

储气罐中天然气水合物生成的温度特性研究

杨 波¹ 李小森² 李茂东¹ 杜南胜¹ 林金梅¹ 汪文锋¹

1. 广州特种承压设备检测研究院, 广东 广州 510663;

2. 中国科学院广州能源研究所天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640

摘 要: 为了研究储气罐中天然气水合物生成的温度变化特征, 利用自制的天然气水合物三维模拟装置从甲烷气体和水溶液中成功生成了甲烷水合物, 通过温度-压力变化对甲烷水合物在多孔介质中的整个生成过程进行了研究。实验结果表明, 注气从垂直中心井注入, 导致中心区域温度升高, 并向四周蔓延, 水合物从中心井往外聚集。由于多孔介质的毛细管作用, 甲烷水合物在多孔介质中产生爬壁效应, 外侧水合物生成较多, 在多孔介质中呈不均匀分布。

关键词: 储气罐; 天然气水合物; 多孔介质; 温度; 压力

DOI: 10.3969/j.issn.1006-5539.2014.05.001

0 前言

天然气水合物(Natural Gas Hydrate, NGH)是在一定条件下(合适的温度、压力、气体饱和度、水的盐度、pH 值等)由天然气(气相)和水(液相)作用生成的类冰的、非化学计量^[1]的笼形结晶化合物(固相)。自然界中存在的 NGH 其主要成分为甲烷(>90%), 所以又称为甲烷水合物(Methane Hydrates)。天然气水合物主要存在于多孔介质中, 如海底沉积物和高纬度区的永久冻土带。调查研究表明^[1-2], 我国海域及其周围地区存在大量的天然气水合物, 其中包括我国南海北部陆坡、东海陆坡、南沙海槽以及青藏高原、祁连山冻土区等。目前, 对天然气水合物生成进行监测的方法主要包括直接观察法^[3]、压力判断法^[3]、声学检测^[3]、CT 技术^[4]和核磁共振成像技术^[5]等。其中, 直接观察法和通过压力变化推断水合物生成的方法虽然造价低, 但是精度也较低; 光学检测虽然造价较低、性能较好, 但仅可对可视釜中的水合物进行检测, 对整个多孔介质中水合物生成情况无能为力; 声学检测技术虽然具有很好的性价比, 但不能够生成直观图像; CT 技术和核磁共振成像技术(MRI)可以完成高精度的实验研究, 但价格较高。对多孔介质中水合物生成过程的监测技术还有电阻法和温度-压力法。电阻法^[6-7]就是水合

物生成模拟器中布置多根电极, 并给定电场, 通过测量不同电极之间的电阻率变化来监测水合物的生成过程。温度-压力法是一种较为成熟^[8-10]的监测水合物生成过程的方法, 该方法直观, 实验成本低, 其测量原理是天然气水合物生成放热的变化而引起的温度变化。刘春阳等人^[8]在自行设计的天然气水合物生成试验装置上, 发现反应温度越低, 水合物的反应速率越快。庞维新等人^[9]通过 10 L 的静态反应器, 发现气体温度对甲烷水合物的诱导期和生成速度也有重要影响, 气体温度越低, 甲烷水合物生成诱导期越短, 生成速度越快。同时, 甲烷水合物生成热不能及时被带走, 反应液体温度将迅速升高, 导致甲烷水合物生成速度很快变小甚至停止。杨新等人^[10]通过 7 L 的反应釜在 0 ℃ 以上、0 ℃ 附近和 0 ℃ 以下三种不同温度下生成甲烷水合物, 发现甲烷水合物在 0 ℃ 以上生成比较快, 在 0 ℃ 附近储气量大, 水合物在整个砂层中分布比较均匀, 在 0 ℃ 以下水合物生成主要受甲烷气体的扩散控制。因此, 可以通过对温度数据的分析来判定是否有天然气水合物生成, 同时也可以根据温度的变化定性地分析天然气水合物的分布情况。本文利用自行设计建造的天然气水合物新型三维模拟实验装置进行了水合物生成实验, 通过温度-压力的变化来研究

收稿日期: 2014-02-15

基金项目: 国家 973 计划项目(2009 CB 219507); 中科院重大科研装备研制项目(YZ 200717)

作者简介: 杨 波(1983-), 男, 湖南益阳人, 工程师, 博士, 主要从事天然气水合物开采与储运安全方面的研究工作。

储气罐内天然气水合物的生成过程。

1 实验

1.1 实验装置

在参考国内外对多孔介质中天然气水合物研究的实验装置基础上,研制的大型三维天然气水合物生成系统^[11],可以进行多孔介质中甲烷水合物的生成实验,实验装置见图1,主要由供液模块、稳压供气模块、储气罐、环境模拟模块和数据采集模块组成。供液模块主要包括电子天平和平流泵,电子天平为 ALH-30 型,量程 30 kg,测量精度 ± 2 g,用于精确测量注入储气罐的液体质量;平流泵为 P 6000 型,流量范围 0~250 mL/min,压力范围 0~20 MPa。稳压供气模块包括甲烷气瓶、减压阀等。实验所用气体为体积含量 99.9% 的纯甲烷气体。储气罐耐压 25 MPa,有效体积为 117.75 L。储气罐内布置有温度传感器和压力传感器,分别实时记录储气罐内温度、压力随时间的变化。其中,温度传感器为 Pt 1 000 铂电阻,量程-50~200 $^{\circ}\text{C}$,精度 ± 0.1 $^{\circ}\text{C}$;压力传感器的量程 30 MPa,精

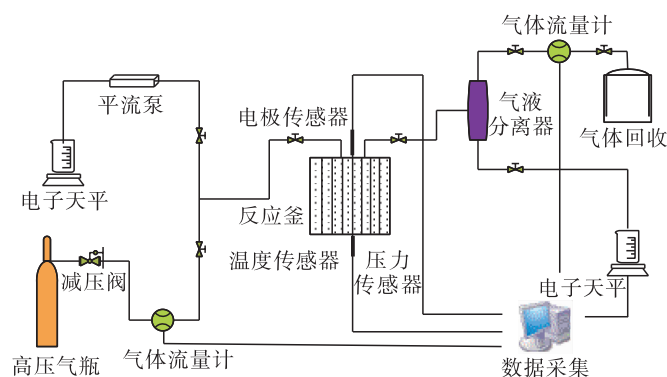


图1 实验装置示意图

度 $\pm 0.1\%$ 。电极分布于储气罐内,并保证电极与石英砂接触。

1.2 实验过程

在甲烷水合物的生成实验中,实验选用的是颗粒直径为 0.30~0.45 mm 的石英砂作为多孔介质。首先,向储气罐中注入甲烷气体到压力升至 1 MPa,放空,重复三次。再用真空泵把釜内剩余的气体和水抽空,以保证储气罐中的空气含量非常微小,对实验的结果不产生影响。其次,关闭出口阀门,向储气罐注入一定量的去离子水,通过高压钢瓶注入甲烷气体,使釜内压力达到 20 MPa;调节恒温水浴的温度到 8 $^{\circ}\text{C}$ (± 2 $^{\circ}\text{C}$);经过足够长的反应时间,当储气罐内压力不再变化时,水合物合成完毕,在整个过程中实时记录并保存数据。

2 结果与讨论

多孔介质中甲烷水合物生成过程中压力-温度随时间变化曲线见图2,图2中 p 为储气罐内压力随时间变化,从图2可以看出当气体注入到储气罐中,压力达到 20.06 MPa,水合物便立刻开始生成,没有观察到有滞后效应存在,这与 Yan L J 等人^[12]在活性炭中生成甲烷水合物所观察到的现象一致。根据 Cha S B 等人^[13]在亲水表面上进行的水合物实验,由于水分子在吸附表面上的有序排列,水合物更容易成核,更容易生成水合物。图2中 T_c 为储气罐外围的水夹套温度, T 为储气罐内各测点的平均温度,从图2可以看出,在注气阶段,由于增压泵做功和焦耳-汤姆逊效应的影响,储气罐内温度急剧上升到 14.4 $^{\circ}\text{C}$,随后储气罐内温度受环境温度的影响,逐渐降低,整个甲烷水合物生成过程,温度基本保持在 8.7 $^{\circ}\text{C}$ 附近,由于储气罐内甲烷水合物的形成放热与周围环境

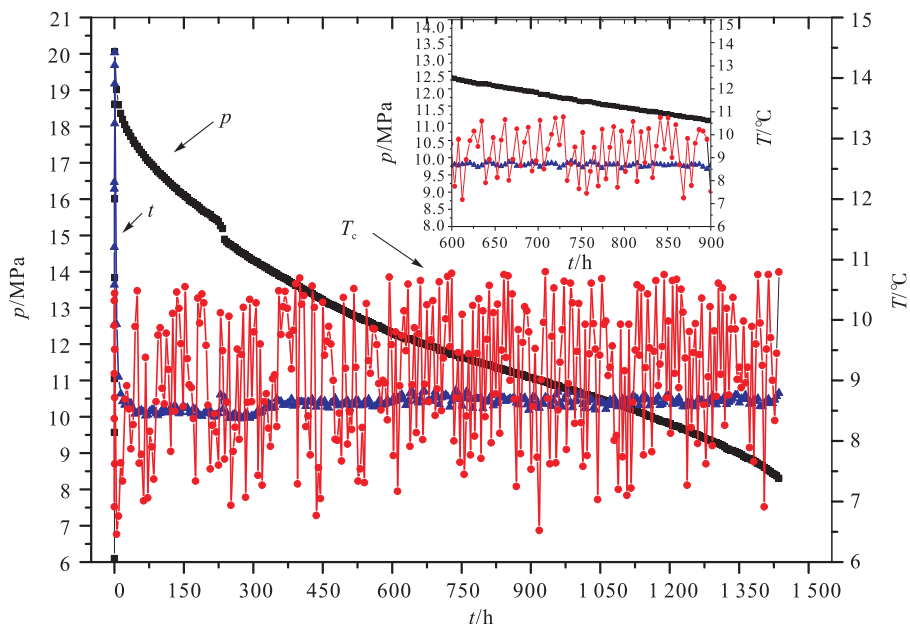


图2 多孔介质中甲烷水合物生成时的压力和温度变化

温度的制冷使得整个储气罐内温度轻微波动。

为了尽可能减少储气罐内温度探头所带来的误差,在此,采用实验过程中实时的温度值与水合物生成后(第 1 140 h)的温度差值作为比较参数。从图 3 a)可以看出,注气从垂直中心井注入,导致中心区域温度升高,并向四周蔓延;同时,储气罐内壁四周温度略微偏低。从图 3 b)可以看出,当压力达到指定压力 20.06 MPa 后,甲烷气体积聚在储气罐内中上部,由于水的重力作用在底部聚集,温度比气体温度要低。以生成过程中某一时间段为例,第 698、702 和 707 h 储气罐内的平均温度分别为 8.7、8.6 和 8.7 °C,与图 3 f)相比,从图 3 c)~e)可以看出垂直中心井周围的温度均上升,说明水合物生成从中心井往外聚集;储气罐壁四周的温度减小,说明储气罐内四周的水合物不稳定,受水夹套温度影响容易分解,并且从图 3 中可以看出储气罐上部的水合物生成与分解变化比底部强烈。

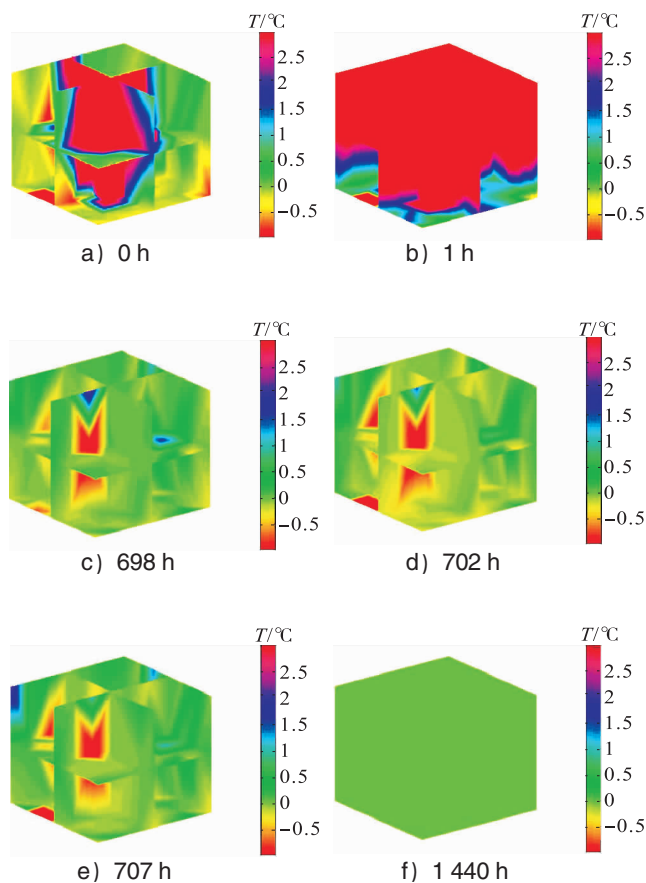


图 3 甲烷水合物生成过程中温度的空间分布

在甲烷水合物生成过程中,储气罐中温度均有较明显的变化,说明储气罐中各处均有水合物生成,不存在水合物生成的盲区,但储气罐四周的温度相对于中心区域变化较大,这是由于四周的传热性能较好,由于毛细管作用将内部的水体“抽汲”到外侧形成层状的水合物体,在内部呈块状分布难达到均一稳定的形成,这种现

象视为多孔介质的“爬壁效应”^[6]。

3 结论

a) 在自制的天然气水合物三维模拟装置中由气相和液相成功生成了甲烷水合物固相,并通过在多孔介质中采用温度-压力法监测水合物的生成过程,探明甲烷水合物的分布区域,可以为将来三维系统中水合物的模拟开采做准备。

b) 注气从垂直中心井注入,导致中心区域温度升高,并向四周蔓延,水合物从中心井往外聚集。

c) 由于多孔介质的毛细管作用,甲烷水合物在多孔介质中产生“爬壁效应”,外侧水合物生成较多,在多孔介质中呈不均匀分布。

参考文献:

- [1] 沙志彬,郭依群,杨木壮,等. 南海北部陆坡区沉积与天然气水合物成藏关系[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2009, 29(5): 89-98.
Sha Zhibin, Guo Yiqun, Yang Muzhuang, et al. Relation Between Sedimentation and Gas Hydrate Reservoirs in the Northern Slope of South China Sea[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2009, 29(5): 89-98.
- [2] 祝有海,张永勤,文怀军,等. 祁连山冻土区天然气水合物及其基本特征[J]. 地球学报, 2010, 31(1): 7-16.
Zhu Youhai, Zhang Yongqin, Wen Huaijun, et al. Gas Hydrates in the Qilian Mountain Permafrost and Their Basic Characteristics[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2010, 31(1): 7-16.
- [3] Tohidi B, Anderson R, Clennell M B, et al. Visual Observation of Gas Hydrate Formation and Dissociation in Synthetic Porous Media by Means of Glass Micromodels[J]. Geology, 2001, 29(9): 867-870.
- [4] Uchida T, Takeya S, Wilson L D, et al. Measurements of Physical Properties of Gas Hydrates and in Situ Observations of Formation and Decomposition Processes via Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction[J]. Canadian Journal of Physics, 2003, 81(2): 351-357.
- [5] Gao S Q, Chapman W G, House W. NMR and Viscosity Investigation of Clathrate Hydrate Formation and Dissociation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(19): 7373-7379.
- [6] Zhou X T, Fan S S, Liang D Q, et al. Use of Electrical Resistance to Detect the Formation and Decomposition of Methane Hydrate[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2007, 16(4): 399-403.
- [7] Li S X, Xia X R, Xuan J, et al. Resistivity in Formation and Decomposition of Natural Gas Hydrate in Porous Medium[J].

- Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18(1): 39–42.
- [8] 刘春阳, 毕研军, 李玉星, 等. 天然气水合物生成的影响因素[J]. 油气储运, 2009, 28(12): 37–40.
- Liu Chunyang, Bi Yanjun, Li Yuxing, et al. Factors Influencing on Formation of Natural Gas Hydrate[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2009, 28(12): 37–40.
- [9] 庞维新, 李清平, 孙福街, 等. 热传递对甲烷水合物生成速度的影响研究[J]. 天然气与石油, 2013, 31(2): 6–9.
- Pang Weixin, Li Qingping, Sun Fujie, et al. Effect of Heat Transfer on Methane Hydrate Formation [J]. Natural Gas and Oil, 2013, 31(2): 6–9.
- [10] 杨 新, 孙长宇, 粟科华, 等. 温度对多孔介质中甲烷水合物生成过程的影响[J]. 现代化工, 2009, 29(增刊 1): 33–36.
- Yang Xin, Sun Changyu, Su Kehua, et al. Effect of Temperature on Methane Hydrate Formation Process in Porous Media [J]. Modern Chemical Industry, 2009, 29(Suppl 1): 33–36.
- [11] Li X S, Yang B, Zhang Y, et al. Experimental Study on Gas Production from Methane Hydrate in Sediment Media by Depressurization in a Pilot-Scale Hydrate Simulator [J]. Applied Energy, 2012, 93: 722–732.
- [12] Yan L J, Chen G J, Pang W X, et al. Experimental and Modeling Study on Hydrate Formation in Wet Activated Carbon [J]. Journal of Physical Chemistry, 2005, 109(12): 6025–6030.
- [13] Cha S B, Ouar H, Wildeman T R, et al. Third-Surface Effect on Hydrate Formation [J]. Journal of Physical Chemistry, 1988, 92(23): 6492–6494.

中国石油西气东输三线西段工程全线贯通

从中国石油天然气集团公司获悉, 西气东输三线(后简称西三线)于2014年8月25日在甘肃省瓜州县腰站子村瓜州站完成了最后一道焊口, 至此, 西三线西段全线贯通。来自中亚的“蓝金”(天然气)和新疆煤制天然气将通过中卫站向西气东输一线和二线、陕京系统和中卫线输送, 长三角、珠三角、京津环渤海和川渝地区的数以亿计的民众将因此受益。

西三线工程包括1千8支, 沿线经过新疆、甘肃、宁夏、陕西、河南、湖北、湖南、江西、福建和广东10个省区, 管道总长7378 km, 年设计输量 $300 \times 10^8 \text{ m}^3$, 上游与中国—中亚天然气管道C线连接。西三线西段(霍尔果斯—中卫)和东段(吉安—福州)干线2012年10月16日开工。

据了解, 该管道沿途翻越天山、秦岭和江南丘陵等山区, 穿越黄土高原、长江和黄河, 中段和东段的复杂山区共有150多条山体隧道。经过22个月、4564台套设备的投入, 该管线正式完工。

此外, 西三线近20座站场与西二线已建站场合建, 实现了两条管道联合运行、管理和维护, 并与已有管道构成中国 $4 \times 10^4 \text{ km}$ 输气主干管网, 提高了中国天然气供应保障的安全系数。

目前, 西三线西段正在推进后续工作, 乌鲁木齐—中卫段9月底具备投产条件;西三线东段工程已经完成管道焊接总量的75%, 预计2015年12月具备投产条件;西三线中段(宁夏中卫—吉安)工程正在进行开工前的准备工作, 预计2014年底开工, 2016年底建成投产。

(周 舟 摘自国家石油和化工网)