

甲烷气体注入方式对甲烷水合物生成的影响*

丁亚龙^{1,2,3,4,5}, 徐纯刚^{1,2,3,4}, 李小森^{1,2,3,4†}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广州 510640;
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 4. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广州 510640;
5. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文采用不同的甲烷气体注入方式, 在高压反应釜中生成甲烷水合物, 研究进气方式对甲烷水合物形态、结构和气体含量的影响。结果表明, 当气体从反应釜顶部注入时, 生成甲烷水合物的量少; 当气体从反应釜底部以鼓泡方式注入时, 生成甲烷水合物的量大。从反应釜顶部注入气体, 生成 I 型甲烷水合物结构大笼子中的 CH₄ 分子相对较少; 从反应釜底部鼓泡注入气体生成的 I 型 CH₄ 水合物中大笼子和小笼子中的 CH₄ 分子比例为较理想的 3:1。

关键词: 甲烷水合物; I 型水合物; 进气方式

中图分类号: TK6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.04.010

Effect of CH₄ Gas Injection Method on CH₄ Hydrate Formation

DING Ya-long^{1,2,3,4,5}, XU Chun-gang^{1,2,3,4}, LI Xiao-sen^{1,2,3,4}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. CAS Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou 510640, China;
3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;
4. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to study the effects of CH₄ gas injection method on the morphologies, structures and gas contents of methane hydrate, a hydrate formation experiment was performed in a high pressure reactor. Results showed that small amount of CH₄ hydrate was produced when gas injected from the top of the reactor, while large amount of hydrate was produced when gas bubbled from the bottom. There are few CH₄ molecules in large cages of structure I hydrate when performed by the top-injection method, and the ratio of CH₄ molecules in large and small cages was ideally 3:1 when the CH₄ hydrate was prepared by bottom-bubble method.

Key words: methane hydrate; structure I hydrate; gas injection method

0 引言

天然气水合物 (natural gas hydrates, NGHs), 俗称“可燃冰”, 是气体分子和水在低温或高压条件下形成的类似于晶体的非化学计量性笼状晶体物, 水分子之间通过氢键相互连接成不同形状和尺寸的笼, 而气体分子填充于笼中^[1]。天然气水合物的研究真正成为人们关注的对象要从在陆地永久冻土区和海底发现了大量的天然气水合物资源开始。天然气水合物作为人类未来的潜在能源, 在世界范围内受到了高度重视。

目前已发现的水合物晶体结构有 I 型、II 型和 H 型三种, 一般情况下一个笼形孔穴只能容纳一个客体分子, 客体分子与主体水分子之间通过范德华力相互作用而使得水合物结构稳定存在。I 型水合物的晶胞是体心立方结构, 包含 2 个小孔穴、6 个大孔穴和 46 个水分子^[1-2]。

作为天然气水合物研究的重要内容, 天然气水合物的开采技术研究一直是研究者们研究的重点^[3-5]。传统开采天然气水合物的方法基于简单的机理: 对水合物沉积层施加外部扰乱, 使其分解而开采出天然气。已经有三种施加外部扰乱的方法: 降压法、

* 收稿日期: 2017-03-09

修订日期: 2017-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51376184); 国家重点研发计划项目 (2016YFC0304002); 国家国际科技合作专项项目 (2015DFA61790)

† 通信作者: 李小森, E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn

热激法和注入抑制剂法^[6-7]。

降压法是通过抽出天然气水合物沉积物中可移动的水而使压力降低至天然气水合物相平衡压力以下, 天然气水合物沉积层变得不稳定而分解成天然气和水。因为降压法的简单性和经济性, 这个方法被认为是很有前途的方法。然而, 因为渗透率低使得流体很难通过水合物层, 压力的扰动在沉积物中的传递受到限制, 并且天然气水合物的分解是一个吸热反应, 需要热量的补充以保证反应的进行^[6]。

热激法是通过加热天然气水合物沉积层使其温度高于水合物的热力学平衡温度而使天然气水合物分解^[7]。对天然气水合物沉积层的加热可以通过向沉积层中注入不同的热流体实现, 如蒸汽、热水或者其他的热流体。因为当热流体从表面向目标层沉积物传递热量时很大一部分的热量损失了, 这种方法被认为是一种能效很低的方法。

注入抑制剂法是向天然气水合物沉积层中注入如甲醇、单乙二醇 (MEG) 和二乙二醇 (DEG) 等抑制剂, 使得水合物的相平衡温度和压力移出沉积层的水合物稳定区域, 导致天然气水合物分解。这种方法需要抑制剂在天然气水合物沉积层中均匀分布并且保持整个体系在稳定区域外。然而, 沉积层中存在的天然气水合物会作为障碍物阻碍抑制剂的移动或在沉积层中的平均分布。另外, 即便在一些实验中注入抑制剂可以有效地使气体水合物分解^[8-9], 由于抑制剂的环境问题和经济消耗, 抑制剂法也很难在产田中应用。

随着研究的深入, 置换法开采天然气水合物被研究者们提出。置换法是利用天然气水合物与其它水合物生成气之间平衡条件的差别, 在适宜压力下向水合物沉积层中注入较易生成水合物的气体如二氧化碳等, 使其与天然气水合物接触达到新的气-固平衡, 从而使天然气水合物中的部分天然气释放出来, 而易生成水合物的气体进入水合物相。整个置换过程中水合物相几乎不分解, 不会影响沉积层的力学稳定性。这种开采方法的优点是开采天然气水合物的同时可以将二氧化碳等温室气体埋藏于原水合物沉积层中, 另外还可以保持地层的稳定。但置换法面临的主要问题是反应速率慢, 置换率低, 而且大多水合物沉积层都是不饱和的, 注入的二氧化碳可能先与游离水反应, 影响气体在沉积层中的渗透, 降低了置换效率。

受到大规模实验研究的限制, 在水合物开采的研究中, 研究者们主要通过实验室模拟生成天然气水合物, 随后再进行开采实验。

目前已有的基础研究和对水合物沉积层中和沉积层周围发生的复杂现象的深入研究会为人们提供新的认识和挑战。天然气水合物主要的存在形式为: 以块状存在于有气体通路的区域; 以碎粒集合体 (瘤状和脉状) 的形式存在于细粒沉积物中; 以孔隙填充的方式存在于水合物饱和度低于 10% 的细粒沉积物中或者水合物饱和度在 50% ~ 90% 之间的粗砂沉积物中^[9-10]。水合物的形态主要由沉积层的构架和毛细管效应控制, 而沉积层的构架和毛细管效应取决于沉积层的深度和沉积物的颗粒尺寸^[11]。WINTERS 等^[12]研究了水合物和冰的存在对沉积层声学特性的影响以及沉积物的孔隙度对沉积层切变强度的影响, 指出在高 CH_4 气体流通区域形成的水合物可以起到粘结沉积物颗粒的作用而在依靠溶解在孔隙水中的 CH_4 生成的水合物并不能起到这种作用; 同时还指出沉积物孔隙中填充的水合物或冰可以增强沉积层的切变强度, 增强的程度取决于孔隙中水合物的量和水合物与沉积物颗粒之间的粘结性。PRIEST 等^[13]指出水过量时在沉积层中形成的水合物呈现骨架支撑型而 CH_4 气体过量时形成的水合物呈现粘结型。当水过量时形成的水合物需要大量生成时才会引起明显的剪切强度增大, 并指出水合物与沉积物的相互作用主要取决于水合物的形态。

在通过实验研究天然气水合物开采的过程中, 重要的第一步是模拟生成与自然环境下的天然气水合物相似的水合物, 随后再进行开采实验。因此研究不同因素对实验室中模拟生成天然气水合物的影响对科研工作者在实验中模拟生成天然气水合物有较大的指导意义。本论文研究了在 CH_4 水合物生成过程中不同进气方式对水合物形态和结构的影响。

1 实验部分

1.1 实验用品和设备

本实验中所用 CH_4 气体的纯度为 99.999%, 由中国广东佛山华特气体有限公司供应; 所用去离子水由中国南京超纯水科技有限公司提供的仪器制备。本实验中所用反应釜容积为 100 mL, 分别在釜

底和釜顶装备进气和排气管道,另外在釜顶同时装备温度传感器和压力传感器,另将温度和压力传感器连接于数据采集系统以记录实验过程中的温度和压力变化。实验中所用的降温系统为中国杭州雪中碳低温设备有限公司提供,可提供温度范围为 -30°C ~ 90°C ,精度为 0.01°C 。

1.2 实验方法

先将 30 mL 去离子水加入体积为 100 mL 的反应釜中,随后打开降温系统并设置冷机温度为 2.0°C ,然后从釜底通入 CH_4 气体,并打开釜顶排气口,保持进气口通畅,通过控制排气速度使反应釜内压力维持在 1.0 MPa 并在此压力下进行洗气,以此排出液相和气相中存在的空气,进行下一步的 CH_4 水合物的生成实验。

CH_4 水合物生成实验:实验 1 从釜底缓慢进气,至釜内压力达到 5.0 MPa,随后关闭釜进气, CH_4 水合物开始生成。随着 CH_4 水合物的逐渐生成,釜内压力会逐渐降低,因此每 24 h 补充 CH_4 气体至釜内压力恢复至 5.0 MPa,在每次进气的时候控制反应釜顶部的排气速度维持反应釜内的压力不变,排气速度

为 0.7 mL/min。在此过程中气液界面处生成的 CH_4 水合物会受到气体的抬升作用而向上移动,从而产生新的气液界面,通过这种间歇鼓泡方式促进 CH_4 气体与水的接触,以促进 CH_4 水合物的生成。

实验 2 从釜顶缓慢进气,同样在 5.0 MPa 下进行 CH_4 水合物的生成,以此促进 CH_4 水合物的生成。随着 CH_4 水合物的逐渐生成,釜内压力逐渐降低,每 24 h 补充 CH_4 气体至釜内压力恢复至 5.0 MPa,以此促进 CH_4 水合物的生成。

2 结果与讨论

在实验 1 中, CH_4 水合物最初在气液界面处生成,在每次鼓泡进气并同时排气的过程中,气液界面处的 CH_4 水合物层会变厚,呈小气泡状。随着多次鼓泡伴随排气过程的重复, CH_4 水合物延伸至气液界面上方的气象区域,并且经过彼此挤压而从疏松的状态变为比较密实的状态。9 天之后,釜内的去离子水可以完全转化为 CH_4 水合物。实验过程中第 1 天、第 3 天、第 6 天和第 9 天所拍摄的反应釜内状态的照片见图 1。

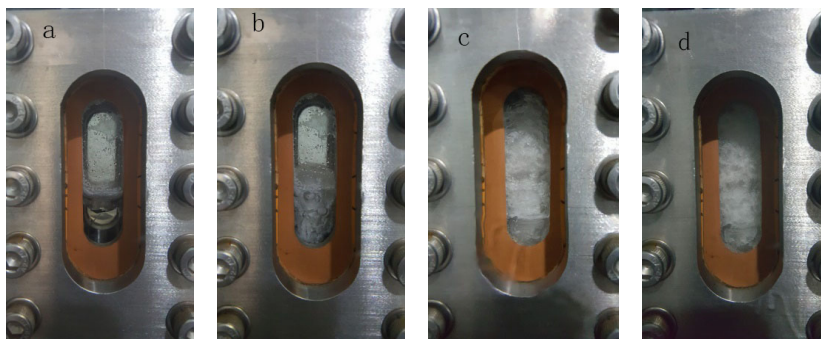


图 1 实验 1 过程中分别在第 1、3、6、9 天拍摄的反应釜图片

Fig. 1 Pictures of the reactor captured at the 1st, 3rd, 6th and 9th day, respectively

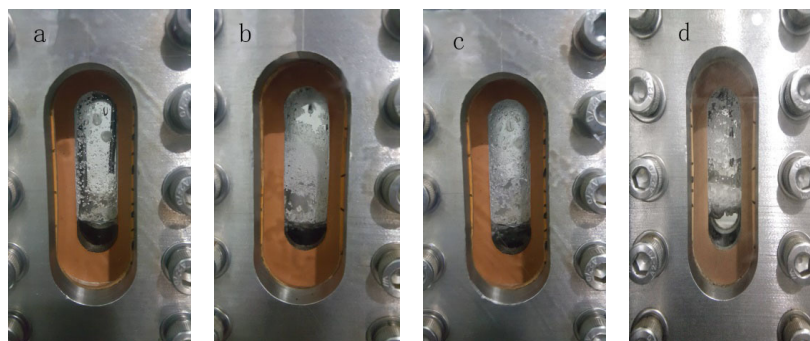


图 2 实验 2 过程中分别在第 1、3、6、9 天拍摄的反应釜图片

Fig. 2 Pictures of the reactor captured at the 1st, 3rd, 6th and 9th day, respectively

在实验 2 中, CH_4 水合物同样是在气液界面处开始生成, 但是由于实验过程中补充的 CH_4 气体是从釜顶进入反应釜, 釜内的水合物层是逐渐从气液界面处向下延伸生长至液相区域。气液界面处的 CH_4 水合物层厚度增加缓慢, 并且在实验第 6 天后水合物层的厚度不再变化, 厚度约 1.0 cm。实验过程中第 1 天、第 3 天、第 6 天和第 9 天所拍摄的反应釜内状态照片见图 2。

实验 1 和实验 2 过程中每隔 1 天进行 CH_4 气体补充, 使釜内压力恢复至 5.0 MPa, 实验 1 和实验 2 过程中每 24 h 反应釜内的压力降低值见表 1, 曲线见图 3。从图中可以看出, 在 CH_4 水合物开始生成的第 1 天内实验 1 和实验 2 中压力降低值几乎相同, 说明此时间段内有几乎等量的 CH_4 气体转化为 CH_4 水合物。而第 2 天压力降低值呈现较大差值, 为 0.50 MPa, 说明实验 2 中气液界面处的水合物一旦形成, CH_4 气体的渗透立刻受到阻碍。而在随后的水合物生成过程中实验 1 中每 1 天内釜内压力降低值均高于实验 2 中的数值, 说明一天内在实验 1 中有更多的 CH_4 气体转化为 CH_4 水合物。可以得出, 实验 1 由釜底鼓泡进气的方法可以使得更多 CH_4 气体有足够的时间与水接触, 并增加气体与水的接触面积, 使水相中生成更多的晶核而促进 CH_4 水合物的生成; 而实验 2 由釜顶进气的方法中 CH_4 气体转化为 CH_4 水合物的气体量有限。主要原因是: 实验 2 中 CH_4 气体从釜顶进入反应釜, 在气液界面形成 CH_4 水合物后, CH_4 气体与水的进一步接触受到限制。

表 1 实验 1 和实验 2 中每一天的釜内压力降低值
Table 1 The pressure decrement in one day in experiment 1 and experiment 2

Time / d	Pressure drop / MPa	
	experiment 1	experiment 2
1	1.51	1.48
2	1.32	0.82
3	1.02	0.63
4	0.90	0.46
5	0.85	0.20
6	0.66	0.13
7	0.42	0.08
8	0.27	0.1
9	0.11	0.07

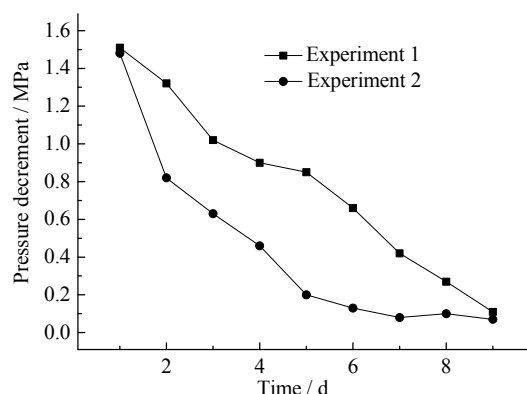


图 3 实验 1 和实验 2 过程中每天的釜内压力降低情况
Fig. 3 The plot of pressure decrement every day in experiment 1 and experiment 2

实验 1 和实验 2 的水合物生成结束之后, 分别用拉曼光谱检测生成的 CH_4 水合物样品。所得结果呈现于图 4 和 5 中。如图所示, 拉曼光谱中实验 1 和实验 2 所得 CH_4 水合物样品 1 和样品 2 都在 2905 cm^{-1} 处出现较强谱峰, 在 2915 cm^{-1} 处出现相对较弱的谱峰。 2905 cm^{-1} 处出现的较强谱峰归属于 I 型水合物中大笼子中的 CH_4 分子的 C—H 伸缩振动, 而 2915 cm^{-1} 处出现的较弱谱峰归属于 I 型水合物中小笼子中的 CH_4 分子的 C—H 伸缩振动。因此, 实验 1 和实验 2 所得的水合物样品都是 I 型 CH_4 水合物。但是, 从图中可以看出, 两个水合物样品的 2905 cm^{-1} 处谱峰和 2915 cm^{-1} 处谱峰的比值是不一样的, 样品 1 的比值为 3.1 : 1, 而样品 2 的比值为 2.5 : 1, 这个结果说明样品 1 中有更多的 CH_4 分子存在于 I 型水合物的大笼子中, 而样品 2 中有更多的 CH_4 分子存在于小笼子中。由此可知, 实验 1 中生成的 CH_4 水合物中有更多的存在于水合物大笼子中, 便于随后的水合物开采研究。

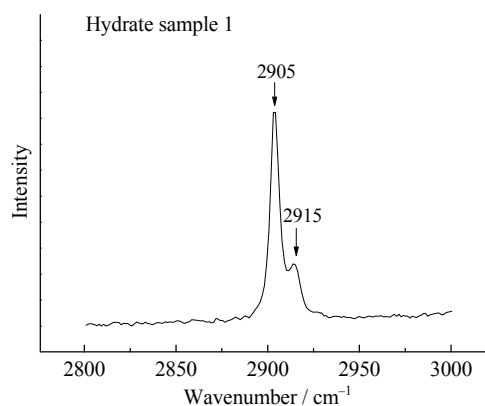


图 4 实验 1 所得水合物样品的拉曼谱图
Fig. 4 The Raman spectra of the hydrate sample from experiment 1

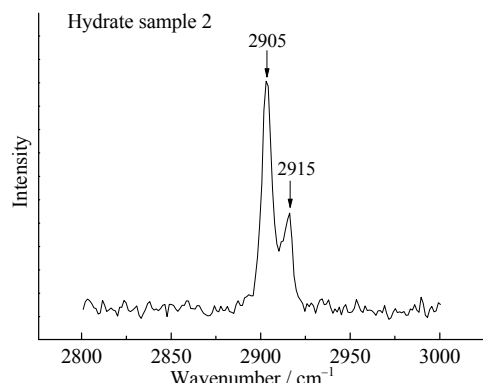


图 5 实验 2 所得水合物样品的拉曼谱图

Fig. 5 The Raman spectra of the hydrate sample from experiment 2

对样品 1 和样品 2 进行了低温 X 射线衍射 (XRD) 测试, 所得结果见图 6。从图中谱图的基线平稳和谱峰可以得出, 样品 1 和样品 2 都具有很高的结晶度, 说明样品 1 和样品 2 都是规则的晶体结构。另外, 样品 1 和样品 2 的 XRD 图谱都呈现出 I 型水合物所属的体心立方晶体结构, 图中箭头所示的谱峰均为体心立方晶体结构的特征峰。由此可以得知, 实验 1 和实验 2 两种进气方法所制得的水合物都是 I 型水合物, 说明进气方式对 CH_4 水合物的晶体结构没有影响。

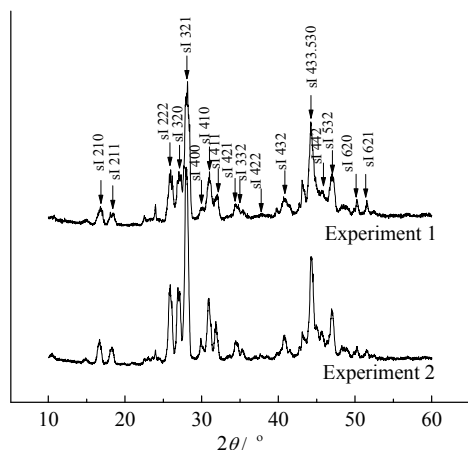


图 6 实验 1 和实验 2 所得水合物样品的 XRD 谱图对比

Fig. 6 The comparison Raman spectra of the hydrate samples from experiment 1 and experiment 2

3 结 论

通过实验 1 和实验 2 的对比以及拉曼光谱和 XRD 的结果分析可以得出结论, 通过釜底进气的方式可以促进 CH_4 气体与水的接触而进一步促进水合物的生成, 既可以加速 CH_4 水合物的生成速率, 又可以提高 CH_4 水合物的生成量。通过釜底鼓泡的方式生成的 CH_4 水合物中大笼子中和小笼子中的 CH_4

比例比釜顶进气方式所生成的 CH_4 水合物中的比例有较明显的提高。另外, 在以后的研究工作中有必要对 CH_4 水合物的稳定性进一步研究。

参考文献:

- [1] SLOAN JR E D, KOH C. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 3rd ed. London: CRC Press, 2007.
- [2] MAO W L, MAO H K, GONCHAROV A F, et al. Hydrogen clusters in clathrate hydrate[J]. Science, 2002, 297(5590): 2247-2249. DOI: 10.1126/science.1075394.
- [3] JIN Y, KONNO Y, NAGAO J. Growth of methane clathrate hydrates in porous media[J]. Energy & fuels, 2012, 26(4): 2242-2247. DOI: 10.1021/ef3001357.
- [4] KASTNER M, ELDERFIELD H, MARTIN J B. The behaviour and influence of fluids in subduction zones—fluids in convergent margins: what do we know about their composition, origin, role in diagenesis and importance for oceanic chemical fluxes?[J]. Philosophical transactions of the royal society A: mathematical, physical and engineering sciences, 1991, 335(1638): 243-259. DOI: 10.1098/rsta.1991.0045.
- [5] OHGAKI K, TAKANO K, MORITOKI M. Exploitation of CH_4 hydrates under the nankai trough in combination with CO_2 storage[J]. Kagaku kogaku ronbunshu, 1994, 20(1): 121-123. DOI: 10.1252/kakoronbunshu.20.121.
- [6] ENGLEZOS P. Clathrate hydrates[J]. Industrial & engineering chemistry research, 1993, 32(7): 1251-1274. DOI: 10.1021/ie00019a001.
- [7] DEMIRBAS A. Methane gas hydrate[M]. London: Springer, 2010. DOI: 10.1007/978-1-84882-872-8.
- [8] SUNG W, KANG H. Experimental investigation of production behaviors of methane hydrate saturated in porous rock[J]. Energy sources, 2003, 25(8): 845-856. DOI: 10.1080/00908310390207873.
- [9] LI G, LI X S, TANG L G, et al. Experimental investigation of production behavior of methane hydrate under ethylene glycol injection in unconsolidated sediment[J]. Energy & fuels, 2007, 21(6): 3388-3393. DOI: 10.1021/ef060644d.
- [10] BOSWELL R, COLLETT T S, FRYE M, et al. Subsurface gas hydrates in the northern Gulf of Mexico[J]. Marine and petroleum geology, 2012, 34(1): 4-30. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2011.10.003.
- [11] DAI S, SANTAMARINA J C, WAITE W F, et al. Hydrate morphology: physical properties of sands with patchy hydrate saturation[J]. Journal of geophysical research, 2012, 117(B11): B11205. DOI: 10.1029/2012JB009667.
- [12] WINTERS W J, WAITE W F, MASON D H, et al. Methane gas hydrate effect on sediment acoustic and strength properties[J]. Journal of petroleum science and engineering, 2007, 56(1-3): 127-135. DOI: 10.1016/j.petrol.2006.02.003.
- [13] PRIEST J A, REES E V L, CLAYTON C R I. Influence of gas hydrate morphology on the seismic velocities of sands[J]. Journal of geophysical research, 2009, 114(B11): B11205. DOI: 10.1029/2009JB006284.

作者简介:

丁亚龙 (1988-), 男, 博士研究生, 从事天然气水合物开采研究。

李小森 (1967-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然气水合物开采技术与综合利用研究。