天然气水合物技术在储运中的应用

陈树军, 陈保东, 李利军, 郝 敏

(辽宁石油化工大学油气储运工程系, 辽宁 抚顺 113001)

摘 要: 天然气水合物是一种结晶状固态简单化合物。在标准状态下 1 m^3 的水合物所携带的天然气量常达 150~170 m^3, 其巨大的储气能力和相对"温和"的储气条件受到人们的极大重视。同时通过对水合物和液化天然气等系列技术的分析和经济比较, 指出水合物法储运天然气在技术上可行并且在经济上能降低天然气储运的费用。但天然气水合物技术离实际应用尚有差距, 需要进一步深入研究。

关键词: 天然气; 水合物; 储存; 运输; 技术

文章编号: 1006-5539(2005)02-0021-03 文献标识码: A

随着国家西气东输工程的启动, 中西部地区丰富的天然气资源将被输往东部及沿海地区, 为了进一步适应天然气的综合利用, 天然气储运成为人们日益关注的问题。天然气的储运按其储存状态大致可分为高压气态法、液态法和固态法。其中天然气的固态储运即以天然气水合物的方式储运天然气, 是一种新型的既安全可靠, 又能大幅降低运输费用的储运方式。

1 天然气水合物

天然气水合物(natural gas hydrate)是一种由水分子和碳氢气体分子组成的结晶状固态简单化合物, 外观类似致密的冰雪, 通常呈白色, 密度为 0.88~0.90 g/cm^3。结晶体以紧凑的格子构架排列, 与冰的结构非常相似。在这种冰状的结晶体中, 作为"客"气体分子的碳氢气体填充在水分子结晶格架的空穴中, 两者在低温和一定压力下通过范德华作用力稳定地结合在一起。

到目前为止, 已经发现的气体水合物结构有Ⅰ型、Ⅱ型和 H 型三种[1,2]。Ⅰ型结构由天然气小分子(如 CH_4、C_2H_6)与水在一定条件下形成。Ⅱ型结构由所含分子大于乙烷小于戊烷的较大分子形成。H 型水合物是在大分子(分子直径 0.75~0.90 nm)的帮助下和小分子与水作用形成的水合物。三类水合物晶格的一些物理常数在表 1 中给出。

表 1 水合物中三种可能的水结构的一些物理常数

性质	结构Ⅰ	结构Ⅱ	结构 H
单位晶格中水分子数	46	136	34
单位晶格中小空穴数目	2	16	3
单位晶格中中空穴数目	—	—	2
单位晶格中大空穴数目	6	8	1
小空穴平均半径 Å	3.91	3.91	3.91
中空穴平均半径 Å	—	—	4.06
大空穴平均半径 Å	4.33	4.73	5.71
晶体结构	立方形	立方形	六面体

2 天然气水合物的形成条件

形成天然气水合物的条件有三个: a)天然气中含有足够的水分; b)一定的温度与压力; c)气体处于脉动、紊流等激烈扰动之中, 并有结晶中心存在。这三个条件, 前两者是内在的、必要的, 后者是外部的、次要的。

形成水合物的第一个条件是混合物中有足够的水分。即气体中的水蒸气分压要大于气体—水合物中的水蒸气分压。1942 年 Karson & Katz 根据试验数据, 拟和得到不同天然气相对密度下天然气形成水合物的平衡曲线[3]。由该平衡曲线可知, 低温、

收稿日期: 2004-01-06

作者简介: 陈树军(1979-), 男, 辽宁葫芦岛人, 在读研究生, 主要从事石油与天然气储运研究工作。电话: (0413)6653168。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

高压易于形成水合物。天然气形成水合物有一个最高温度,即临界温度,若超过这个温度,不论压力多大,也不会形成气体水合物。表 2 列出了各种天然气组分形成水合物的临界温度。

表 2 天然气组分形成水合物的临界温度

名 称	CH_4	C_2H_6	C_3H_6	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	CO_2	H_2S
形成水合物/℃	21.5	14.5	5.5	2.5	1	10.0	29.0

3 水合物储运天然气技术

3.1 天然气的储运方法

天然气是一种优质、洁净的能源,但由于处于气态存在运输问题。一般的储存天然气方式有以下几种:管道输送法、储气包法、压缩法(CNG)、液化法(LNG)以及吸附法(ANG)。储气包法是将天然气压入低压涂胶气袋进行储存的。压缩法是将天然气高压压缩进行储存的。液化法是对地质开采的天然气气体通过"三脱"净化处理,实施低温液化处理而成。吸附法是将多孔吸附剂添充在储存容器中,在中高压(3.50 MPa 左右)条件下,利用吸附剂对天然气高的吸附容量来增加天然气的储存密度。以上几种天然气储运方法的比较如表 3 所示。从表 3 中可以看出都有其不同的缺点。所以人们一直在寻找一种高效、经济的储存方式,以天然气水合物的方式储存天然气就能满足这种要求。应用该种方式储存密度高、费用低。

表 3 天然气储运方法比较

项 目	优 点	缺 点
管道输送	技术成熟	压力高、初投资大
储气包法	技术成熟	承压低、储气量小以及使用寿命短
压缩法	储气量大、储气瓶寿命长	投资费用高、安全性差
低温液化	储存密度高	压力高,成本高
吸附储运	压力较低	吸附剂寿命短、吸附和脱附周期长

3.2 水合物储运天然气技术的优点

气体转化成水合物状态时体积明显减小的特性是这种气体储存方法的基础。已知水合物组成由分子式 $M\cdot nH_2O$ 确定,式中 M 为气体中生成水合物物质,n 为水合物中水和气体的摩尔比。对第一种结构水合物的理想分子式 $n=5.75$;对第二种结构水合物的理想分子式 $n=17$。水合物摩尔数 N 可以由如下公式[3] 确定:

$$N=\frac{V\delta\times 10^3}{M_h} \tag{1}$$

式中 V——水合物占用的体积,m^3;

M_h——水合物分子量;

δ——水合物的密度,g/cm^3。

已知 N,算出标准状态下容器中气体体积 Q_{GH}:

$$Q_{GH}=NV_G=\frac{V\delta V_G\times 10^3}{M_h} \tag{2}$$

式中 V_G——气体摩尔体积,l/mol。

由以上公式知,1 m^3 的水合物所携带的天然气量在标准状态下常达 150~170 m^3,按重量百分比计算,1 m^3 的水合物中含水 85%,含气 15%。这就是它的优点之一储气量大,同时在安全性方面还有其无比的优越性[4];水合物不易燃烧,可防止燃烧和爆炸事故发生;储存压力相对较低(4 MPa 左右);发生储罐破裂等方面事故时天然气泄漏速度慢(因为水合物分解后才能释放出天然气,而水合物的分解需一定的时间)。

3.3 水合物法储运天然气的技术可行性

1990 年挪威科技大学的古德蒙松提出,NGH 在常压下大规模储存和运输时不必冷却到平衡温度以下,而是将水合物冷冻到水的冰点以下、平衡温度以上(-15~5 ℃),保持完全绝热,水合物就可保持稳定,这一观点已于 1993 年和 1994 年用实验证实。俄罗斯科学家在 1992 年也发现,在-18~1 ℃温度时,常压、绝热条件下的水合物具有意想不到的稳定性。Gudmundsson 等人对常压冷冻储存 NGH 的方法进行了一系列的试验,以验证其稳定性[5]。Gudmundsson 首先通过试验得出,在-15 ℃时甲烷水合物的平衡压力为 0.6 MPa,同时发现甲烷气中加入乙烷和丙烷可以显著降低其水合物的平衡压力。并且在大气压下,但温度不是接近平衡状态温度(-32 ℃),而是大约-15 ℃,天然气水合物将处于分解成气体和水的温度压力区域内,但天然气水合物要融化还需要很多热能,如果储存在隔热好的罐中,它将不容易分解成气体和水/冰,这种水合物将保持在亚稳态,直到外部加热。在大气压力下和在-5,-10 和-18 ℃的冷冻库中储存的天然气水合物不

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

随着时间变化而分解,测量时间达 10 d 的水合物仍是稳定的。

近年来,国外对于天然气水合物的系统研究表明,用水合物进行天然气的固态储运具有良好的开发前景。这主要体现在以下环节:

a)天然气水合物(NGH)在一定条件下以固态存在,储气量甚大。

b)NGH 可以在 2~6 MPa、0~20 ℃下制备,技术难度较低。工厂的建造可以更大限度地利用当地的材料、设备以及人力资源。

c)NGH 本身的热导率为 18.7 W/(m·℃),比一般的隔热材料(约 27.7W/(m·℃))还低,因而 NGH 储存容器不需要特别的绝热措施。NGH 可以在常压、-15 ℃以上温度条件下稳定存储,对储罐材料要求不高。可能的话还可利用海底的压力和温度环境,将储罐建在海洋底部 50~500 m 深处,省去制冷和压缩环节。

d)NGH 输送尤其适用于尚无输气管道的油气田及海上气田,或者是建设输气管道在经济上不合理的小型油气田。海上运输 NGH 在一定绝热条件下,部分释放的气体(约占运量的 0.94%)还可以作为轮船的燃料。

e)从安全性考虑,由于 NGH 是在水分子构成的空腔中吸附气体分子而形成的固体化合物,其所圈闭的气体释放必须以冰晶骨架的融化为前提。0 ℃时冰中每克水融化潜热为 0.335 kJ,0~20 ℃时 NGH 中每克水融化潜热为 0.5~0.6 kJ,比冰高很多,使得 NGH 的分解需要吸收大量热能。此外,由于水合物本身的绝热效应,NGH 如果暴露在大气中,NGH 的分解受热传导的影响,气体的释放速率慢,即使点燃也燃烧缓慢,彻底抑制了由于天然气大量泄漏而可能导致的爆炸事故。

这一切都有效证明了用天然气水合物进行大规模储运在技术上是切实可行的。

3.4　水合物法储运天然气的经济可行性

1995 和 1996 年,Gudmundsson 等人针对挪威北海 Snohvit 油田的实际情况[6],对 LNG 和 NGH 系列技术进行了技术经济评估,得出了在投资方面 NGH 技术比 LNG 技术低 25%的结论。

Snohvit 油田距离岸上 LNG 厂 130 km,油田面积 90 km^2,水深 330 m,气藏深 2 400 m,可采气量达 $1\,030\times10^8$ m^3,凝析油 900×10^4 m^3,油 $4\,670\times10^4$ m^3,计划年产量 45×10^8 m^3。目前只有 3 条容量为 12.5×10^4 m^3 的 LNG 船向欧洲市场输送天然气,因运力所限,目前只能生产 35×10^8 m^3 天然气。由于 NGH 的体积为 LNG 体积的 4 倍,也就是说对装载量为 12.5×10^4 m^3 的 LNG 船,如使用 NGH 输送,而且装载量在 25×10^4 m^3 的 NGH 情况下,为获得与 LNG 同样的运量,至少需要 2 条 NGH 船。按油田的现状,3 条 LNG 船按 350 d 运行计划,运距为 5 500 km,航行 18 次,运量为 41×10^8 m^3,而考虑到 NGH 固体间的间隙,至少需要 7 条 NGH 船,航行 16 次才可达到运量 42×10^8 m^3。容量 12.5×10^4 m^3 的 LNG 船造价为 2.5 亿美元,3 条合计为 7.5 亿美元。NGH 船由于不需要冷却设施,所以造价相对较低。据有关资料介绍,净载重量为 20.7×10^4 t 的船体费用为 5 500 万美元,相当于 265.7 美元/t。据此可推断将载重 25×10^4 t 的船投资为 6 640 万美元,100 mm 厚的绝缘层投资为 360 万美元,装卸设施 1 000 万美元,所以每条 NGH 船共计 8 000 万美元,7 条合计为 5.6 亿美元。

按年加工能力 40×10^8 m^3 计算,运距 5 500 km,Snohvit 油田采用 LNG 技术和 NGH 技术投资评估见表 4 所示。从表 4 中可见生产过程中 NGH 比 LNG 技术投资节约 36%,输送节约 25%,再气化过程增加了 9%,其系列技术总投资将节约 25%。

表 4　LNG 和 NGH 在生产、造船及再气化投资的比较

项目	生产投资/百万美元	造船投资/百万美元	再气化/百万美元	总计/美元
LNG	1 489	750	438	2 677
NGH	955	560	478	1 993

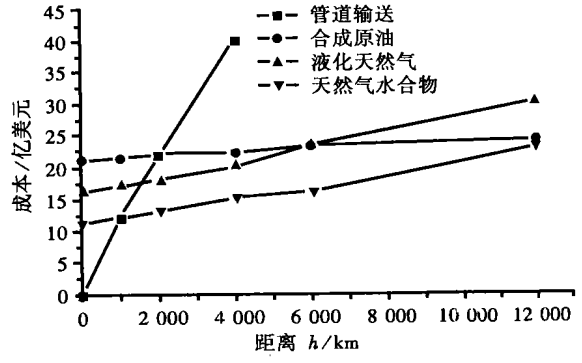

图 1　运输距离和成本的关系

图 1 是 Gudmundsson 等人对天然气的几种运

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

输方法的经济性所做的对比[6]。图中运输量大于 11.33×10^6 m^3/d，纵轴为运输成本，横轴为运输距离。当横轴为零时，表示液化天然气、合成原油及天然气水合物装置及管道运输的成本。从天然气的运输距离来看，短距离运输(少于 1 000 km)，管线运输最好；中长距离运输(1 000～12 000 km)，天然气水合物最好；6 000 km 以下，液化天然气优于合成原油；超长距离运输(大于 12 000 km)合成原油最好。

综上所述，天然气水合物储运技术具有经济可行性。

4 结论和建议

a)在标准状态下 1 m^3 的水合物所携带的天然气量常达 150～170 m^3，气体转化成水合物状态时体积明显减小的特性是这种气体储存方法的基础。

b)天然气水合物储运技术具有技术可行性和经济可行性。

c)天然气水合物储运技术起步晚，远没有液化天然气和管道输送技术研究得深入和成熟，该技术离实际应用还有较大距离，其推广应用还需解决一系列技术问题：研究高效的水合物生产工艺；单位体积水合物储气量的确定；优化水合物储气压力、温度条件，提高水合物储气的的经济性；水合物的有效分离手段；水合物的高效分解方法等。

参考文献：

[1] Sloan E D, Jr. Clathrate hydrate of natural gases[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1997. 457-512.

[2] 姚光镇. 输气管道设计与管理[M]. 北京：石油大学出版社，1991. 82-85.

[3] 贝克 C Ш，马科冈 I 0 Ф，福米纳 B H. 气体水化物[M]. 北京：石油工业出版社，1987. 281-283.

[4] 孙志高，樊栓狮，郭开华，等. 气体水合物储存天然气技术[J]. 天然气工业，2002，22(5)：87-90.

[5] Gudmundsson J S. Storing natural gas as frozen hydrate[J]. SPE Production & Facilities, 1994, 55(2): 69-73.

[6] Gudmundsson J S. Natural gas hydrate-an alternative to liquefied natural gas[J]. Petroleum Review, 1996, 19(5): 232-235.

(上接第 16 页)

表 7 当代主要 LNG 工厂生产线规模

LNG 生产厂	单条生产线规模 / 1×10^6 t·a^-1	开工时间	说明
Bontang, F 生产线(印尼)	2.6	1993 年	副产品 LPG
Adgas, 第 3 生产线	2.5	1994 年	副产品 LPG
MLNG-2(马来西亚)	2.6	1995 年	
Qatargas(卡塔尔)	2.4	1996 年	
Bonny LNG(尼日利亚)	3.0	1999 年	
Ras Laffan(卡塔尔)	3.0	1999 年	

LNG 生产线规模有继续扩大的趋势。美国 Kellogg 公司设计专家认为，今后 LNG 生产线规模应向 4×10^6 t/a 发展，这样能更有效地降低生产成本。

5.6 降低 LNG 生产能耗

LNG 生产厂的动力需求大约需要消耗 10%的原料气。液化 1 m^3 天然气的理论最小能耗为 0.18～0.21 kW·h，而前面所述几种液化天然气制冷循环所需能耗比这要高得多。目前世界上对降低 LNG 生产厂能耗进行着不懈的努力，力求达到更低的能耗指标。

参考文献：

[1] 四川石油设计院. 国外液化天然气(LNG)工业技术[R]. 成都：四川石油设计院，1996. 12.

[2] 徐文渊，蒋长安. 天然气利用手册[M]. 北京：中国石化出版社，2002：297-298.

[3] Collins C A, Durr F F. Liquefaction plant design in the 1990s[J]. Hydrocarbon Processing, 1995, 74(4): 67-76.

[4] Nagelvoort R K. Liquefaction cycle development[A]. Japan: LNG 10 International Conference, 1992.

[5] Liu Yu-Nan. Design consideration of larger LNG plant[A]. Japan: LNG 10 International Conference, 1992.

[6] 杜光能. LNG 终端接收站工艺及设备[J]. 天然气工业，1999，19(5)：82-86.

[7] Ichizo Aoki, Yoshitsugi kikkawa. Technical efforts focdus on cutting LNG plant costs[J]. Oil & Gas Journal, 1995, Jun.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

SELECTED ABSTRACTS

NATURAL GAS AND OIL
(QUARTERLY)
Vol. 23 No. 2 Jun. 2005

SPECIAL SUBJECT: Liquefied Natural Gas(LNG)Technology

Application and International Trade of Liquefied Natural Gas

HeYu, Yang Mei(China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610017, China) **NGO**, 2005, 23(2): 1-5

ABSTRACT: Natural gas is a high-quality and environment-friendly energy source and fuel, and its percent in primary energy constituent in the world is more and more increasingly. Liquefied natural gas(LNG), as liquid state of natural gas, has its unique properties and advantages, and is widely used in industrial and domestic fields. International LNG trade is quite lively and needs for LNG are increased day by day.

KEY WORDS: Natural gas; LNG; Energy source; Fuel; Property; Application; Trade; Needs

World LNG Industry and Its Development

Xian Zhiwei, Xie Zhen(China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610017, China) **NGO**, 2005, 23(2): 6-9

ABSTRACT: LNG industry is a large-scale systematic chain, which consists of multiple links including LNG production, storage, transportation and utilization etc. Discussed are world LNG production plant, its classification and development of LNG industry in China.

KEY WORDS: Natural gas; LNG; Current status; Development

Liquefaction Technology of Natural Gas

Yan Guangcan, Wang Xiaoxia(China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610017, China) **NGO**, 2005, 23(2): 10-16

ABSTRACT: Discussed is liquefaction technology of natural gas, including preconditioning methods, liquefaction process, main process equipment and its comparison and selection; Described are development trends of liquefaction technology of natural gas.

KEY WORDS: Natural gas; LNG; Process; Equipment; Development; Trend

LNG Storage and Transportation

Xiong Guangde, Mao Yunlong(China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610017, China) **NGO**, 2005, 23(2): 17-20

ABSTRACT: LNG storage requiring high capital is an important link and infrastructure in the whole LNG chain from its production to sale. Discussed is LNG storage technology and described are LNG storage tanks of large LNG plants and LNG terminals in the world, and summarizes LNG transportion.

KEY WORDS: Natural gas; LNG; Storage; Tank; Transportation

OIL & GAS TRANSPORTATION AND STORAGE

Application of Natural Gas Hydrate Technology in Storage and Transportation

Chen Shujun, Chen Baodong, Li Lijun, Hao Min(Department of Oil & Gas Storage and Transportation, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun, Liaoning, 113001, China) **NGO**, 2005, 23(2): 21-24

ABSTRACT: Natural gas hydrate is a kind of simple crystalloid solid hydrate. It contains 150~170 m^3 of gas per m^3 solid hydrate under normal conditions, thus, great attention are paid to its giant ability and suitable conditions for nature gas storage. Analysis on hydrate and liquefied natural gas technology and economical comparison show that it is feasible and economic to storage and transport nature gas by means of hydrate. However, further research is necessary to apply this technology practically.

KEY WORDS: Natural gas; Hydrate; Storage; Transportation; Technology

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net