

多孔介质及盐度对甲烷水合物相平衡影响

杨明军, 宋永臣*, 刘 瑜

(大连理工大学 海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 为模拟自然界天然气水合物的合成与分解条件, 开发了研究多孔介质中甲烷水合物相平衡特性的实验装置, 利用恒定容积法测定了孔隙尺寸、盐度等对甲烷水合物相平衡条件的影响. 结果显示多孔介质中甲烷水合物容易生成, 诱导时间短. 随着孔隙尺寸的增加, 甲烷水合物相平衡曲线右移; 随着盐度的增加, 甲烷水合物相平衡曲线左移; 盐度水平和孔隙尺寸水平对水合物相平衡点的影响程度存在差异. 本研究为阐明天然气水合物在沉积物中形成和赋存的热力学状态提供了数据基础.

关键词: 甲烷水合物; 相平衡; 孔隙尺寸; 盐度

中图分类号: TK39 **文献标志码:** A

0 引 言

在全世界能源问题日益突出的今天, 天然气水合物作为一种新型洁净能源受到了广泛的关注. 它是一种分布广泛、矿藏规模大、能量密度高、清洁、埋藏浅、尚未开发的优秀能源, 具有极其重要的能源价值和环境意义. 已经在南海取得的水合物试样, 为我国海域存在水合物矿藏提供了强有力的证据; 另外青藏高原广泛分布多年冻土层, 具备天然气水合物的生成和积累条件, 根据其演化过程推测该地区可能赋存大量天然气水合物^[1,2].

天然气水合物相平衡条件对其勘探和开采研究具有重要的指导作用, 因此研究人员开展了大量的研究工作. 李明川等^[3]通过实验发现多孔介质中天然气水合物形成极不均匀, 会出现明显的分层现象, 研究了多孔介质对水合物形成相平衡的影响, 揭示了多孔介质可以缩短水合物形成过程的特性. 王秀林等^[4]利用全透明蓝宝石水合物静力学实验装置, 测定了4种塔里木油田天然气在纯水中的水合物生成条件. Ivanic等^[5]利用一种新的实验方法精确地预测了石油组分和复杂混合系统水合物的相平衡条件. Maekawa等^[6]在

274.0~287.1 K 温度范围内测试了甲烷水合物在不同浓度正丙醇和异丙醇溶液中的相平衡条件, 实验过程中最高压力达11 MPa. Mei等^[7,8]设计并建造了一个用于测试水合物相平衡条件的实验装置. 他们测试了纯水中和包含电解质、甲醇等添加剂的溶液中混合天然气组分的水合物形成条件, 研究发现甲醇的加入影响了电解质的作用效果. Mohammadi等^[9]报道了甲烷、乙烷、丙烷和二氧化碳水合物在NaCl、KCl和CaCl₂等电解质溶液中的分解实验数据. Masoudia等^[10]在很大的温度、压力和抑制剂浓度范围内研究了乙二醇和电解质溶液对水合物相平衡的影响, 所得实验数据可以用于确定盐和抑制剂之间的二元相互作用参数. 刘昌岭等^[11]利用不同粒径的多孔介质模拟了海洋天然气水合物的生成过程, 测定了孔隙水中主要离子质量浓度的变化, 发现甲烷水合物的生成使周围沉积物孔隙水中离子质量浓度发生了变化. Vu等^[12]研究了甲醇和盐类对水合物生成的影响. 蒋少涌等^[13]认为海底浅表层沉积物、孔隙水和底层海水的各种地球化学异常是识别天然气水合物存在的重要标志, 并分析了离子浓度

同水合物的关系。Buffett 等^[14]、Fan 等^[15]、Baldwin 等^[16]也进行了相关的研究工作。本实验室研究人员结合上述的研究方法和成果^[3~16],以天然气水合物形成机理及热力学特性为研究目的,开发研究天然气水合物形成与分解特性的模拟实验装置,并进行不同孔隙尺寸、盐度条件下甲烷水合物相平衡实验,以期为解明天然气水合物在沉积物中形成和赋存的热力学状态提供数据基础。

1 实验系统简介

本实验装置(见图 1)主要用于天然气水合物的模拟实验研究。它能够模拟冻土地域地质条件,可对温度、压力、流量进行控制并连续测量、自动记录,满足本实验研究要求。

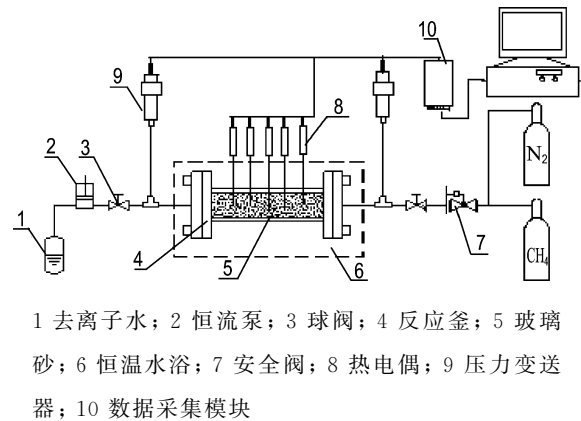


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Scheme of experimental setup

实验装置的核心部件法兰盘式高压反应釜由 316 不锈钢制成,耐压 30 MPa,有效容积 476 cm³,釜体上并排安装 5 个热电偶。实验过程中利用低温实验室获得稳定的低温环境,依靠大型高精度恒温槽精确控制乙二醇水浴温度,以达到实验对温度控制的设计要求。使用日本长野计器株式会社生产的热电偶和压力变送器测量温度和压力。温度、压力信号由研华公司的数据采集模块采集并传送给工控机,然后由工控组态软件进行数据处理和分析。

2 实验材料与步骤

研究过程中采用日本进口玻璃砂和大连光明

特种气体有限公司生产的纯度 99.9% 的甲烷气体进行实验,实验用水采用去离子水。

本实验采用恒定容积温度搜索法进行,实验过程中首先将乙二醇水浴温度控制在水合物不能生成的温度(相应压力条件下),接通数据采集模块电源进行预热;用去离子水清洗反应釜 3 次,将玻璃砂紧密地填充在反应釜中;将反应釜竖直静置放置 3 h 以上,使部分去离子水排出;连接管路,用氮气检查管路是否有泄漏并通入氮气进行扫气,完毕后抽真空;向反应釜内通入甲烷气体,并将压力控制在实验设计压力。

保持系统温度 24 h 以上,保证甲烷充分溶解。开启工控机对数据进行采集,降低乙二醇水浴温度到实验设计温度。观察反应釜内温度、压力变化情况。温度出现明显升高或者压力突然降低时说明甲烷水合物开始生成,当压力达到稳定值后说明水合物生成结束,保持系统的温度压力 10 h,然后缓慢升高温度,促使甲烷水合物分解,得到相应条件下的甲烷水合物相平衡数据。图 2 所示为实验过程中典型的温度、压力随时间的变化曲线。

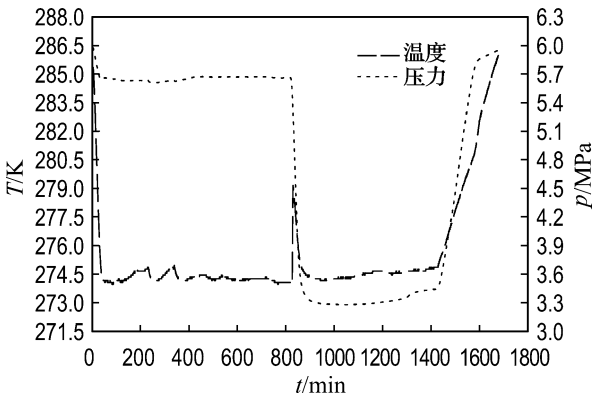


图 2 温度压力随时间变化曲线

Fig. 2 The change of temperature and pressure with time

3 实验结果与讨论

利用上述实验设备和材料分别在日本生产的 BZ-01、BZ-02 玻璃砂(平均粒径分别为 110.0、213.5 μm)中进行了去离子水、0.2 mol/L 氯化钠、0.4 mol/L 氯化钠溶液 3 种条件下的实验,分析了孔隙尺寸条件以及盐度条件对水合物相平衡

的影响.

3.1 孔隙尺寸对甲烷水合物相平衡的影响

研究了 BZ-01、BZ-02 玻璃砂中甲烷水合物生成与分解条件,得到了孔隙尺寸对甲烷水合物生成与分解影响数据(如图 3 所示).为了更清楚地表达多孔介质的存在对甲烷水合物相平衡的影响,图 3 中引用了文献[1]中大体积水条件下甲烷水合物相平衡测试结果曲线.实验结果表明,在相同盐度下,随着玻璃砂粒径的减小,甲烷水合物的平衡曲线向左移动,在相同的压力条件下分解温度降低,水合物的生成和储存条件要求变高.也就是说,水合物的稳定存在条件随着多孔介质孔隙尺寸的降低向低温、高压方向移动.这主要是因为毛细管表面张力的附加阻化效应导致水的活度降低,进而影响水合物相平衡.

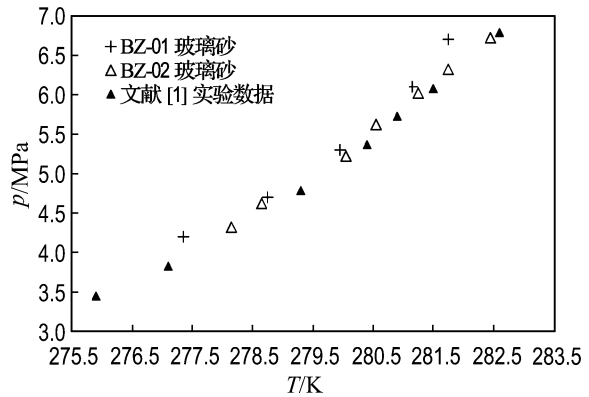


图 3 不同玻璃砂中甲烷水合物的平衡曲线
Fig. 3 Equilibrium curves of methane hydrates in different glass beads

3.2 盐度对甲烷水合物相平衡的影响

研究了不同浓度氯化钠溶液对甲烷水合物生成、分解条件的影响.实验过程中分别向玻璃砂中加入不同浓度的氯化钠溶液进行实验.图 4 是不同盐度条件下 BZ-01、BZ-02 玻璃砂中水合物相平衡曲线.从图中可以看出,在同一粒径的玻璃砂条件下,加入盐溶液后平衡曲线加剧左移,并且随着盐溶液浓度增大移动程度加大.这一点主要是由于盐类物质电离产生的离子在水溶液中产生离子效应,破坏电离平衡,改变了水合离子的平衡常数,进而降低水合物形成的温度,使得甲烷水合物

稳定性降低、更容易分解.

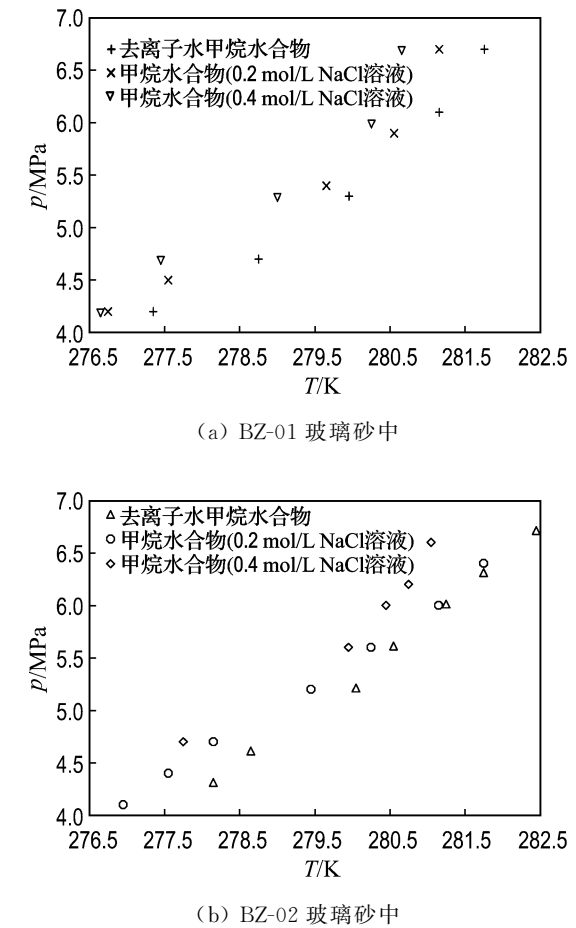


图 4 甲烷水合物在不同盐度下的平衡曲线
Fig. 4 Equilibrium curves of methane hydrates with different salinity

3.3 孔隙尺寸与盐度影响程度对比

图 5 显示了 BZ-01、BZ-02 玻璃砂中不同盐度下甲烷水合物的平衡曲线,由图可见盐度水平和孔隙尺寸水平对水合物相平衡点的影响水平存在差异,就本实验条件来看,以图 5 中最右侧线 BZ-02 中去离子水甲烷水合物的平衡曲线为基准,可以看出加入 0.2 mol/L 氯化钠溶液得到的相平衡曲线比更换成 BZ-01 玻璃砂得到的相平衡曲线更靠左,也就是说前者的平衡条件更为苛刻,孔隙尺寸与盐度对甲烷水合物的影响水平将在以后的研究中进行详细的讨论.考虑到本实验条件下只生成 I 型结构水合物,不存在分子水平的影响,可以认为图中部分曲线的交点是由实验误差引起的.

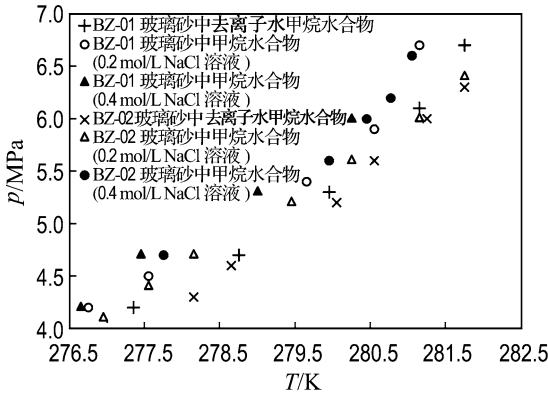


图 5 甲烷水合物在不同盐度、孔隙尺寸下的平衡曲线

Fig. 5 Equilibrium curves of methane hydrates with different pore size and salinity

3.4 初始压力对诱导时间的影响

实验过程中水合物生成时温度升高明显(见图 6),水合物生成阶段放出大量的热,在个别实验中反应釜内局部温度升高达 4 K 以上. 初始压力影响诱导时间,大体趋势为初始压力增加,诱导时间缩短(见图 6).

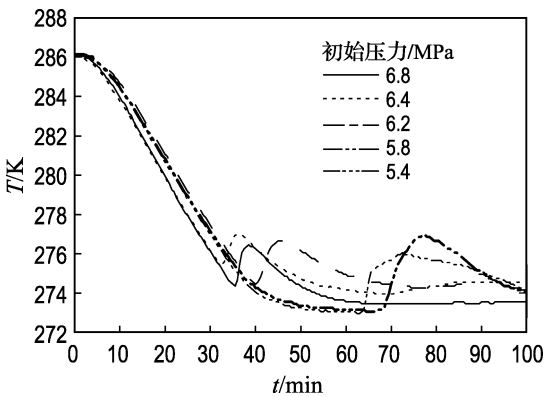


图 6 初始压力对诱导时间的影响

Fig. 6 Effect of initial pressure on inductive time

4 结 论

(1)对系统密闭性、温度压力控制性能以及数据采集系统进行了详细测试,结果显示本文实验装置运行稳定、抗干扰能力强,能够满足甲烷水合物相平衡的实验研究要求.

(2)多孔介质中甲烷水合物容易生成,诱导、成长时间短,同时多孔介质条件下的平衡曲线向

左移动,即甲烷水合物生成需要更高的压力和更低的温度.

(3)随着孔隙尺寸的增加,甲烷水合物相平衡曲线右移;随着盐度的增加,甲烷水合物相平衡曲线左移;盐度和孔隙尺寸对水合物相平衡点的影响程度存在差异.

(4)水合物生成产生大量热,局部温度升高明显;初始压力影响诱导时间,大体趋势为初始压力增加,诱导时间缩短.

参考文献:

[1] SLOAN E D. **Clathrate Hydrates of Natural Gases** [M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc. , 1998

[2] 吴自成,吕新彪,王造成. 青藏高原多年冻土区天然气水合物的形成及地球化学勘查[J]. 地质科技情报, 2006, **25**(4): 9-14

[3] 李明川,樊栓狮,赵金洲. 多孔介质中天然气水合物形成实验研究[J]. 天然气工业, 2006, **26**(5):27-28

[4] 王秀林,黄 强,陈立涛,等. 天然气水合物生成条件的测定和计算[J]. 化工学报, 2006, **57**(10):2417-2419

[5] IVANIC J, HUO Z, SLOAN E D. Improved hydrate equilibrium measurements in ternary gas and black oil systems [J]. **Fluid Phase Equilibria**, 2004, **222-223**: 303-310

[6] MAEKAWA T. Equilibrium conditions for clathrate hydrates formed from methane and aqueous propanol solutions [J]. **Fluid Phase Equilibria**, 2008, **267**(1): 1-5

[7] MEI D H, GUO T M. Experimental and modeling studies on the hydrate formation of a methane + nitrogen gas mixture in the presence of aqueous electrolyte solutions [J]. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 1996, **35**(11):4342-4347

[8] MEI D H, GUO T M. Hydrate formation of a synthetic natural gas mixture in aqueous solutions containing electrolyte, methanol and (electrolyte + methanol) [J]. **Journal of Chemical Engineering Data**, 1998, **43**(2):178-182

[9] MOHAMMADI A H, AFZAL W, RICHON D. Gas

hydrates of methane, ethane, propane and carbon dioxide in the presence of single NaCl, KCl and CaCl₂ aqueous solutions: experimental measurements and predictions of dissociation conditions [J]. **Journal of Chemical Thermodynamics**, 2008, **40**(12):1693-1697

[10] MASOUDIA R, TOHIDI B. Measurement and prediction of gas hydrate and hydrated salt equilibria in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions [J]. **Chemical Engineering Science**, 2005, **60**(15): 4213-4224

[11] 刘昌岭,陈强,业渝光. 多孔介质中甲烷水合物生成的排盐效应及其影响因素[J]. 石油学报, 2006, **27**(5):56-60

[12] VU V Q, SUCHAUX P D, FÜRST W. Use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hydrate formation temperature in the case of systems with methanol and salts [J]. **Fluid Phase Equilibria**, 2002, **194-197**:361-370

[13] 蒋少涌,凌洪飞,杨竞红. 海洋浅表层沉积物和孔隙水的天然气水合物地球化学异常识别标志[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, **23**(1):89-92

[14] BUFFETT B A, ZATSEPINA O Y. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media [J]. **Marine Geology**, 2000, **164**(1-2):69-77

[15] FAN S S, GUO T M. Hydrate formation of CO₂ rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions [J]. **Journal of Chemical Engineering Data**, 1999, **44**(4):829-832

[16] BALDWIN B A, MORADI-ARAGHI A, STEVENS J C. Monitoring hydrate formation and dissociation in sandstone and bulk with magnetic resonance imaging [J]. **Magnetic Resonance Imaging**, 2003, **21**(9):1061-1069

Effects of porous media and salinity on phase equilibrium of methane hydrates

YANG Ming-jun, SONG Yong-chen*, LIU Yu

(Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In order to investigate the conditions of formation and dissociation of natural gas hydrates, a set of experimental device was developed to measure the effect of pore size, salinity on the phase equilibrium condition of methane hydrates using constant volume method. The experimental results indicate that formation of methane hydrate in porous media is easier than that in pure-water, and the induction time decreases. Equilibrium curves move to the right as pore size increases, while the increase of salinity makes the curve moving to the left. The influence of porosity and salinity on phase equilibrium point of hydrates is different. This study will give some valuable thermodynamic data for the formation and stability of natural gas hydrates in sediments.

Key words: methane hydrates; phase equilibrium; pore size; salinity