

天然气水合物在多孔介质中 非静态降压裂解实验研究

王乐, 祁影霞*, 邢艳青, 张华

(上海理工大学制冷技术研究所, 上海 200093)

摘要:模拟海底多孔介质的实验条件,利用磁力搅拌系统造成强制甲烷水合物裂解环境,分别研究了同在压力 2.5 MPa 时,恒温水浴在 274.15、275.15、276.15、277.15 K 的不同温度条件下,以及恒温水浴温度同在 276.15 K 时,在 1.6、1.9、2.2、2.5 MPa 的不同分解压力条件下的分解状况,进而得出温度和压力对降压分解的影响规律。

关键词:天然气水合物;降压分解;多孔介质

中图分类号:TE37

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0133-03

Non-static depressurization dissociation of natural gas hydrate in porous media

WANG Le, QI Ying-xia*, XING Yan-qing, ZHANG Hua

(Institute of Refrigeration Technology, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Under the simulated condition of porous media on the sea bed, the forced dissociation environment is created by magnetic agitator. The effects of different temperatures (274.15, 275.15, 276.15 and 277.15 K) at 2.5 MPa and different pressures (1.6, 1.9, 2.2 and 2.5 MPa) at 276.15 K on the depressurization dissociation of natural gas hydrate are studied.

Key words: natural gas hydrates; depressurization; porous media

随着三大化石燃料煤炭、石油、天然气资源的日益枯竭,寻求新能源成为当务之急。近年来,在高原冻土和深海底层中发现大量的天然气水合物,因其燃烧污染远小于传统化石燃料,且储量巨大,成为了解决能源问题的新途径。每立方米的天然气水合物理论储气量高达 164 m³ 天然气^[1],自然界中天然气的总资源量为 1.5 × 10¹⁶ ~ 2.1 × 10¹⁶ m³^[2],相当于全球已探明传统矿藏的 2 倍以上^[3]。

目前,对于天然气水合物开采技术的研究是热点也是难点,大多研究都在理论研究或实验室模拟研究阶段,主要研究的开采方式为热激法、降压法、注化学试剂法和二氧化碳置换法。这几种方法各有长处,其中降压法成本低、见效快,相较而言具有一定的市场潜力,科学研究也较体系。Kneafsey 等^[4]引用了扫描技术,对水合物分解过程的变化进行了分析;Clarke 等^[5]消除了质量传递和热量传递对分解过程的影响,更准确地研究了甲烷水合物的本征分解动力学;Stern 等^[6]采用降压法研究了甲烷水合物分解情况,并对水合物分解过程的自我封存现象提出新的见解;Sung 等^[7]在多孔介质条件下进行了

水合物降压分解实验,分析了分解过程水及气体的产出动态;李淑霞等^[8]在多孔介质条件下进行了天然气水合物的影响因素实验。

本文中在多孔介质条件下,进行了非静态 CH₄ 水合物分解的实验研究,既可以验证水合物分解动力学理论,也可以探究非静态分解时温度和压力对分解的影响,为降压法开采或者多种方式联合开采天然气水合物提供了参考依据。

1 实验部分

1.1 实验系统

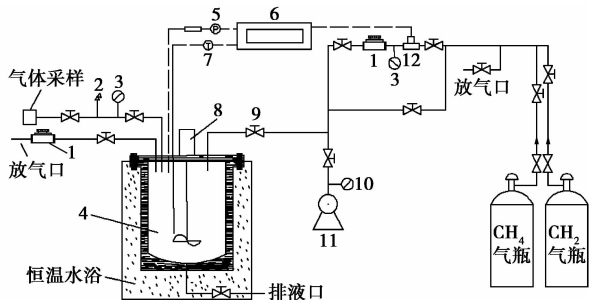
由于天然气水合物合成和分解所处的环境均为低温高压的环境,如图 1 所示,实验室搭建了模拟海洋环境的水合物综合研究实验台。其中实验台的核心反应部件为自制的高压反应釜,该反应釜采用不锈钢材料 1Cr18Ni9Ti,耐腐蚀,最高可承压 15 MPa。环境温度依靠恒温水浴控制。实验所需的非静态环境采用磁力搅拌。可从图 1 中看出,磁力搅拌分为 2 个部分,高压反应釜内部搅拌装置的旋转依托置于外部的磁力搅拌器带动,两者靠磁力耦合,磁力搅

收稿日期:2014-10-15

基金项目:上海市研究生创新基金项目(JWCXSL1302)

作者简介:王乐(1989-),男,硕士生;祁影霞(1964-),女,博士,副教授,研究方向主要为置换法开采天然气水合物及分子动力学模拟,通讯联系人,021-55271875, qipegy@126.com。

拌器的速率可以通过电压的控制进行调节。数据采集系统包括采集温度、压力数据的 Agilent -34970A 及相应软件和采集流量数据的积算仪及相关软件。



1—背压阀;2—安全阀;3—压力表;4—反应釜;5—压力传感器;
6—数据采集仪;7—温度传感器;8—磁力搅拌器;9—阀门;
10—真空表;11—真空泵;12—流量计;13—减压阀

图 1 甲烷水合物分解实验装置

1.2 实验方案

考虑到 CH_4 水合物分解实验的科学性及各组分解实验的可比性,制定了分解实验方案。

(1) CH_4 水合物合成条件相同。本次各组水合物分解实验所用到的 CH_4 水合物是在相同的实验条件(恒温水浴温度 274.15 K, CH_4 气体压力 7 MPa)下制取的。合成过程中,反应釜内的磁力搅拌器转速始终保持在 270 r/min。

(2) 操作步骤相同。在每组实验中, CH_4 水合物合成实验进行相同时间(24 h)后,关闭磁力搅拌器和高压气瓶,调节恒温水浴温度为实验温度,通过管道内压力和压力表调节背压阀到实验压力(或实验开始前调整),然后先放气到一定压力 4 MPa 左右(该压力在相平衡压力之上),待温度稳定,再缓慢放气至实验压力,开启流量计,记录累计流量数据,直至流量计示数长时间维持很小数值时(4 mL/min 左右),实验结束。

实验分为 2 组,第一组为恒温水浴温度同在 274.15 K 时,分解压力分别在 1.6、1.9、2.2、2.5 MPa 的分解实验;第二组为分解压力同在 2.5 MPa 时,恒温水浴温度分别在 274.15、275.15、276.15、277.15 K 的分解实验。

1.3 实验步骤

(1) 使用去离子水将反应釜彻底清洗干净,在反应釜内加入适量的石英砂及去离子水(可根据实验所需在水中加入某种添加剂、介质等),然后密封拧紧法兰螺栓,打开 CH_4 气瓶及管道阀门,冲洗 2~3 次,然后关闭及打开相应阀门,打开真空泵使釜内处于真空状态。

(2) 向反应釜中充入少量的 CH_4 气体,将背压阀调整至甲烷水合物实验分解压力,调正背压阀后,将反应釜内甲烷气体放掉至常压。

(3) 启动恒温水浴系统,将水浴温度设定为实验温度,并等到水浴温度平衡在实验温度时进入下一步;同时打开温度、压力传感器及数据采集系统,进行数据采集。

(4) 调整减压阀,设定实验充气压力,向反应釜中较快速地充气至实验压力,开启流量计,并保持持续进气,保证釜内压力稳定,做恒压条件下 CH_4 水合物的合成(恒容条件下 CH_4 水合物的合成时,此时应关闭管道各阀门),待温度、压力稳定,可启动搅拌系统,加入磁力搅拌,缩短 CH_4 水合物诱导及合成时间,同时打开气体流量计和气体流量积算仪,通过计算机监控进气瞬时流量。

(5) 等待一定时间,当流量计无流量显示,或者当釜内温度与压力不再变动时,就表明 CH_4 水合物合成基本结束;记录 CH_4 气体总流量,即为水合物合成消耗的气体量。

(6) 关闭管道各阀门、流量计、搅拌电机,打开放气口,缓慢放出反应釜内的 CH_4 气体至一定压力(在水浴温度的相平衡压力之上),保持一段时间,直到釜内温度基本稳定;然后继续缓慢放气至 CH_4 分解压力。

(7) 打开流量计、排气阀门等,开始 CH_4 水合物分解,并实时记录分解量,直至 CH_4 水合物分解基本完全或基本不分解。

2 实验结果与分析

2.1 温压曲线反映的分解规律

图 2 是第一组实验 CH_4 水合物在同等水浴温度下,不同压力条件下的温度-压力曲线记录图,可以看出,反应釜内第一次放气,釜内温度急剧下降,但温度回升很快,能迅速到达恒温水浴温度;反应釜第二次放气至实验压力, CH_4 水合物开始分解,温度上升缓慢,直至 CH_4 水合物接近分解完全,但釜内温度仍小于恒温水浴温度,说明 CH_4 水合物分解反应为吸热反应。从釜内温度曲线上升趋势来看,温度上升可总结为 3 个阶段:温度快速上升阶段、温度缓慢上升阶段、温度较快上升阶段。其中温度快速上升阶段可能为釜内温度与恒温水浴温度温差较大造成的,即使水合物分解量很大,但水合物分解吸热量远小于反应釜边界传热量,造成釜内温度快速上升;温度缓慢上升阶段,由于釜内温度与恒温水浴温

度的温差缩小,釜内的 CH_4 水合物分解量仍然很大,水合物分解吸热量与反应釜边界传热量接近,故这一阶段的釜内温度上升缓慢;温度较快上升阶段,由于釜内水合物接近完全分解或分解量很小,使得水合物分解吸热量很小,釜内温度较快上升接近恒温水浴温度。而且随着分解实验压力的升高,温度曲线的温度缓慢上升阶段时间逐渐变长,这可能是由于压力的升高抑制水合物的分解,使水合物在第一阶段分解量减少,大量的 CH_4 水合物分解集中在第二阶段,使得这一阶段的时间明显增加。

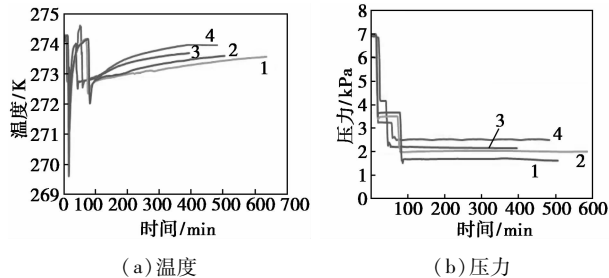


图2 274.15 K 时不同压力下的 CH_4 水合物分解实验数据曲线图

2.2 温度和压力对分解量及速率的影响

2组实验数据汇总于表1。图3、图4给出了在石英砂体系中 CH_4 水合物在不同温度、压力条件下,累计产气量随时间变化曲线图及相同时间内甲烷的分解率,其中为了实验数据的可比性,甲烷分解

表1 各组实验数据汇总表

分解温度/K	分解压力/MPa	计算时间/min	分解气体量/mL	分解率/%	平均分解速度/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
274.15	1.6	240	11398.6	93.61	47.49
274.15	1.9	240	10135.3	78.90	42.23
274.15	2.2	240	6357.5	53.22	26.49
274.15	2.5	240	4660.8	43.10	19.42
275.15	2.5	240	6068.3	59.42	25.28
276.15	2.5	240	8635.8	71.32	35.98
277.15	2.5	240	9341.7	84.20	38.92

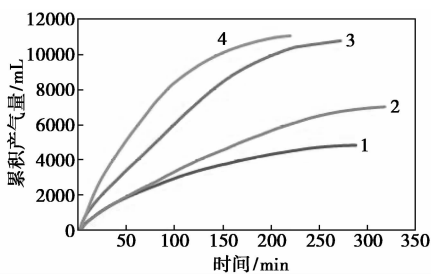
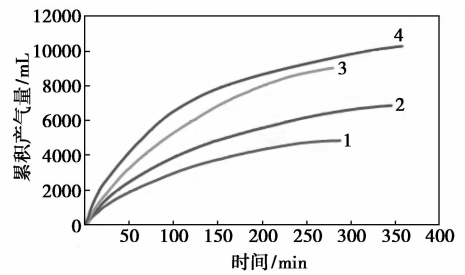


图3 CH_4 水合物分解实验在 274.15 K 时不同压力下的累积产气量曲线图



温度:1—274.15 K;2—275.15 K;
3—276.15 K;4—277.15 K

图4 CH_4 水合物分解实验在 2.5 MPa 时不同温度下的累积产气量曲线图

比例都是在 240 min 内的计算值。

从 CH_4 水合物分解的累积产气量曲线可以看出,累积产气量随着时间的延长而增加,但 CH_4 气体的单位时间产气率却在不断减小。从累积产气量曲线的上升趋势(即为单位时间产气率),明显也可以将水合物分解分为3个阶段:快速分解阶段、稳定分解阶段、缓慢分解阶段。在第一阶段, CH_4 水合物刚开始分解,大量水合物与气体界面直接接触,水合物分解出 CH_4 气体及自由水;第二阶段, CH_4 水合物总量减少,而且水合物表面存在自由水,使其与气体直接接触面减少,这都导致 CH_4 水合物产气率减少;第三阶段,反应釜内剩余少量 CH_4 水合物,不足以维持第二阶段的分解速率。不同的温度、压力条件下, CH_4 水合物分解的3个阶段的维持时间不同,温度越高,压力越低,第一阶段维持时间越短,水合物分解也越快;而温度越低,压力越高,第二阶段维持时间越长,水合物分解也越慢。

从 CH_4 水合物分解率可知,在相同的分解温度条件下, CH_4 水合物的分解率随着压力的降低而升高,而且各压力下的分解率相差很大,说明压差是 CH_4 水合物分解的驱动力;相同压力条件下,甲烷水合物的分解累积产气量随时间的增加而增加,而且温度越高,相同时间内累积产气量越大;相同压力条件下,甲烷水合物的分解率随着温度的升高而升高。

3 结论

实验在非静态的多孔介质条件下得到以下结论。

(1) 恒压条件下,随着恒温水浴温度的升高,甲烷水合物分解加快,说明温度正向推动甲烷水合物分解;恒温条件下,随着分解压力的升高,甲烷水合物分解减慢,说明压力逆向推动甲烷水合物分解。

(下转第 137 页)

进入高压氨预热器的高压、低温液氨被加热蒸汽迅速加热为气氨,液氨在这里迅速发生相变的过程对加热器第1程的列管产生很大的冲击腐蚀和热应力腐蚀,这应该是导致列管泄漏的主要原因。表1中列出了316L与双相钢化学成分对比情况。

表1 双相钢与316L化学成分质量分数对比表 %

	C	Mn	Si	S	P
S31803	0.029	1.00	0.25	0.002	0.027
316L	0.011	1.35	0.32	0.006	0.024
	Cr	Ni	Mo	N	
S31803	21.19	5.91	2.66	0.131	
316L	17.36	14.23	2.38	—	

2.2 加热蒸汽的影响

加热蒸汽是3.6 MPa的饱和蒸汽,由于受外管网影响比较大,日常操作中管网压力波动较大,一般在3.0~3.6 MPa之间波动。蒸汽压力的波动会造成列管受热、受力不均,久而久之列管会产生应力疲劳。

2.3 换热器列管材质的选用

换热器列管材质选用00Cr17Ni14Mo2(316L),有较强的耐高温性能和抗化学腐蚀性能,尤其是具有优秀的抗点蚀性能,但该材质屈服强度和韧性一般,在抵抗塑性变形能力方面一般,不适合在这种温差、压差都较高的环境下使用。

2.4 换热器结构形式

采用“U”型管换热器,列管“U”弯一端可根据温度的变化自由膨胀,从理论上讲该形式换热器适合于管程和壳程温差较大的工作环境,但是该换热器在制作过程中避免不了存在列管“U”弯处的应力

集中问题。另外。由于工艺介质和蒸汽温差较大,采用4程“U”型管式换热器,在温差较大的情况下热负荷集中在第1程,导致第1程列管承受负荷过大,在液氨迅速发生相变的交变应力作用下,列管很容易出现疲劳。

3 换型研究

通过对高压氨预热器泄漏原因的分析,决定对该换热器进行换型,新型换热器从列管材质、结构形式、加热蒸汽的压力等方面进行优化改进。

3.1 列管材质选择

新型换热器列管材质要满足高压氨预热器的工艺条件要求,应具有较高的屈服强度,较强的抗塑性变形能力。通过数据对比双相不锈钢S31803综合性能优于316L,双相不锈钢S31803对应国内材质是00Cr22Ni5Mo3N,表2和表3数据表明,它综合了铁素体和奥氏体的有益性能,铁素体相使钢材具有较高的强度和耐氯化物腐蚀能力,奥氏体相使钢材具有良好的韧性和耐腐蚀能力,双相钢微观组织保证了该钢具有很高强度和抗应力腐蚀破裂能力。

表2 双相钢与316L机械性能对比表

	热处理	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%
S31803	固溶 1060℃水淬	785	540	43
316L	固溶 1050℃水淬	565	275	46

表3 双相钢与316L抗晶间腐蚀性能对比表 $\mu\text{m}/48\text{ h}$

	每个周期腐蚀量					5个周期平
	1周期	2周期	3周期	4周期	5周期	均腐蚀量
S31803	0.8767	0.8110	1.42732	1.35864	1.119585	1.11865
316L	1.88508	0.90842	0.83165	1.71449	1.70169	1.408267

(上接第135页)

(2)恒压条件下,温度升高不仅提升了反应速率,也提升了甲烷水合物的分解量;而压力则恰恰相反,压力的升高不仅降低了分解速度,而且大大降低了分解量。

(3)甲烷水合物的分解、速率变化和分解量变化均可分为3个阶段,特点如前文所述。

参考文献

- [1] 祁影霞,杨光,汤成伟,等.天然气水合物合成实验[J].低温工程,2009,170(4):11-14.
- [2] Collet T S. Energy resource potential of natural gas hydrate[J]. AAPG Bulletin,2002,86:1971-1992.
- [3] Alexei, Milkov V, Sassen R. Economic geology of offshore gas hydrate

- accumulations and provinces[J]. Marine and Petroleum Geology, 2002,19:1-11.
- [4] Kneafsey T J, Tomutsa L, Moridis G J, et al. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007,56(1):108-126.
- [5] Clarke M A, Bishnoi P R. Measuring and modeling the rate of decomposition of gas hydrates formed from mixtures of methane and ethane[J]. Chen Eng Sci, 2001,56(16):4715-4724.
- [6] Stern L A, Circone S, Kirby S H. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm[J]. J Phys Chem, 2011,105(9):1756-1762.
- [7] Sung W, Lee H. An experimental study for hydrate dissociation phenomena and gas flowing analysis by electric heating method in porous rocks[J]. Korean Chem, Eng Res, 2004,42(1):115-120.
- [8] 李淑霞,李蓉,靳玉蓉,等.不同饱和度的天然气水合物降压分解实验[J].化工学报,2014,65(4):1411-1415. ■