

## 膨润土中甲烷水合物生成特性的实验研究\*

陈龙<sup>1,2,3,4,5</sup>, 张郁<sup>1,2,3,4</sup>, 李小森<sup>1,2,3,4†</sup>, 陈朝阳<sup>1,2,3,4</sup>, 李刚<sup>1,2,3,4</sup>

(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:** 恒容条件下, 实验研究了甲烷水合物在膨润土中的生成规律, 考察了不同水浴温度(3、5、7和9)和不同初始压力(9 MPa、12 MPa和15 MPa)对甲烷水合物生成规律的影响。研究表明: 水合物在膨润土中生成的诱导时间很短, 生成速度快, 初始压力为12 MPa、水浴温度为3℃时, 诱导时间最短为16.5 min; 当系统温度降低到设置温度时, 水合物基本停止生成, 水合物的生成受到传质过程控制; 水合物停止生成后, 最终压力均明显高于纯水体系甲烷水合物相平衡压力。水的最终转化率介于55.73%和61.93%之间, 水的最终转化率随着水浴温度降低而增大, 但是增大的幅度并不显著。

**关键词:** 膨润土; 转化率; 甲烷水合物; 传质过程; 生成特性

中图分类号: TK01; TE132

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.02.04

## Experimental Study of Methane Hydrate Formation in Bentonite

CHEN Long<sup>1,2,3,4,5</sup>, ZHANG Yu<sup>1,2,3,4</sup>, LI Xiao-sen<sup>1,2,3,4</sup>, CHEN Zhao-yang<sup>1,2,3,4</sup>, LI Gang<sup>1,2,3,4</sup>

(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:** The formation behaviors of methane hydrate in bentonite were experimentally studied. The experiments were carried out under conditions of bath temperatures of 3°C, 5°C, 7°C and 9°C, and initial pressures of 9 MPa, 12 MPa and 15 MPa. The experimental results indicate that the induction time of methane hydrate formation is very short and the methane hydrate formation rate is very fast. When the initial pressure is 12 MPa and the bath temperature is 3°C, the induction time is 16.5 min and it's shorter than that of other experiments. When the temperature of the system is lower than the setting temperature, the hydrate formation halted. The hydrate formation is controlled by the process of mass transfer. After the hydrate stops forming, the final pressure is significantly higher than the phase equilibrium pressure of bulk hydrate. The final conversion of water ranges between 55.73% and 61.93%. The final water conversion decreases with the increase of bath temperature, but lower bath temperature have no significant help to enhance the final conversion of water.

**Key words:** bentonite; conversion; methane hydrate; the process of mass transfer; formation behavior

## 0 前言

天然气水合物(nature gas hydrate)是水和天然气在低温和高压条件下形成的一种冰状、非化学计量的笼型晶体化合物,广泛存在于海底沉积物及陆地冻土之中<sup>[1-2]</sup>。天然气水合物储量大,据估计全球天然气水合物的储量在标准状态下含有 $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$

甲烷<sup>[3]</sup>。我国广阔的陆地与海域具有天然气水合物形成的有利条件,2007年和2008年中国地质调查局分别在我国南海北部神狐海域和青海祁连山冻土地带采集到可燃冰样品<sup>[4-5]</sup>。可燃冰能量密度高、储量大,若能对其加以开采利用,从可燃冰中获得大量的天然气将能为我国提供一种有效的能源供给途径<sup>[5]</sup>。

\* 收稿日期: 2017-01-18 修订日期: 2017-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51476174, 51276182, 51376183); 中国科学院重点部署项目(KGZD-EW-301-2); 广东省自然科学基金(2014A030313669); 国家海洋地质专项(GHZ2012006003); 中国石油-中国科学院科技合作项目(2015A-4813)

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

粘土矿物是天然沉积物中的重要组成部分，拥有较小颗粒尺度以及特殊的结构和物理化学性质，对水和气体具有较强的吸附能力。我国南海天然气水合物主要赋存于有孔虫粘土或有孔虫粉砂质粘土之中，沉积物的主要组分可分为砂、粉砂和粘土<sup>[6-7]</sup>。海底沉积物具有复杂的化学成分，并含有孔隙水，对水合物形成与分解有着重要影响。TSUTOMU 等<sup>[8]</sup>发现在相同压力下，水合物在砂中和高岭土中的分解温度比甲烷纯水体系中低，而稀释的膨润土具有热力学促进作用。张鹏等<sup>[9]</sup>比较了水合物形成与分解过程中非饱和粗砂和粉砂质粘土内水分的变化特征，发现粗砂中水合物形成与分解引起了水的迁移，粉砂质粘土中水分分布基本不变。SUN 等<sup>[10]</sup>采用逐步升温法实验测定了甲烷水合物在神狐海域沉积物中的稳定条件，发现水合物的分解温度比甲烷纯水水合物低 1.4 。蒋观利等<sup>[11]</sup>实验研究了块状、层状、结核状和分散状四种不同产状砂土对甲烷水合物形成与分解的影响，发现形成过程中块状水合物的甲烷转化率最高，分解过程中块状甲烷水合物稳定性最好。目前关于膨润土中水合物动力学特性的研究还较少，相关机理尚不够明确。VIKASH 等<sup>[12]</sup>实验测定了甲烷水合物在膨润土悬浮液中的相平衡数据，发现随着膨润土浓度增大，相平衡曲线向压力更高方向偏移，且相平衡压力均高于甲烷纯水体系。KUMAR 等<sup>[13]</sup>发现粘土的存在会降低水合物生成速度，降低水的转化率。贾佳林等<sup>[14]</sup>发现南海沉积物能够促进水合物的成核，但会降低水的转化率。

本文实验研究了甲烷水合物在膨润土中的生成动力学特性，在实验温度为 3 ~ 9 、压力为 9 MPa ~ 15 MPa 条件下，考察了初始压力和水浴温度对水合物生成速度、水的转化率等生成特性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验中所使用的甲烷由佛山华特气体有限公司提供，其摩尔分数≥99.9%；膨润土由阿拉丁公司提供；去离子水的电导率为 18.25 mΩ·cm<sup>-1</sup>，由南京超纯水有限公司的超纯水设备制备。

膨润土的密度由康塔仪器公司 VPY-30 真实密度计测得；比表面积、孔体积和平均孔径由康塔仪器公司 SI-MP-10/PoreMaster33 全自动比表面积与孔径分析仪测得；使用日本日立公司 S-4800 冷场发射扫描电镜观察膨润土表面形貌，结果如图 1 所示。

表 1 膨润土性质参数

Table 1 Parameters of bentonite

| 密度/g·cm <sup>-3</sup> | 比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | 孔径/nm  | 孔容/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> |
|-----------------------|--------------------------------------|--------|-------------------------------------|
| 1.5179                | 6.826                                | 3.0119 | 0.058                               |

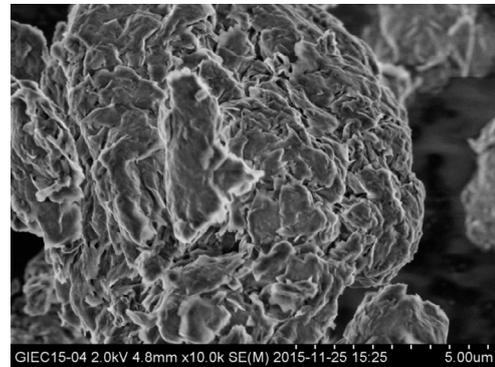


图 1 膨润土的扫描电镜图

Fig. 1 SEM image of bentonite

### 1.2 实验装置

图 2 是本实验所使用的实验装置示意图，该实验装置主要由供气模块、反应釜、水浴和数据采集模块四部分组成。供气模块由甲烷气瓶、减压阀、增压泵、储气罐以及调压阀组成。储气罐的材质为 316L 不锈钢，体积 250 mL，最高工作压力 34.4 MPa。反应釜由 316L 不锈钢制成，有效容积 51.4 mL，最高工作压力为 30 MPa，反应釜内安装有 Pt100 铂电阻温度传感器和压力传感器，分别用于记录反应釜内的温度和压力，Pt100 铂电阻温度传感器测量精度为±0.1 ，压力传感器测量范围为 0 ~ 40 MPa，测量精度为±0.1%。反应釜的温度由水浴进行控制，水

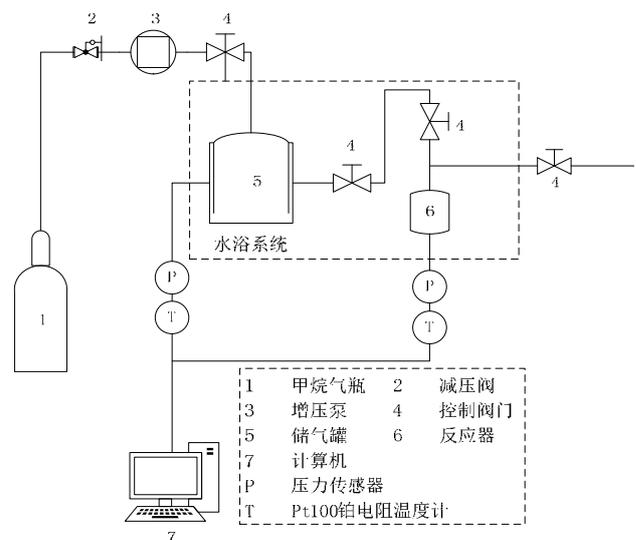


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic design of the experimental apparatus

浴温度控制精度为 $\pm 0.1$ ，水浴设备由杭州雪中炭恒温技术有限公司提供。计算机数据采集软件每 10 s 采集一次温度和压力。

### 1.3 实验方法

将膨润土置于 100 的烘箱内干燥 10 h，然后取 60 g 膨润土和 18 g 去离子水置于烧杯中搅拌，充分混合。用去离子水清洗反应釜 3 次后烘干，向反应釜中填充制备好的膨润土并压实，将反应装置安装好，所填充的含水膨润土质量为 32.81 g。

实验前，用甲烷冲洗反应釜 3 次，将反应釜内空气排除，确保对实验结果没有影响，检查装置气密性后进行下一步实验。将水浴设置为 20，当温度稳定后，通过储气罐向反应釜注入甲烷使反应釜达到预定压力。将水浴温度设置为反应所需温度，随着温度逐渐降低以及水合物的生成，反应釜内压力逐渐降低，当反应釜内压力保持 3 h 不变，可视为反应结束。反应过程中，计算机通过数据采集软件每 10 s 记录一次反应釜内的温度和压力。

### 1.4 水的转化率计算方法

在任意给定时刻，反应釜内甲烷气体的物质的量可由气体状态方程求出：

$$n = PV/ZRT \quad (1)$$

其中  $P$  为反应釜压力； $V$  为反应釜内气体体积； $R$  为摩尔气体常数， $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ； $T$  为反应釜内的温度； $Z$  为气体的压缩因子，可根据 SRK 方程计算<sup>[15]</sup>。

在任意时刻  $t$  所消耗的甲烷物质的量可由式(2) 求出：

$$\Delta n = n_0 - n_t \quad (2)$$

其中， $n_0$  和  $n_t$  分别表示反应釜内起始时刻和  $t$  时刻甲烷的物质的量，可由式(1) 求出。

假设所形成的水合物中甲烷与水的物质的量之比为 1 : 5.75，因此水的转化率可通过式(3) 计算得出<sup>[16]</sup>：

$$R_w = \Delta n \times 5.75 / n_w \times 100\% \quad (3)$$

其中  $\Delta n$  由公式(2) 求出； $n_w$  为反应釜内水的物质的量。

## 2 结果与讨论

本研究进行了膨润土中不同初始压力和不同水浴温度下甲烷水合物生成动力学实验，实验温度范围为 3 ~ 9，初始压力范围为 9 MPa ~ 15 MPa，详细实验条件和结果如表 2 所示。

表 2 甲烷水合物生成的实验条件与结果

Table 2 The conditions and results of methane hydrate formation

| 编号 | 水浴温度 / | 初始压力 / MPa | 水的转化率 / % | 最终压力 / MPa | 诱导时间 / min |
|----|--------|------------|-----------|------------|------------|
| 1  | 3      | 12         | 61.93     | 8.16       | 16.5       |
| 2  | 5      | 9          | 57.83     | 5.54       | 22         |
| 3  | 5      | 12         | 59.66     | 8.25       | 17.5       |
| 4  | 5      | 12         | 59.15     | 8.27       | 19.5       |
| 5  | 5      | 15         | 57.42     | 10.93      | 17.5       |
| 6  | 7      | 12         | 58.18     | 8.44       | 18         |
| 7  | 9      | 12         | 55.73     | 8.66       | 17         |

图 3 给出了两次重复性实验中温度和压力随时间的变化情况。两次实验的初始压力为 12 MPa，水浴温度为 5。当第一次水合物生成实验结束后，将反应釜温度升高至 20 使水合物快速分解，待水合物分解完全后将水浴温度设置为 5，重复水合物生成实验。从图 3 可以看出，两次水合物生成时的温度和压力变化规律基本是一致的。两次实验水合物均能较快生成，都在水浴温度并没有降低到所设置的温度，水合物就开始大量生成。第二次实验时，水合

物开始大量生成时的温度要略高于第一次，这可能是由于水浴系统降温速率误差导致第一次实验的温度下降得比第二次快，第二次实验和第一次实验的诱导时间分别为 19.5 min 和 17.5 min，且系统温度压力进入了水合物生成区域。两次实验中，反应釜压力的变化速度没有明显差别，在 150 min 时反应釜压力分别降低到 8.32 MPa 和 8.31 MPa，随后水合物生成速度变缓，反应结束时反应釜压力分别为 8.25 MPa 和 8.27 MPa，说明水合物生成实验重复性较好。

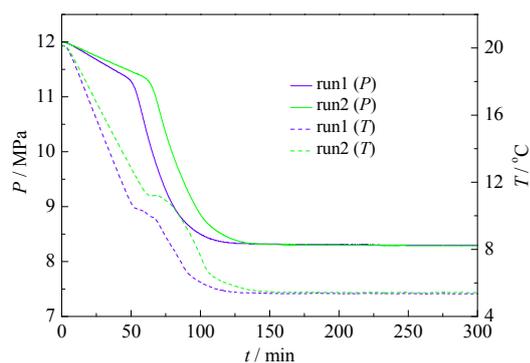


图 3 重复性实验

Fig. 3 Results of repeated experiments

图 4 给出了水浴温度为 5 °C、不同初始压力下 (9 MPa、12 MPa 和 15 MPa) 甲烷水合物在膨润土中生成时的温度和压力随时间变化情况。从图中可以看出, 尽管初始压力不同, 但是水合物生成时温度和压力变化规律差异并不大。以初始压力 12 MPa 为例, 随着反应釜温度降低, 体系压力也随之下降。当体系压力降低到 A 点时, 反应釜压力开始快速下降, 表明开始有水合物大量形成。此时, 反应釜温度约 11.2 °C, 压力约 11.28 MPa, 体系压力明显高于甲烷水合物相平衡压力 8.4 MPa, 因此水合物能够大量生成。达到 A 点后, 体系温度虽然仍在持续降低, 但是温度降低速度明显变缓, 由于水合物生成是放热反应, 所以其后温度下降速度也比起始时要慢, 最终温度达到稳定但略高于水浴温度。从图中还可以看出, 随着初始压力增大, 水合物开始大量形成的时间越早, 开始大量形成时的温度也越高, 这是由于初始压力越大, 在系统温度降低过程中越早进入水合物生成区域; 初始压力为 9 MPa、12 MPa 和 15 MPa 的实验中, 诱导时间分别为 22 min、19.5 min

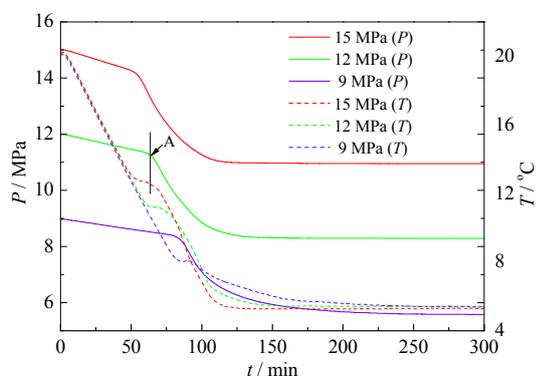


图 4 不同初始压力下压力与温度随时间变化图 (水浴温度为 5 °C)

Fig. 4 Pressure and temperature change versus time at different initial pressures (bath temperature is 5 °C)

和 17.5 min, 初始压力越大, 诱导时间越短, 但相差并不大, 诱导时间都较短。

图 5 为不同初始压力下, 甲烷水合物生成过程中压力与温度之间的变化关系以及纯水体系中甲烷水合物的相平衡曲线<sup>[15]</sup>。结合图 5 可以进一步分析甲烷水合物在膨润土中生成过程的温度、压力及水合物生成量等特性变化的规律。以初始压力 12 MPa 的实验为例, 从图 5 可以看出, 从 B 点开始, 系统温度和压力点位于相平衡曲线之上, 进入了水合物生成区域, A 点和 B 点之间是水合物的成核阶段。图 5 的 A 点 (11.2 °C, 11.28 MPa) 和图 4 中 A 点对应, 均表示水合物开始大量形成时刻。由电镜图可以看出, 膨润土表面具有比较复杂的结构, 能够为气液提供良好的接触面积, 促进水合物快速成核<sup>[17]</sup>, 因此尽管开始反应时温度较高, 但是已经具有一定的压力推动力, 因此水合物能够大量形成。A 点和 C 点之间, 系统压力不断下降, 系统温度下降速度变慢, 这是由于水合物生成为放热过程。C 点和 D 点之间, 尽管系统压力高于纯水体系水合物生成的相平衡压力, 但是水合物生成速度开始变慢, 系统温度逐渐降低到水浴温度。水合物生成过程中 AC 段生成速率大于 CD 段生成速率。当到达 D 点后, 虽然系统压力比相平衡压力高约 3.8 MPa, 但系统压力基本不变, 说明此时水合物已经很难形成。尽管三组实验初始压力不同, 但反应结束时, 系统压力均高于纯水体系甲烷水合物的相平衡压力。

通过计算得到了水的转化率, 结果如表 2 所示。初始压力为 12 MPa 的反应体系水的转化率 (59.15%) 高于初始压力为 15 MPa (57.42%) 和 9 MPa (57.83%) 的转化率, 说明在实验范围内提高初始压力对提高水的转化率没用明显作用。这可能是由于在水浴温度为 5 °C、初始压力为 15 MPa 情况下, 反应推动力较大, 生成的水合物层更致密, 阻碍了水合物进一步形成, 水合物生成受到传质过程控制; 而初始压力为 9 MPa 时, 其反应推动力明显比初始压力为 12 MPa 时小, 推动力较小导致生成的水合物量较少。

由于反应结束时不同实验的稳定压力要高于纯水体系甲烷水合物的相平衡压力, 而最终大量的水未形成水合物, 一方面可能是由于膨润土中水合物的平衡生成压力要高于纯水体系<sup>[12]</sup>, 另一方面, 在实验温度压力范围内, 水合物在膨润土中快速生

形成了致密的水合物层, 占据了膨润土表面及孔道, 形成的“铠甲效应”限制了水和气体的接触。从图 4 和图 5 可以看出, 尽管初始压力不同, 但是反应体系在水合物快速形成后, 经过短暂的反应釜降温过程后就基本没有水合物生成。

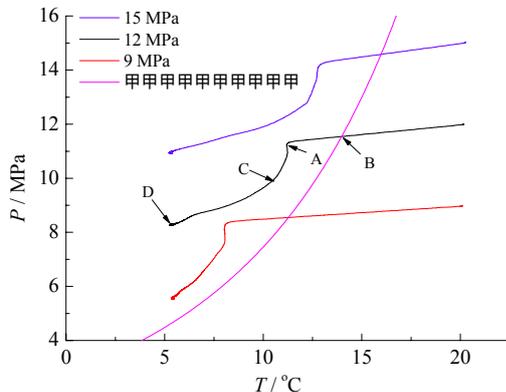


图 5 不同初始压力下压力随温度变化关系(水浴温度为 5 °C)  
Fig. 5 Pressure change versus temperature at different initial pressures (bath temperature is 5 °C)

图 6 给出了初始压力为 12 MPa, 水浴温度分别为 3、5、7 及 9 °C, 水合物形成过程中系统压力随温度的变化情况。从图中可以看出, 四组实验中水合物都是在系统温度没有降低到水浴温度就开始大量形成。水浴温度为 3、5、7 及 9 °C 实验中, 其诱导时间分别为 16.5 min、19.5 min、18 min 和 17 min, 由于诱导时间受到局部过饱和度等因素影响, 水合物诱导时间具有一定随机性<sup>[18]</sup>, 但相差并不大。由于 5 °C 实验中诱导时间最长, 水合物开始大量形成时温度和压力比其他三组实验略低, 但四组实验水合物开始大量形成时温度都没有降低到水浴温度。当温度降低到水浴温度后, 尽管压力仍

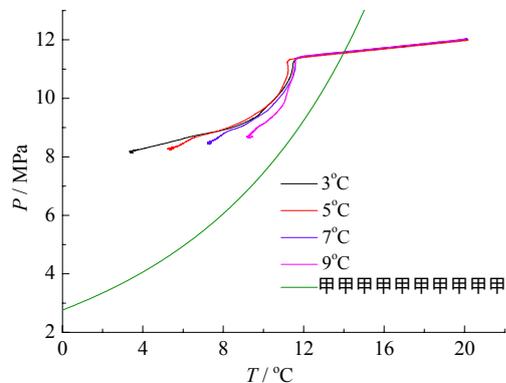


图 6 不同水浴温度压力随温度变化图(初始压力为 12 MPa)  
Fig. 6 Pressure change versus temperature at different bath temperature (initial pressure is 12 MPa)

然比纯水体系甲烷水合物相平衡压力高, 但是体系压力基本不下降。反应结束后, 水浴温度越低, 最终稳定压力也越低, 水浴温度为 3、5、7 及 9 °C 实验中最终稳定压力分别为 8.16 MPa、8.25 MPa、8.44 MPa 和 8.66 MPa。水的最终转化率如表 2 所示, 水的最终转化率介于 55.73%~61.93%, 转化率随着水浴温度的降低而增大, 但增大的幅度并不大。

### 3 结 论

本文通过实验研究了甲烷水合物在膨润土中的生成情况, 实验温度范围 3 ~ 9 °C, 压力范围 9 MPa ~ 15 MPa, 得到了以下结论:

(1) 水合物在膨润土中生成速度较快, 诱导时间都很短, 初始压力为 12 MPa、水浴温度为 3 °C 时, 诱导时间最短, 为 16.5 min, 水合物在系统温度降低过程中基本已经完全生成。

(2) 水合物生成后, 系统最终压力均高于纯水体系甲烷水合物相平衡压力。

(3) 所有实验中水的最终转化率介于 55.73% ~ 61.93%, 水的最终转化率随着水浴温度降低而增大, 但增大的幅度较小。

### 参考文献:

- [1] LEE J Y, RYU B J, YUN T S, et al. Review on the gas hydrate development and production as a new energy resource[J]. KSCE journal of civil engineering, 2011, 15(4): 689-696.
- [2] 陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 1-100.
- [3] SEOL J, LEE H. Natural gas hydrate as a potential energy resource: From occurrence to production[J]. Korean journal of chemical engineering, 2013, 30(4): 771-786. DOI: 10.1007/s11814-013-0033-8.
- [4] 卢振权, 祝有海, 张永勤, 等. 青海省祁连山冻土区天然气水合物存在的主要证据[J]. 现代地质, 2010, 24(2): 329-336. DOI: 10.3969/j.issn.1000-8527.2010.02.018.
- [5] WU N Y, ZHANG H, SU X, et al. High concentrations of hydrate in disseminated forms found in very fine-grained sediments of Shenhu Area, South China Sea[J]. Terra nostra, 2007, 1-2: 236-237.
- [6] SU Z, HE Y, WU N Y, et al. Evaluation on gas production potential from laminar hydrate deposits in Shenhu Area of South China Sea through depressurization using vertical wells[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012, 86-87: 87-98.
- [7] 王静丽, 梁金强, 宗欣, 等. 南海北部神狐海域天然气水合物差异性分布的控制因素[J]. 海洋地质前沿, 2015, 31(1): 24-30. DOI: 10.16028/j.1009-2722.2015.01004.
- [8] UCHIDA T, TAKEYA S, CHUVILIN E M, et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone,

- clays, and glass beads[J]. Journal of geophysical research: solid earth, 2004, 109(B5): B05206. DOI: 10.1029/2003JB002771.
- [9] 张鹏, 吴青柏, 王英梅, 等. 非饱和介质中甲烷水合物形成与分解的水分变化特征[J]. 地球物理学进展, 2010, 25(4): 1339-1345. DOI: 10.3969/j.issn.1004-2903.2010.04.023.
- [10] SUN S C, YE Y G, LIU C L, et al. *P-T* stability conditions of methane hydrate in sediment from South China Sea[J]. Journal of nature gas chemistry, 2011, 20(5): 531-536. DOI: 10.1016/S1003-9953(10)60224-1.
- [11] 蒋观利, 吴青柏, 杨玉忠, 等. 砂土中不同产状甲烷水合物形成和分解过程研究[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(6): 1305-1310.
- [12] SAW V K, UDAYABHANU G N, MANDAL A, et al. Methane hydrate formation and dissociation in the presence of bentonite clay suspension [J]. Chemical Engineering & Technology, 2013, 36(5): 810-818. DOI: 10.1002/ceat.201200537.
- [13] KUMAR A, SAKPAL M T, ROY S, et al. Methane hydrate formation in a test sediment of sand and clay at vario[J]. Canadian journal of chemistry, 2014, 93(8): 874-881. DOI: 10.1139/cjc-2014-0537.
- [14] 贾佳林, 张郁, 李刚, 等. 南海海泥中甲烷水合物生成特性的实验研究[J]. 现代地质, 2013, 27(6): 1373-1378. DOI: 10.3969/j.issn.1000-8527.2013.06.014.
- [15] LI X S, ZHANG Y, GANG L, et al. Gas hydrate equilibrium dissociation conditions in porous media using two thermodynamic approaches[J]. The journal of chemical thermodynamics, 2008, 40(9): 1464-1474. DOI: 10.1016/j.jct.2008.04.009.
- [16] SUN D, ENGLEZOS P. Storage of CO<sub>2</sub> in a partially water saturated porous medium at gas hydrate formation conditions[J]. International journal of greenhouse gas control, 2014, 25: 1-8. DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.03.008.
- [17] CHA S B, OUAR H, WILDEMAN T R, et al. A third-surface effect on hydrate formation [J]. The journal physical chemistry, 1988, 92(23): 6492-6494. DOI: 10.1021/j100334a006.
- [18] 裘俊红, 郭天民. 甲烷水合物在纯水中的生成动力学[J]. 化工学报, 1998, 49(3): 383-386.

### 作者简介：

陈 龙 (1991-), 男, 硕士研究生, 目前从事天然气水合物开采实验研究。

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。