天然气水合物的应用技术

熊 颖[1], 王宁升[2], 丁咚[3], 吴 平[3], 许深皓[3]

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 新疆吐哈油田石油天然气化工厂, 新疆 鄯善 838202;
3. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500)

摘 要: 天然气水合物应用技术是近年来发展起来的一系列新兴工业技术。综述了天然气水合物的应用技术, 对在能源、天然气储运、污水处理与海水淡化、气体混合物分离、水合物蓄冷、液体的近临界和超临界萃取、生物蛋白酶提取以及水溶液浓缩等方面的应用情况进行了概述, 展望了天然气水合物应用技术的发展方向。

关键词: 天然气水合物; 应用技术; 能源

文章编号: 1006-5539(2008)04-0012-04 文献标识码: A

0 前言

天然气水合物(NGH)又叫"可燃冰", 是天然气在一定的低温、高压下与水形成的非化学计量笼形化合物。天然气水合物极易燃烧, 同等条件下产生的能量远大于煤、石油和天然气, 并且几乎不产生任何残渣或废弃物, 污染远小于常规能源[1~3]。自然界中有大量的天然气水合物存在, 可作为一种新型能源, 对于缓减能源短缺意义重大。由天然气水合物的研究还衍生出了许多新的应用技术, 包括天然气储运、污水处理与海水淡化、气体混合物分离、水合物蓄冷、液体的近临界和超临界萃取、生物蛋白酶提取以及水溶液浓缩等。因此, 对天然气水合物应

收稿日期: 2008-01-15
基金项目: 西南石油大学研究生院第五批创新基金资助(编号: CXJL27021)
作者简介: 熊 颖(1981-), 男, 四川内江人, 西南石油大学在读博士, 主要从事油气田开发过程中的腐蚀与防腐和采油/气化学方面的研究。电话: 13880752169。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

用技术的研究受到各国的普遍重视。

1　作为能源

开采地下天然气水合物对于缓解当前的能源短缺局面有十分重要的意义。首先,全球的天然气水合物储量大,约为已探明矿物燃料总储量的两倍以上(达 1.8×10^{16} ~2.1×10^{16} m^3),来源上可满足人类日益增长的能源需求;其次,天然气水合物的能量密度高,约为普通气态天然气能量密度的 2~5倍,1 m^3 天然气水合物可分解出 160~180 m^3 的标准天然气;再次,天然气水合物在自然界中分布范围广,有利于大范围的使用[4];此外,开采技术的不断发展将为天然气水合物作为能源提供技术保障。

目前,天然气水合物的开采方法主要有三种:热力开采、降压开采、注分解促进剂开采[5]。由于天然气水合物是均匀地分布在岩石孔洞中,特别是较多地分布于永冻土层和沿海海底沉积层中,增大了开采难度,同时,开采过程中气体的收集问题[6],高压条件下的安全开采问题等也一直制约着天然气水合物开采技术的发展。现阶段,除俄罗斯在进行小规模的天然气水合物开采外,其它各国都还处于室内研究和实验性开采阶段。

2　天然气储运

常规的天然气储运技术存在投资高、风险大,不宜长距离输送等缺点。由于天然气水合物的密度是常压天然气的 180倍,将天然气制成水合物可以大大减小天然气储运体积,降低运输成本,提高储运过程中的安全性[1,3]。该储运技术主要分为三步:天然气水合物的制备;天然气水合物的储存;天然气水合物的分解。图 1是天然气水合物储运技术路线示意图[7]。

储气效率是影响天然气水合物储运技术的关键因素之一。可用活性炭在水合物生成过程中增大气/水接触面积来提高水的转化率,从而增加天然气水合物的储气能力;也可以加入一些化学物质来缩短水合物形成的诱导时间,从而增加水合物的储气密度[8]。天然气水合物储运技术同样适用于放射性气体、有毒气体的安全储运。

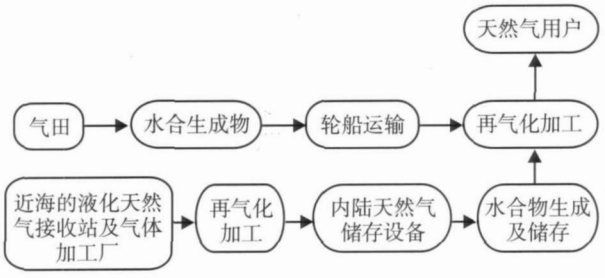

图 1　天然气水合物储运技术路线示意图

3　污水处理与海水淡化

天然气水合物污水处理技术是在一定条件下,使天然气与污水中的水生成水合物,水合物沉积后分离出来再进行分解,脱出水分,起到污水净化的目的,而天然气可重复利用[1]。Ngan[9]等利用水合物技术将造纸废水中的盐含量降低了 31%。Engl-ezos[10]等利用水合物技术将造纸废水中的盐含量降低了 23%,废物含量降低了 26%。

天然气水合物海水淡化技术与污水处理原理类似,也是使天然气与海水中的水形成水合物,固液分离后,再对水合物进行分解得到淡水[3]。对于水合物海水淡化技术,用来形成水合物的气体须具备以下条件:能形成高水/气比水合物,相变热低,能在较低压力和较高温度下形成水合物,在水或盐水中溶解度低等。丙烷满足上述条件,在 0℃时的生成压力只有 0.176 MPa,生成 1 m^3 的水合物只需 71 m^3 丙烷[11],故常用丙烷作水合物海水淡化用气体。

天然气水合物技术用于污水处理与海水淡化的优点在于能耗低、设备简单,处理效果好,但也存在水合物形成条件有一定要求,水合物吸附盐离子,水洗耗水大,效率不高等缺点。目前,该项技术只在一些缺水的中东国家和地区得到了工业应用。

4　气体混合物分离

酸性气田产出的天然气含有大量的二氧化碳和硫化氢,会对输送管线和设备等造成严重的腐蚀。利用天然气水合物的生成技术可对天然气中含有的

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

二氧化碳和硫化氢等进行分离。在一定的温度条件下,不同气体生成水合物的压力不同,可控制天然气体系(含二氧化碳和硫化氢等)的压力来生成不同气体的水合物,从而实现不同气体的分离[13]。图2是水合物气体混合物分离技术的原理示意图[8]。

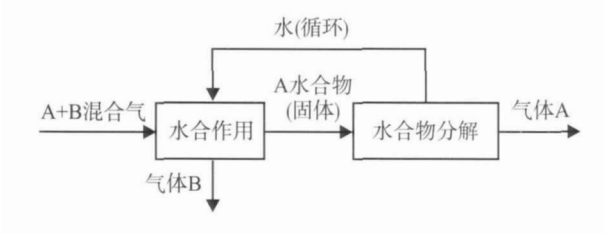

图2 水合物气体混合物分离技术的原理示意图

水合物分离法有其优点:与低温精馏法相比,水合物分离法可在0℃以上的温度下进行,可节省大量制冷所需的能量;与变压吸附法和膜分离法相比,水合物分离法的压力损失小,分离效率高。因此,在气体混合物的分离方面,水合物技术受到格外重视。

5 水合物蓄冷

气体水合物作为蓄冷介质时通常称为"暖冰",其相变温度在5~12℃之间,适合常规空调冷水机组。气体水合物的蓄冷密度与冰相当,熔解热约为302.4~464 kJ/kg[12]。由于气体水合物结晶的生成过程是晶粒形式,因此其热阻小,热传递效率高,若采用直接接触式蓄冷系统,还可进一步提高其传热效率。

气体水合物蓄冷技术研究起源于20世纪80年代,各国对水合物的蓄、放冷过程以及应用技术进行了深入的研究。美国橡树岭国家实验室和日本国家化学实验室在这方面的研究处于领先地位。目前,气体水合物蓄冷技术还不够完善,制约了其应用,对该技术的研究主要集中在气体水合物蓄冷工质的选择、气体水合物促晶技术和气体水合物蓄冷装置的设计等方面[13]。

6 液体的近临界和超临界萃取

水合物技术用于液体的近临界和超临界萃取是将水合物的生成技术与近临界和超临界萃取技术结合在一起而形成的。该技术是将一种化合物同时作为水合物形成物及近临界和超临界萃取剂,使萃取过程中伴随着有水合物的生成,水合物的生成使溶液浓缩,破坏原有的萃取平衡,使萃取效率大大提高[14~15]。Wilson[15]等用乙烯萃取L-苯丙氨酸溶液中的正丁醇,当体系温度降至可生成乙烯水合物时,水溶液中的L-苯丙氨酸浓度以及乙烯中的正丁醇浓度都大大提高,同时,水合物的生成显著地提高了近临界和超临界萃取过程的分配系数。水合物技术应用于液体的近临界和超临界萃取,不仅避免了水合物晶体和溶液完全分离的困难,而且大大增加了萃取过程的有效分配系数和选择性,因而受到广泛关注。

7 生物蛋白酶提取

水合物技术用于生物蛋白酶提取是将水合物的生成技术与反胶束萃取技术结合在一起而形成的。该技术是将反胶束溶液与水合物形成气体接触,气体进入反胶束内并在一定条件下与水生成水合物。水合物的生成消耗了一部分反胶束包覆的水,使得反胶束体系的含水率降低,改变了反胶束内生物蛋白酶的溶解性,从而使得生物蛋白酶析出。Philips[16]等利用水合物的生成从生化溶液中回收了蛋白酶。Nagahama[17]等发现某些气体水合物的生成有助于回收反胶束内酶。

8 水溶液浓缩

水合物是一种具有立方晶格结构的晶体,由水和与其形成水合物的气体组成,而离子和一些强极性组分均不能进入水合物中,因此可通过水合物的生成来对水溶液进行浓缩[14]。将可生成水合物的气体注入水溶液中,在一定温度和压力条件下形成水合物。水合物中包含大量的水,通过固液分离使得原本水溶液中的水随水合物而除去,从而得到了浓缩液。与常规水溶液浓缩方法相比,水合物浓缩法的能耗低、效率高。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

9　其它应用

除以上方面外,水合物技术还可运用于其它许多领域。水合物压井是利用水合物在井下生成,暂时封堵井底,在需要时可通过分解水合物对井底进行解堵。水合物自动制冷是在需制冷的密闭容器中注入一定量气体和水,在一定条件下生成水合物,当开启密闭容器后,由于压力降低,水合物分解吸热而产生自动制冷效应。

10　展望

a.天然气水合物具有高效能、储量大、分布广等特点,作为能源发展前景广阔。

b.利用天然气水合物的生成特性,积极探讨与之相关的应用技术,特别是要着重发展天然气储运、污水处理与海水淡化等与能源或环境相关的水合物应用技术,解决目前的能源短缺和环境问题。

c.改进和完善天然气水合物的勘探与开发技术。

参考文献:

[1] 陈宝宏,韩　璐,李良君,等.天然气水合物相关技术最新研究进展[J].河南石油,2004,18(3):63-65.

[2] 刘士鑫.气田生产中天然气水合物防治的实验研究及预测[D].成都:西南石油学院硕士学位论文,2005.

[3] 胡玉峰.天然气水合物及相关新技术研究进展[J].天然气工业,2001,21(5):84-86.

[4] 尧宇澄,殷福珊.天然气水合物研究进展[J].化学进展,1999,9(3):319-326.

[5] 赵省民.天然气水合物研究的新进展[J].海洋地质与第四纪地质,1999,19(4):39-45.

[6] 陈作义,杨晓西,叶国兴,等.天然气水合物概况及最新研究进展[J].海洋通报,2002,21(3):78-85.

[7] 吴华丽,汪玉春,陈坤明.水合物储运技术及其应用前景[J].天然气与石油,2007,25(5):19-22.

[8] 宋汉成.天然气水合物储运技术[J].上海煤气,2007,51(3):7-10.

[9] Ngan Y T, Englezos P. Concentration of Mechanical Pulp Mill Effluents and NaCl Solution Through Propane Hydrate Formation[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(6):1894-1990.

[10] Happel J, Hnatow M A, Meyer H. The Study of Separation Nitrogen from Methane by Hydrate Formation Using a Novel Apparatus[J]. Annals of The New York Academy of sciences, 1994, 715:412.

[11] 许维秀,李其京,陈光进.水合物法分离技术与节能[J].辽宁化工,2006,35(8):491-493.

[12] 樊栓狮,谢应明,郭开华,等.蓄冷空调及气体水合物蓄冷技术[J].化工学报,2003,54(增):131-135.

[13] 谢应明,梁德青,郭开华,等.气体水合物蓄冷技术研究现状与展望[J].暖通空调,2004,34(9):25-28.

[14] 裘俊红,贺　亚.水合物研究与应用现状[J].河南化工,2005,22(4):1-4.

[15] Wilson R C, Bulot E, Cooney C L. Clathrate Hydrate Formation Enhances Near-critical and Supercritical Solvent Extraction Equilibria[J]. Chem. Eng Commune, 1990, 15(5):47-55.

[16] Phillips J B, Nguyen H, John V T. Protein Recovery from Reversed Micellar Solutions Through Contact with a Pressurized Gas Phase[J]. Biotechnol Prog, 1991, 7(1):43-48.

[17] Nagahama K, Noritom I H, Koyama A. Enzyme Recovery from Reversed Micelle Solution Through Formation of Gas Hydrates[J]. Fluid Phase Equilibria, 1996, 19(116):126-132.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net