行为, 结果表明, 煤油起到了溶胀及增塑作用, 提高了 CH<sub>4</sub> 的扩散系数及渗透系数。

参 考 文 献

[1] Laney P. Use of composite pipe materials in the transportation of natural gas[R/OL]. Bechtel BWXT Idaho: Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 2002. <http://igs.nigc.ir/STANDS/BOOK/COMPOSIT-PIPE.PDF>.

[2] Shamsuddoha M, Islama MM, Aravintan T, Manalo A & Lau KT. Effectiveness of using fibre-reinforced polymer composites for underwater steel pipeline repairs[J]. Composite Structures, 2013, 100: 40-54. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.12.019>.

[3] Scheichl R, Klopffer MH, Benjelloun-Dabaghi Z & Flaconnèche B. Permeation of gases in polymers: Parameter identification and nonlinear regression analysis[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 254(1/2): 275-293. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.019>.

[4] 丁楠, 戚东涛, 魏斌, 李厚补, 蔡雪华, 齐国权, 等. 海洋柔性管气体渗透机理及其防护措施的研究进展 [J]. 天然气工业, 2015, 35(10): 112-116.

Ding Nan, Qi Dongtao, Wei Bin, Li Houbu, Cai Xuehua, Qi Guoquan, et al. Latest research progress in gas permeation behavior of subsea flexible pipes and its prevention measures[J]. Natural

Gas Industry, 2015, 35(10): 112-116.

[5] Ren Xiaoling, Ren Jizhong & Deng Maicun. Poly(amide-6-b-ethylene oxide) membranes for sour gas separation[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 89: 1-8. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.004>.

[6] Kamaruddin HD & Koros WJ. Some observations about the application of Fick's first law for membrane separation of multicomponent mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 135(2): 147-159. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00142-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00142-7).

[7] Merkel TC, Gupta RP, Turk BS & Freeman BD. Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 191(1/2): 85-94. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00452-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00452-5).

[8] Flaconnèche B, Martin J & Klopffer MH. Transport properties of gases in polymers: Experimental methods[J]. Oil & Gas Science and Technology, 2001, 56(3): 245-259. DOI: <http://dx.doi.org/10.2516/ogst.2001022>.

[9] Merkel TC, Bondar VI, Nagai K, Freeman BD & Pinnau I. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane) [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, 38(3): 415-434. DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000201\)38:3<415::AID-POLB8>3.0.CO;2-Z](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000201)38:3<415::AID-POLB8>3.0.CO;2-Z).

[10] Alentiev AY, Shantarovich VP, Merkel TC, Bondar VI, Freeman BD & Yampolskii YP. Gas and vapor sorption, permeation, and diffusion in glassy amorphous Teflon AF1600[J]. Macromolecules, 2002, 35(25): 9513-9522. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma020494f>.

[11] Khanbabaei G, Vasheghani-Farahani E & Rahmatpour A. Pure and mixed gas CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> permeation in PDMS-fumed silica nanocomposite membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191: 369-377. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.033>.

[12] Sadrzadeh M, Amirilargani M, Shahidi K & Mohammadi T. Pure and mixed gas permeation through a composite polydimethylsiloxane membrane[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(5): 586-597. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pat.1551>.

[13] Pinnau I & He Zhenjie. Pure- and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 244(1/2): 227-233. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.055>.

- [14] Singh A, Freeman BD & Pinnau I. Pure and mixed gas acetone/nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane[PDMS][J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1998, 36(2): 289-301. DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19980130\)36:2<289::AID-POLB8>3.0.CO;2-M](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19980130)36:2<289::AID-POLB8>3.0.CO;2-M).
- [15] Gleason KL, Smith ZP, Liu Qiang, Paul DR & Freeman BD. Pure- and mixed-gas permeation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl(HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 475: 204-214. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.014>.
- [16] George SC & Thomas S. Transport phenomena through polymeric systems[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(6): 985-1017. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00036-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00036-8).
- [17] Katoch S, Sharma V & Kundu PP. Swelling kinetics of unsaturated polyester and their montmorillonite filled nanocomposite synthesized from glycolized PET[J]. Diffusion Fundamentals, 2011, 15(4): 1-28. <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:15-qucosa-186158>.
- [18] 丁运生, 张志成, 史铁钧. 阻隔性高分子材料研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2001, 14(3): 360-364.  
Ding Yunsheng, Zhang Zhicheng & Shi Tiejun. Application of biodegradable polyhydroxybutyrate in tissue engineering[J]. Journal of Functional Polymers, 2001, 14(3): 360-364.
- [19] Kim JH & Lee YM. Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 193(2): 209-225. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00514-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00514-2).

(修改回稿日期 2017-01-11 编辑 何 明)

## 山西省 $40 \times 10^8 \text{ m}^3$ 煤制气项目被列为“十三五”国家重点任务

随着煤化工行业的蓬勃发展和天然气消费量的大幅增长,我国煤制天然气行业取得了长足的发展,成为煤化工领域的投资热点。2017年2月8日,中华人民共和国国家能源局发布了我国首个《煤炭深加工产业示范“十三五”规划》。其中,总投资258.53亿元的中海油与大同煤矿集团有限责任公司合作的  $40 \times 10^8 \text{ m}^3$  煤制天然气项目被列为国家“十三五”期间煤制天然气重点任务。

该项目建设地点位于山西省大同市左云煤化工基地,项目利用当地煤炭资源,采用碎煤加压气化和粉煤加压气化技术,年产煤制天然气  $40 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。该项目将包含固定床与气流床组合气化工艺示范、自主甲烷化技术工业化示范、高浓盐水杂盐纯化和结晶盐分离技术应用示范等3大示范项目。

煤制天然气项目在山西省落地,将为大气污染防治重点区域工业、民用、分布式能源(冷热电三联供)和交通运输提供清洁燃气,替代散煤、劣质煤、石油焦等燃料。

(天工 摘编自《山西日报》)