

天然气水合物

冰颗粒粒径对冰点以下甲烷水合物 自保护效应的影响

展 静, 吴青柏, 蒋观利

(中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冻土工程国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 针对冰颗粒粒径对甲烷水合物自保护效应的影响问题, 开展了 6 种冰颗粒粒径和 2 个温度条件下的甲烷水合物分解实验, 分析了不同粒径的冰颗粒对甲烷水合物分解气体体积、分解速率及对甲烷水合物自保护效应的影响。结果表明, 冰颗粒的大小对甲烷水合物的分解有明显的影响, 甲烷水合物分解速率和体积与冰粒径成反比, 冰颗粒越小, 甲烷水合物分解速率越大, 这一特征在甲烷水合物的分解初期表现得尤为显著; 较大冰颗粒所形成的甲烷水合物具有更强的自保护效应。

关键词: 甲烷水合物; 自保护效应; 分解; 粒径

中图分类号: TE122

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2008)04-0577-04

天然气水合物是一种由水分子和碳氢气体分子等组成的结晶状固态化合物, 是非计量化学化合物^[1]。Yakushev 等^[2]在一个大气压下开展甲烷水合物分解试验研究时发现, 甲烷气水合物外部会形成一层冰膜, 有效地阻止甲烷水合物分解, 在一个大气压和一定负温条件下可保持数月甚至数年, 这一性质被称为甲烷水合物自保护效应。水合物自保护效应可在合成的甲烷水合物、甲烷氢氧化合物、氨水合物和合成 II 型结构水合物以及各种天然气水合物的恢复试样中见到^[3-5]。

Gudmundsson 等^[6]在一个大气压下, 考察了温度分别为 -18°C 、 -10°C 和 -5°C 下的甲烷水合物试样保持准稳定的时间, 结果表明在这些温度和一个大气压下甲烷水合物可以保持约 7~10 d。Stern 等^[7]对甲烷水合物在负温下的这一特性做了深入的研究, 利用快速减压法和温度延迟法对纯多晶甲烷水合物在一个标准大气压下开展大量分解实验研究。结果显示, 纯多晶甲烷水合物在 242~271 K 温度范围的等温条件下, 水合物分解速率极为缓慢; 在 193~240 K 和 272~290 K 的 2 个温度区域范围内, 水合物分解速率随着温度增加呈单调增加。Stern 等^[7]将甲烷水合物在 242~271 K 温度时的这种特征称为奇异保护效应。然而, Stern 等^[7]开展的

分解实验中生成冰点以下甲烷水合物的冰颗粒粒径控制在 180~250 μm 之间, 但实际上冰颗粒大小对甲烷水合物分解有一定的影响。Shirota 等^[8]对不同冰颗粒甲烷水合物分解速率进行了研究, 结果表明在一个大气压和 268 K 温度下冰颗粒对甲烷水合物分解速率影响不大, 但较大的冰颗粒分解要慢一些。Shirota 等^[8]同时指出, 他们的试验中冰颗粒大小对水合物分解的影响至今仍然没有解决。

目前为止, 有关水合物相平衡热力学研究已比较成熟^[1], 生成和分解动力学研究是近几年的研究热点, 对水合物分解动力学的系统理解还存在较大欠缺。但不论是解决天然气输送管线中的水合物堵塞和分解问题, 还是开发地球上巨大的天然气水合物资源以及天然气储运技术等, 都需要了解和掌握水合物的分解动力学规律, 因此开展气体水合物分解动力学研究具有重要意义^[9]。本文主要通过不同冰颗粒大小形成甲烷水合物的分解试验, 研究冰颗粒粒径对甲烷水合物分解过程的影响, 讨论和分析冰颗粒粒径对甲烷水合物自保护效应的影响。

1 实验仪器和方法

1.1 实验装置

实验中装样的反应容器是高 14.3 cm 不锈钢反

反应釜,有效容积为 450 mL。如图 1 所示,反应釜通过管道跟气源相连接,通过球阀来对气体加压或者减压,试验装置压力范围为 0~10 MPa,实验通过数字压力表采集数据,精度为 0.1 MPa。将反应釜放置于盛满酒精的超低温制冷循环器冷浴(由德国 Julabo 技术有限公司生产)中,通过调整冷浴温度来控制反应釜内的温度,冷浴控温幅度为 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$,控温精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。反应釜内置一个热敏电阻温度探头,探头精度为 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 。反应釜内压力和温度及冷浴温度通过数据采集仪 DT500 采集,并连接到计算机。分解试验中放出的气体体积利用一个倒置的带有活塞的圆柱型玻璃容器来测量。

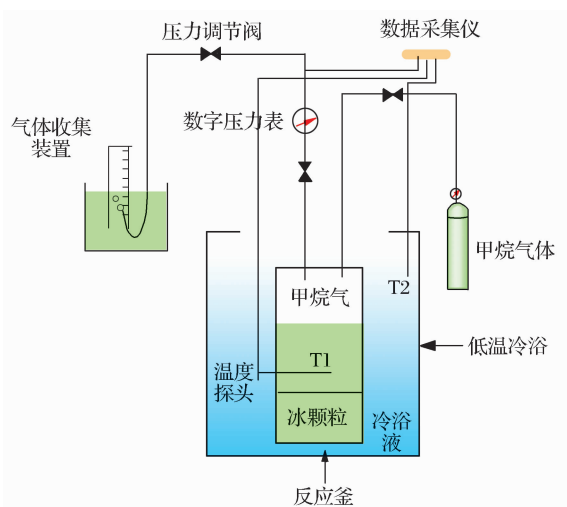


图 1 实验装置示意

1.2 实验方法

1.2.1 冰颗粒制备

冰点以下甲烷水合物形成是采用冰颗粒与纯甲烷气体,使用冰颗粒开展实验主要有 2 个原因:①冰融化后剩余的氢键有助于形成笼型结构水合物;②冰的热量扩散率高,因此传热较快。小冰颗粒的单元体积内有更大的比表面积,导致产生较高的甲烷水合物转化率^[10]。

首先是要制造冰颗粒,用去离子水来制造冰块,以尽可能减少对实验的影响。把冻好的冰块磨碎成较小的颗粒状,用不同大小的筛子筛分出不同粒径的冰颗粒来。本实验中冰颗粒粒径分别为 $75\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \mu\text{m}$ 、 $250\ \mu\text{m}$ 、 $500\ \mu\text{m}$ 、 $750\ \mu\text{m}$ 、 $1\ 000\ \mu\text{m}$ 6 种粒径。为了防止冰融化,制造冰颗粒过程中,不断地使用液氮达到冷却的目的。

然后,检查并且连接好管道,预先对不锈钢反应釜进行冷却,倒入液氮,以确保反应釜内温度远低于 0°C 。对放入反应釜的冰进行称量,记录加入冰的质量,再迅速把冰加入反应釜内,然后将反应釜放置到

预先设置好温度的冷浴中。

1.2.2 甲烷水合物形成实验

本文实验按照文献[7]推荐的实验方法进行实验,即首先往反应釜内注入 99.99% 纯甲烷气体,然后逐渐升高反应釜内温度至冰融点以上一点,促使甲烷水合物充分生成^[7-8]。详细的实验步骤如下:

所有准备工作完成后,再次检查管道连接。开始先用甲烷气体对反应釜内冲洗 2 次,然后把气体排出。接着给反应釜加压,缓慢地加入甲烷气体,加气速率较慢气体对容器内冰的影响会较小,釜内温度升高的速率也会变慢,待加压到预定值时,设置预定压力一般在 $6\sim 10\ \text{MPa}$ 。再接着升高反应釜温度至 -3°C ,并稳定 1 h,之后按照冷浴升温速率 $2\ \text{K/h}$ 升高到冰点以上约 0.1°C 左右。在此温度放置 $90\sim 120\ \text{h}$ 左右,使甲烷水合物充分形成。

1.2.3 水合物分解实验

冰点以下甲烷水合物分解实验采用了等温延迟分解法^[7]。首先降低系统的温度到预定的温度,降温速率是 $4\ \text{K/h}$ 。当达到预定温度后,放置半小时使系统温度保持稳定,釜内样品达到平衡状态。然后开始缓慢降低系统压力,当压力降低到预定温度的平衡压力以上约 $0.5\ \text{MPa}$ 后停止,重新使系统达到平衡状态。最后迅速降低压力到 $0.1\ \text{MPa}$,此时甲烷水合物开始分解释放。甲烷水合物开始分解时,立即开始记录分解的体积,直至分解结束。然而,由于冰点以下甲烷水合物存在自保护效应,其分解过程较慢,因此,本文开展实验的分解时间约为 7 h 左右,之后升高冷浴温度到 3°C ,此时甲烷水合物会快速分解释放出全部剩余气体。

2 实验结果分析

2.1 冰颗粒粒径与分解的气体体积的关系

图 2 给出了不同冰粒径下形成的甲烷水合物分解过程。从图 2 可以看到,等温过程中甲烷水合物

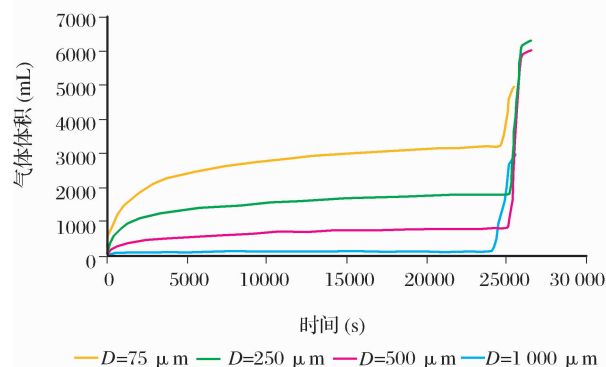


图 2 分解气体体积与时间的关系

分解释放出的气体体积随粒径增大而逐渐减少,甲烷水合物分解释放出的气体体积与冰颗粒粒径的大小成反比。粒径为 1 000 μm 冰颗粒形成的甲烷水合物在等温过程中分解释放出很少量的甲烷气体,约占总体积的 5.6%,而颗粒粒径为 75 μm 的分解释放出的甲烷气体体积超过分解气体总量一半以上(表 1)。这一结果表明,在相同的时间内,冰颗粒粒径较大的条件下形成的甲烷水合物能够长时间地处于亚稳定状态而不发生分解反应。

表 1 分解过程分解气体体积量对比

冰颗粒粒径 (μm)	温度 (K)	分解气体体积 (mL)	分解气体总体积 (mL)	体积比 (%) *
75	271.2	3 215	4 860	66.15
250	271.6	1 800	6 250	28.80
500	271.8	830	6 000	13.83
1 000	271.0	165	2 945	5.60

* 体积比为分解气体体积/分解气体总体积

2.2 冰颗粒粒径与分解速率的关系

图 3 给出了不同冰颗粒粒径下形成甲烷水合物的分解速率和时间的关系,从图 3 可以看出,冰颗粒粒径较小情况下形成的甲烷水合物在等温过程中的分解速率要快,而冰颗粒粒径大的分解速率要慢得多。分解初始阶段,75 μm 的冰颗粒下形成的甲烷水合物分解速率最大可达到 4 mL/s,1 000 μm 的冰颗粒分解速率最大仅为 0.4 mL/s,二者间相差 10 倍。随着时间持续,甲烷水合物分解速率逐渐趋于一致,分解速率的差异逐渐减小,受冰颗粒大小的影响也逐渐减弱。

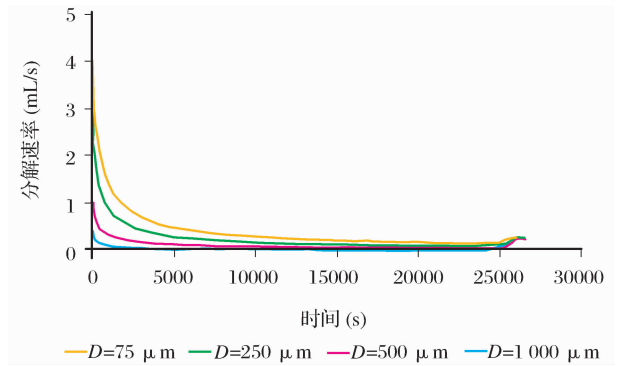


图 3 分解速率与时间的关系

2.3 甲烷水合物分解温度与分解速率的关系

图 4 给出了分解温度对甲烷水合物分解的影响。图 4 可以看出,本文推测获得的分解速率数据与 Stern 等和 Shirota 等推测得到的分解速率较为一致。甲烷水合物在温度为 269 K 时分解速率低于 271 K 时的分解速率。在相同分解温度条件下,冰颗粒粒径对甲烷水合物的分解具有一定的影响,这

与 Shirota 等^[8]的实验结果较为一致。图中空心和实心圆点是 Stern 等^[7]的实验数据,三角形点是 Shirota 等^[8]用相同的方法经过 24 h 分解得到的推测数据。其它类型数据点是本文 6 种不同冰粒径形成的甲烷水合物经过 6~8 h 分解得到的推测数据点。

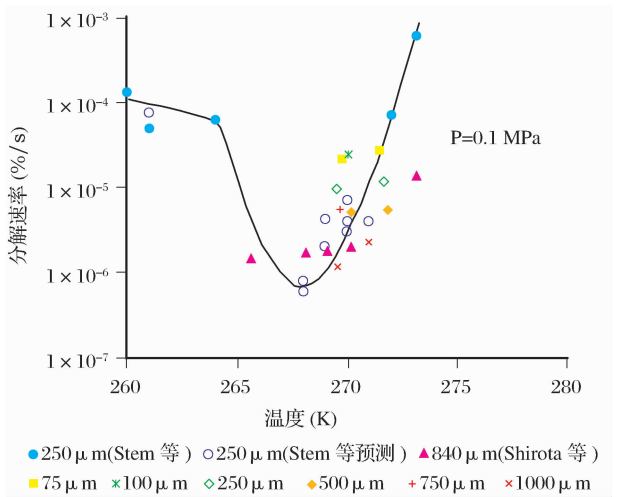


图 4 分解速率与温度的关系

图 5 给出了甲烷水合物分解率和形成甲烷水合物的冰颗粒粒径之间的关系。从图 5 可以看出,2 个不同温度条件下,甲烷水合物分解速率极慢,均表现出较强的自保护效应。且甲烷水合物分解速率与冰颗粒粒径呈对数关系,随着颗粒粒径增大,分解速率呈现显著减小趋势。75 μm 的冰颗粒形成的甲烷水合物样品分解速率最快,可达到 $2.43 \times 10^{-5} \text{ %/s}$,推测在一个大气压下甲烷水合物可保存大约 12 h。但 1 000 μm 的冰颗粒形成的甲烷水合物样品在分解过程中分解速率最慢,仅为 $1.77 \times 10^{-6} \text{ %/s}$,推测在一个大气压下甲烷水合物可保存大约 8 d 左右。

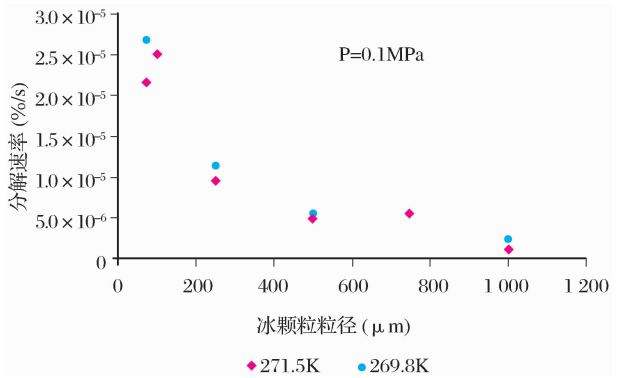


图 5 分解速率和冰颗粒粒径的关系

从冰颗粒粒径与甲烷水合物分解气体体积和分解速率的关系、甲烷水合物分解温度与分解速率的关系来看,不同粒径的冰颗粒对甲烷水合物自保护

效应的抑制作用明显不同。其主要原因是较小的冰颗粒形成的甲烷水合物晶体也较小,在一个大气压下甲烷水合物分解时难以在小颗粒水合物晶体外部形成足够数量的冰壳,从而不能有效地阻止甲烷水合物的进一步分解,使甲烷水合物处于准稳定状态内的时间较短。较大的冰颗粒形成的甲烷水合物晶体也比较大,因而在甲烷水合物分解时可以在大颗粒水合物晶体外部形成足够量的冰壳,从而阻止甲烷水合物的进一步分解。Shirota 等^[8]利用冰颗粒对甲烷水合物自保护效应影响的这一特征,提出了可将大粒径冰颗粒形成甲烷水合物用于天然气水合物长距离运输。然而由于大粒径的冰合成时间要比小粒径的长,因而应选择一个最佳粒径才具有更大的应用价值。

3 结 论

(1) 等温过程中甲烷水合物分解释放出的气体体积随粒径增大而逐渐减少,在相同的时间内,冰颗粒粒径较大的条件下形成的甲烷水合物能够长时间地处于亚稳定状态而不发生分解反应。

(2) 甲烷水合物分解速率明显受到冰颗粒粒径的影响,在甲烷水合物分解的初始阶段,75 μm 的冰颗粒下形成的甲烷水合物分解速率是 1 000 μm 的冰颗粒分解速率的 10 倍。

(3) 冰颗粒粒径对甲烷水合物的自保护效应有显著的影响,较大粒径的冰颗粒具有更强的自保护效应,这一特征可以用于天然气水合物能源运输。

参考文献:

[1] Sloan E D. Clathrate Hydrate of Natural Gases[M]. 2nd ed.

New York:Marcel Dekker Inc,1998.

- [2] Yakushev V S, Istomin V A. Gas-hydrate self-preservation effect[M]//Maeno N, Hondoh T. Physics and Chemistry of Ice. Sapporo:Hokkaido University Press,1992:136-139.
- [3] Handa Y, Stupin D. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica gel porest[J]. Physical Chemistry, 1992, 96: 8599-8603.
- [4] Davidson D, Garg S, Gough S, Handa Y, *et al.* Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1986, 50: 619-623.
- [5] Handa Y P. Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter[J]. Chemical Thermodynamics, 1986, 18: 915-921.
- [6] Gudmundsson J S, Parlaktuna M, Levik O I, *et al.* Laboratory for Continuous Production of Natural Gas Hydrates[C]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2000: 912, 851.
- [7] Stern L A, Circone S, Kirby S H, *et al.* Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105, 1756-1762.
- [8] Shirota H, Aya I, Namie S, *et al.* Measurement of methane hydrate dissociation for application to natural gas storage and transportation[C]//Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, 2002: 972-977.
- [9] 林微, 陈光进. 气体水合物分解动力学研究现状[J]. 过程工程学报, 2004, 4(1): 69-74.
- [10] Peters D J. A Study of Hydrate Dissociation in Pipelines by the Method of Two-Sided Depressurization: Experiment and Model[D]. Master of Science Thesis, Colorado School of Mines. 1999.

Effect of Particle Size of Ice on Methane Hydrate Self-Preservation below Freezing Point

ZHAN Jing, WU Qing-bai, JIANG Guan-li

(State Key Laboratory of Frozen Soil Engineering, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000 China)

Abstract: To study the impacts of the ice particle size on the self-preservation of methane hydrate, the dissociation experiment of methane hydrates were carried out. It contains six different sizes of ice particles under two different temperatures, aiming at analyzing the impacts of the total release volume of methane and the dissociation rate on the self-preservation time. The results show that the size of the ice particle had evident impacts on the dissociation of methane hydrates. The total release volume of methane and the dissociation rate were inversely proportional to the ice particle size, the smaller the ice particle size, the faster the dissociation rate. This feature was very remarkable at the beginning of the dissociation. And, the methane hydrate formed by the bigger size of ice particle had more effective self-preservation.

Key words: Methane hydrate; Self-preservation; Dissociation; Particle size.