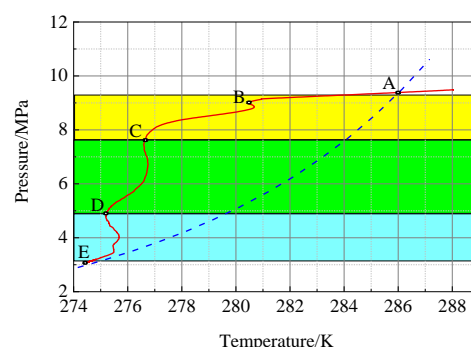
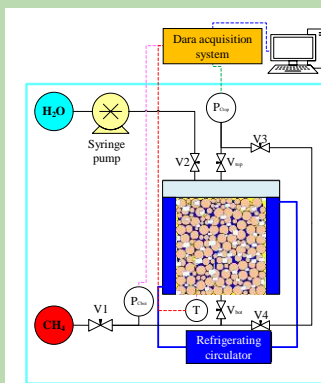


Temperature sensitivity of methane hydrate formation in porous media near freezing point

Jianzhong ZHAO*, Qiang GAO, Dong YANG, Chi ZHANG

Key Laboratory of *in-situ* Property-improving Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China

Abstract: Hydrate based technology is a potential approach for gas storage, separation, desalination, and carbon dioxide capture. At the same time, natural gas hydrate is also one of the potential important energy because of its huge resources. Most natural gas hydrates exist in natural porous media while it has unique properties in porous media. At the



same time, with the increase of global temperature, the sensitivity of methane hydrate sediment has uncertainty on reservoir stability and potential environmental impact at low temperature. In this study, the formation process and kinetics of gas hydrates in silicon sand (0.1~0.5 mm) were investigated. The pressure and temperature profile, reaction rate, and gas uptake were studied at 273.75, 273.85, and 273.95 K. According to the change of temperature and reaction rate, the hydrate formation process presented three obvious stages. In different stages, the temperature and reaction rate showed unique characteristics, such as peak value, duration, and so on. At the same time, they were very sensitive to the reaction temperature. In the first stage, the peak value of temperature was the highest, but the duration time was the shortest. In the second and third stages, the temperature peak was gentle and the duration time was relatively long. The change of reaction rate was like that of temperature, the peak and average value of reaction rate decreased with the increase of temperature. The final gas content and hydrate saturation also slightly decreased with the increase of reaction temperature. The final saturation of hydrate, aqueous phase, and gas-phase was calculated in the pore of silicon sand. The analysis of the results showed that the commencement of hydrate growth was sensitively related to temperature, and the scatter of the onset of hydrate growth was greater at low temperatures.

Key words: methane hydrates; porous media; formation; gas uptake; temperature

收稿: 2020-11-12, 修回: 2021-01-04, 网络发表: 2021-01-18; Received: 2020-11-12, Revised: 2021-01-04, Published online: 2021-01-18

基金项目: 山西省重点研发计划(国际合作)基金资助项目(编号: 201803D421100); 山西省留学回国人员科技活动择优资助项目与山西省回国留学人员科研资助项目(编号: 2020-046)

作者简介: 赵建忠(1976-), 男, 山西省大同市人, 博士, 副教授, 采矿工程专业, E-mail: zhaojianzhong@tyut.edu.cn.

引用格式: 赵建忠, 高强, 杨栋, 等. 近冰点多孔介质中甲烷水合物生成的温度敏感性. 过程工程学报, 2021, 21(11): 1355-1363.

Zhao J Z, Gao Q, Yang D, et al. Temperature sensitivity of methane hydrate formation in porous media near freezing point (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(11): 1355-1363, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220367.

近冰点多孔介质中甲烷水合物生成的温度敏感性

赵建忠*, 高强, 杨栋, 张驰

太原理工大学原位改性采矿教育部重点实验室, 山西 太原 030024

摘要: 水合物技术是实现天然气储存、气体分离、海水淡化和二氧化碳捕集等的潜在可行途径之一, 水合物技术为了降低生产成本同时又保持系统流动性, 通常选择冰粉或冰浆等形式使生成反应在冰点附近进行; 自然界的天然气水合物多数赋存于天然的多孔介质内, 随着全球气温升高, 甲烷水合物在临界条件附近的敏感性会导致储层的稳定性下降及潜在的甲烷大量释放, 尤其是受气候变化影响较大的冻土带天然气水合物, 其储层温度一般也处于冰点附近。本工作研究了硅砂(0.1~0.5 mm)中甲烷水合物在近冰点的形成过程与动力学特征, 分别在 273.75, 273.85 和 273.95 K 小温差下研究了压力、温度、反应速率和甲烷吸收量变化, 分析并计算了硅砂孔隙中水合物、水相和气相的最终体积饱和度。温度与反应速率的变化表明, 水合物生成过程呈现出明显的三个阶段, 在不同的阶段, 温度和反应速率表现出独特的变化特征如峰值、持续时间等, 同时对环境温度的敏感性非常强, 温度升高后甲烷水合物生长速率及其在孔隙中的饱和度均有所降低, 低温下水合物生长点晚及对应诱导期持续更长。

关键词: 甲烷水合物; 多孔介质; 生成; 气体吸收; 温度

中图分类号: TE31

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)11-1355-09

1 前言

水合物是水分子在氢键作用下与气体分子形成的笼状结构冰状晶体, 其中水分子形成外层笼状结构, 而气体被包络在笼状结构空间内, 从而使水合物晶体结构稳定^[1-3]。天然气水合物一般在高压和低温条件下形成, 在标准温度和压力(STP)条件下可释放 150~180 体积的甲烷气体^[4]。Fitzgerald^[5]通过对管道天然气、液化天然气与水合物形式输送天然气的研究表明, 由于甲烷水合物的储气量相对较大且操作安全, 水合物形式对小规模、中距离作业中偏远天然气的储存和运输是一项可行且具有成本效益的选择方式^[6]。其他水合物应用技术的研究还涉及利用水合物作为媒质进行海水淡化^[7]、燃料类气体分离和净化^[8]及 CO₂ 捕获和封存^[9,10]。

然而, 天然气水合物缓慢的生成动力学阻碍了水合物技术的工业应用^[11]。为了提高水合物形成过程中的热质传递效率, 人们已经进行了大量的相关研究。水合物成核和生长动力学是 20 世纪 60 年代初开始的研究课题^[12], Parent 及其团队^[13-18]对这一研究领域做出了重要贡献, 他们基于半间歇连续状态搅拌反应器, 测量了气体的消耗速率。为了克服水合物形成速度缓慢, 后续研究人员通过设计新型的反应器^[19-21]、使用不同的多孔介质^[22-24]或使用动力学促进剂(主要为表面活性剂)^[25-27]改善甲烷水合物形成速度。多孔介质能够促进水合物生成过程的传热与传质^[28,29], 然而其稳定性和可回收性值得关注^[30,31]。如多孔水凝胶颗粒可用于提高水合物的生

成速率, 较高的压力和较小的水凝胶颗粒尺寸利于提高形成动力学速率, 但降低了介质中水合物生成的可重复性^[32]。为了降低水合物生产成本同时又保持系统流动性, 水合物技术通常会选择冰粉或冰浆等形式使生成反应在冰点附近进行。王喜等^[33]测试了甲烷水合物在冰浆中的鼓泡生成特性, 结果表明, 温度在 -1~1℃ 有助于缩短诱导时间, 提高甲烷水合物的生成速率和最终储气体积摩尔浓度, 冰浆具有良好的流动性, 适合用于连续流程工业。

Kneafsey 等^[34]、Mekala 等^[35]和 Linga 等^[36]利用全反射红外光谱(ATR-IR)和核磁共振成像(MRI)对多孔介质中甲烷水合物形成过程中不同生长阶段的不规则性和气与水的转化进行了研究, 揭示了细砂中甲烷水合物形成的空间非均质性。通过 ATR-IR 和光学显微镜观察, Jin 等^[37]研究了多孔介质中水合物生长过程中水合物形成性质的变化。研究认为水合物在多孔介质中的生长过程分为两个阶段, 第一阶段中水合物薄膜通过气体缓慢扩散形成, 第二阶段水合物生长是由第一阶段形成的水合物薄膜的崩塌驱动的。Bagherzadeh 等^[38]通过核磁共振成像(MRI)观察到在合适的含水率下, 粒径小的多孔介质中水合物生成速率更快, 证实了先前宏观研究的实验结果。这一结果可归因于气体与液体的接触界面面积增加促进了水合物的生成, 与之前研究结果一致^[39-42]。水合物动力学研究的主要局限性是诱导期成核的随机性, 需要大量数据才能得出定量或定性的结论, 而公开文献中对水合物成核与结晶随机行为的研究

也很有限,尤其是在高压状态下。也有研究者研究了不同吸水率和多孔结构的多孔介质的甲烷储存能力和可逆性^[43-45]。

在我国,除海域具有潜力巨大的天然气水合物资源外,陆域天然气水合物资源前景亦为广阔。祁连山冻土区地处青藏高原东北缘,年平均地表温度较低,发育大片连续冻土,面积近 $1.0 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[46],且成矿气源丰富,具备优越的水合物成矿条件,是我国陆域天然气水合物调查研究的重点地区之一。21 世纪以来,气候变暖已引起青藏高原冻土层的减薄和冻融层加厚^[47],且数值模拟显示青藏高原气温会持续升高进而导致大范围冻土退化^[48,49],因此,开展长时间尺度的气候变暖对冻土区天然气水合物稳定性影响的过程及程度的研究尤为重要。全球气温的增高导致青藏高原年均气温上升幅度可达 $0.3 \sim 0.4^\circ\text{C}$ 。多年冻土是一种特殊的地质体,一般指温度在 0°C 及附近的各种岩石和土壤。随着全球温度升高,近冰点多孔介质中水合物的敏感性尤为重要,温度每升高 0.1°C 对储层中水合物的特性影响都至关重要。

当前工作的实验结果表明,环境温度变化、体系含水量、多孔结构和所用硅砂颗粒的数量对水合物动力学有很大影响^[50],大量学者在特定温度下对多孔介质中水合物的生成热力学与动力学进行了深入研究,然而在近冰点附近小温差条件下多孔介质中的生成及特性尚未明确。本实验对冰点以上 273.75, 273.85 和 273.95 K 下硅砂中水合物生成过程进行了研究,分析了反应过程中温度与压力及其与相平衡曲线的对比特征,研究了反应过程中反应速率、甲烷吸收量及多孔介质中各相的饱和度变化。本工作深入分析了冰点附近硅砂中甲烷水合物形成的特性及其对温度的敏感响应,为水合物在特定热力学条件下的动力学行为研究提供依据。

2 实验

2.1 材料与试剂

CH_4 气体(纯度 99.9%,广州世源气体有限公司),硅砂(粒径为 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$,密度为 2.47 g/cm^3 ,未固结硅砂,取自河砂)用于提供多孔媒介空间,自制去离子水用于形成水合物。

2.2 实验设备与分析仪器

本研究使用的实验装置流程如图 1 所示,与之前的工作所使用装置类似^[51,52],该装置包括一个内部有效体积 980 mL 的高压反应器(设计压力 20 MPa),材质为 316 不锈钢。反应器内安装两个 Omega 铜-康铜 T 型热电偶($\pm 0.1 \text{ K}$),以准确获取反应器中水合物沉积物的实时温度。反应器顶部(P_{CTop})和底部(P_{CBtm})的压力通过两

个罗斯蒙特智能压力变送器($\pm 20 \text{ kPa}$)测量。在水合物形成之前,使用 Teledyne ISCO 500D 注射泵通过截止阀 V2 端口注入去离子水。如图 1 所示,球阀 V_{top} 和 V_{bot} 直接连接在反应器上下端,以分隔反应器与外部管路。反应器温度通过恒温水浴槽提供,精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。利用数据采集系统和 LabView 软件,在计算机上记录实验数据。

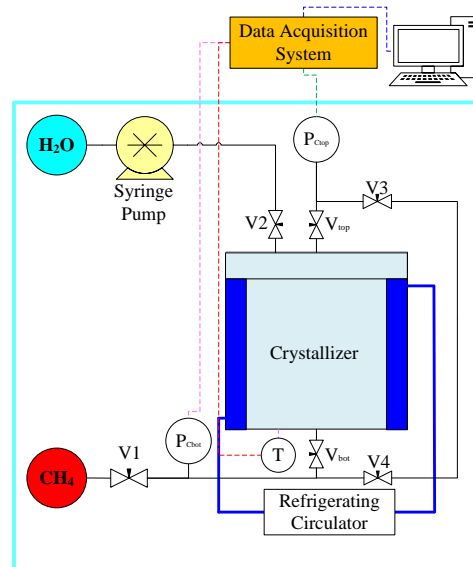


图 1 水合物生成反应装置图

Fig.1 The flow diagram for hydrate formation

2.3 实验方法

2.3.1 甲烷水合物生成

在反应器中装满硅砂($0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$, 1480.5 g),用压力为 1.0 MPa 的甲烷气体吹扫反应器三次以除去残余空气。继续用甲烷气体将反应器加压至 6.6 MPa ,并设定恒温浴槽温度为 288.2 K ,使其稳定在水合物平衡稳定区外(相当于约 1.56 mol CH_4)。反应器内压力稳定后,以 50 mL/min 的流速向反应器中注入去离子水至 9.5 MPa (约 180 mL)。随后,降低恒温浴槽温度至设定温度实验开始。甲烷水合物的形成一般以温度升高与压力急剧下降为显著特征。一旦反应器内的温度和压力趋于稳定(压力降速 $\leq 100 \text{ kPa/hr}$),则认为合成步骤已完成。实验分别在三个低温差的设定温度(273.75 , 273.85 和 273.95 K)下进行,每个温度下进行 2 次实验,其形成过程与上述一致,每次形成水合物后的砂与水不被重复使用。

2.3.2 实验数据处理

本研究使用的计算分析方法与之前工作中详细描述的类型^[51,52]。当水合物开始形成时,根据反应器中的压力下降数值,甲烷水合物形成过程中的气体消耗量使用公式(1)计算:

$$\Delta n_t = V_g \left(\frac{p_0}{Z_0 RT_0} - \frac{p_t}{Z_t RT_t} \right) \quad (1)$$

式中, Δn_t 为 t 时刻消耗甲烷的物质的量(mol), V_g 为反应器内气体的体积(L), p_0 为水合物形成开始时的压力(MPa), T_0 为实验初始时气体的平均温度(K), Z_0 为水合物形成开始时的压缩系数, R 为理想气体常数, T_t 为 t 时刻气体的平均温度(K), p_t 为反应器在 t 时刻的压力(MPa), Z_t 为 t 时反应器中气体的压缩系数。 Z_0 和 Z_t 使用 Pitzer 关联式计算。

每摩尔水(n_w)消耗的甲烷物质的量(Δn_t)即转化气水比用式(2)计算:

$$NG_t = \Delta n_t / n_w \quad (\text{mol of gas/mol of water}) \quad (2)$$

式中, n_w 是反应器中用于水的物质的量(mol)。

水合物生成实验结束时甲烷转化为水合物的转化率由式(3)计算:

$$C_{gh} = \Delta n_t^* \frac{100}{n_g} \quad (3)$$

式中, C_{gh} 是甲烷转化率(%), n_g 是实验开始时反应器中甲烷的物质的量(mol), Δn_t^* 是最终消耗甲烷的物质的量(mol)。

水的转化率计算见式(4):

$$C_{wh} = \frac{\Delta n_t^*}{n_w} \times 100 \times N_{hyd} \quad (4)$$

其中, 水合数 N_{hyd} 是包络一个客体气体分子所需的水分子数, 使用 Chong 等^[51,52]的数据, 取 6.1。

气相(S_g)、水相(S_w)和水合物(S_h)的饱和度分别为砂粒孔隙中气态/水/水合物相的体积百分数, 根据反应器内的压力和温度变化及反应器中的质量平衡(水和气体的引入量)计算得出。根据反应器内温度和压力同时考虑相变期间的体积变化, 反应器中各相的饱和度分别用式(5)~(7)计算。

$$S_h = \frac{\Delta n_t^* \rho_h}{V_p} \quad (5)$$

$$S_w = \frac{V_{w0} - N_{hyd} \times 18 \times \Delta n_t^*}{V_p} \quad (6)$$

$$S_g = 1 - S_h - S_w \quad (7)$$

式中, ρ_h 是水合物的摩尔体积(m^3/mol), 取值 $129.97 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ^[3]。 V_p 是反应器内孔隙的体积(L), V_{w0} 为反应器中的初始水体积(L) (假设水的密度为 1.0 g/cm^3)。

3 结果与讨论

表 1 列出了甲烷水合物形成实验条件和各参数计算结果。可以看出, 通过最终甲烷总消耗量($n_{m,0}$)、水(V_{w0})和以反应器内压力($P_{c,avg}$)作为水合物形成程度的指标, 计算获得不同实验中最终水合物饱和度在 33.56%~33.98% 间, 如图 2 和表 1 所示, 本研究中甲烷转化为水合物占总甲烷量的转化率在 71.29%~72.16% 间。在实验中, 尽管形成时间长达 400 min, 水的最终转化率维持在 64.39%~69.62%, 低于甲烷的转化率。

表 1 水合物生成条件与参数计算结果

Table 1 Experimental conditions and parameters during the formation of hydrate

Exp. No.	T_0/K	$n_{m,0}/\text{mol}$	V_{w0}/mL	$P_{c,avg}/\text{kPa}$	$C_{gh}/\%$	$NG_t/(\text{mol/mol})$	$C_{wh}/\%$	t_{90}/min	$S_h/\%$	$S_w/\%$	$S_g/\%$
L1	273.75	1.564	176.38	3139	72.16	115.02	69.62	136	33.98	10.03	55.99
L2	273.75	1.564	174.87	3127	72.14	114.13	68.89	173	33.95	9.77	56.29
M1	273.85	1.564	174.22	3151	71.83	111.81	68.20	205	33.80	9.75	56.46
M2	273.85	1.564	176.66	3193	71.69	110.80	67.59	212	33.74	10.25	56.00
H1	273.95	1.565	174.89	3115	71.29	105.56	65.11	217	33.56	10.05	56.39
H2	273.95	1.565	175.89	3161	71.90	105.41	64.39	212	33.85	10.03	56.12

3.1 甲烷水合物形成压力-温度曲线

典型的水合物形成实验(H_2)压力-温度曲线如图 2 所示。在实验中, 气体体积和水浴温度是恒定的, 而气体压力在实验过程中主要随水合物生成而降低。初始时, 当反应器内温度降低时, 气体压力随之降低, 主要是由于气体收缩、温度降低引起气体溶解度增加及水合物生成引起气体的量减少。叠加在图 2(a)上的是甲烷水合物的压力-温度相平衡曲线, 作为对比用虚线表示。

如图 2(a)所示, 在水合物生成过程中, 出现了三次温度上升峰值。在 A 点(相平衡点)之前, 压力下降是由于

反应器温度降低, 随后反应器内的热力学参数即温度与压力值进入水合物相平衡区。第一个阶段中 AB 段, 即第一个温度峰值之前, 温度和压力条件已经在水合物相平衡区域内。由于没有任何明显放热或压力突变, 在此期间并没有或大规模形成水合物。微观表现为无序的气体和液态水分子开始重新排列成有序的水合物晶体结构, 这一阶段系统压力继续随温度线性下降约 41 min。在 B 点, 当反应器内压力为 8.98 MPa 时, 从 BC 观察到第一个表征水合物突变性增长的放热信号。此刻反应器内平均温度为 280.45 K, 低于 8.98 MPa 的水合物

平衡温度(285.6 K)。随后,B到C是水合物形成的第一阶段,也被称为成核或诱导期AB的结果[图2(a)]。在经过短暂(3 min)和温度轻微上升(0.23 K)的第一次放热信号后,温度和压力持续下降到C点(7.44 MPa, 76 min时 276.59 K)。虽然第一个温度峰值不高,但它是水体系中水合物晶体结构重排的间接证据。第二阶段CD线是突变性的增长期,由于驱动力是三个阶段中最高的,所以水合物晶格大规模生成,这一阶段是水合物生长最快的时期。在C点,平均温度为 276.59 K,远低于 7.44 MPa

(283.8 K)的平衡温度。在生长期,气体分子被大量集中在水合物笼格中。从第三次温度峰值DE开始,驱动力越来越小,直至水合物形成结束。

图2(b)为分别为在水浴温度 273.75, 273.85 和 273.95 K 下进行的两组实验期间的 p - T 变化。在另外两个温度实验运行中,也观察到水合物生长的三个阶段的发生,值得注意的是,在第一和第二个温度峰值处,较低水浴温下反应器内温度变化范围更大,水合物反应的 p - T 曲线离相平衡线更近。

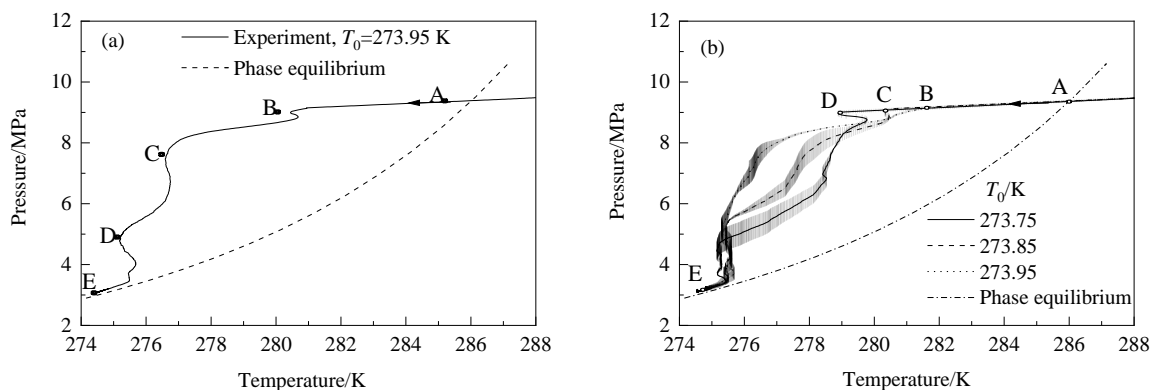


图2 水合物生成过程压力-温度曲线图

Fig.2 Pressure-temperature curves of hydrate formation process

3.2 甲烷水合物形成过程中的温度与压力

水合物的生成是一个典型的相变放热过程,由于水合物的生成焓值很大,相变使沉积物中的显热明显,表现为生成过程中的温度突然升高。然而,温度升高的峰值与幅度取决于几个因素,包括水合物的数量、沉积物的热传导特性及反应器结构等。如图3中所示,观察到放热峰值在不同的实验阶段以不同的峰值与幅度出现,意味着反应器内不同位置的水合物在时间与空间生成的不均匀性。

在水合物生成实验阶段,图3记录了实验H2(水浴温度 273.95 K)水合物沉积物中甲烷吸收量、平均温度和压力随时间的变化。如第3.1节所述,水合物形成过程中存在三个温度峰值。为了描述不同生成阶段下水合物沉积物内部温度的变化,图3中标注了水合物形成过程中三次温度峰值的8个不同时间点的温度分布。第二个温度点(b)、第三个温度点(c)与第四个温度点(d)对应于水合物形成的第一个温度峰值区,第四个温度升高点(d)、第五个温度点(e)与第六个温度点(f)对应于水合物形成的第二个温度峰值区,第六个(f点)、第七个(g点)和第八个(h点)温度点分别是第三次温度峰值区。从图中可看出,第一次温度峰值线陡、持续时间短,第二、三次

温度峰值线平缓持续时间在 75~80 min。同时,温度的3个峰值区发生时间与压力降幅增加区间及耗气量增加阶段基本一致。

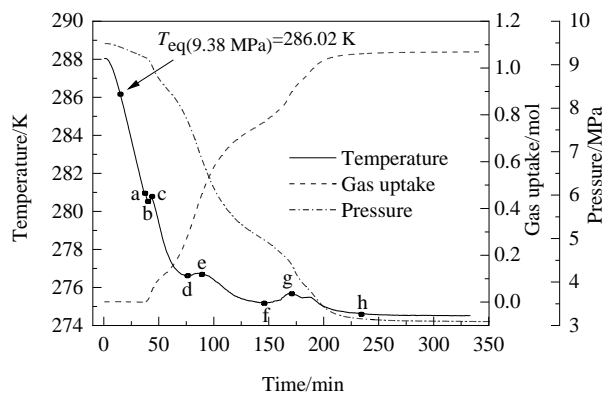


图3 水合物生成过程温度压力与气体吸收量变化

Fig.3 Changes of temperature, pressure and gas uptake of hydrate formation process

为了进一步解释水合物形成实验中观察到的水合物生长的三个阶段特征,图4(a)和4(b)分别给出了在 273.75, 273.85 和 273.95 K 水浴温度下,从第一次成核到实验结束的温度和压力分布。从图中可清晰地观察到

甲烷水合物形成的过程中由潜热引起的温度急剧上升峰值和甲烷消耗引起的压力下降。

每个水浴温度下进行两次试验循环,曲线为两次试验的平均值和标准偏差。从图4(a)可以看出,在整个水合物生成实验中,均可以看到三个不同的峰值;第一个窄峰对应于第一个成核阶段,成核阶段另一个特征是温度升高,持续约3~4 min。在第一阶段,温度和压力条件从某一点开始处于水合物相平衡区。然而,由于亚稳性(即非平衡状态能够持续很长一段时间)而不能在此期间即刻形成水合物。事实上,正如下一节介绍,这一阶段气体吸收率和生成速率均为零。值得注意的是,尽管在

不同温度下进行的所有实验均存在类似的三个温度峰值观测值[图4(a)],但反应器内温度峰值随水浴温度的降低而平缓。图4中的温度信号(由于放热而导致的温度升高)显示了明显的边界和峰值的幅度,较低水浴温度下温度峰值出现时间迟,亚稳定时间更长,气水分子随机排列时间更长,表现出更大的随机性,在最后阶段有多个不稳定温度峰值。从图4(b)可以看出,在较低环境温度下,反应器内温度升高幅度与压降速度更快,第二阶段和第三阶段的压力和温度偏差明显,意味着多孔介质内反应更加不均匀。

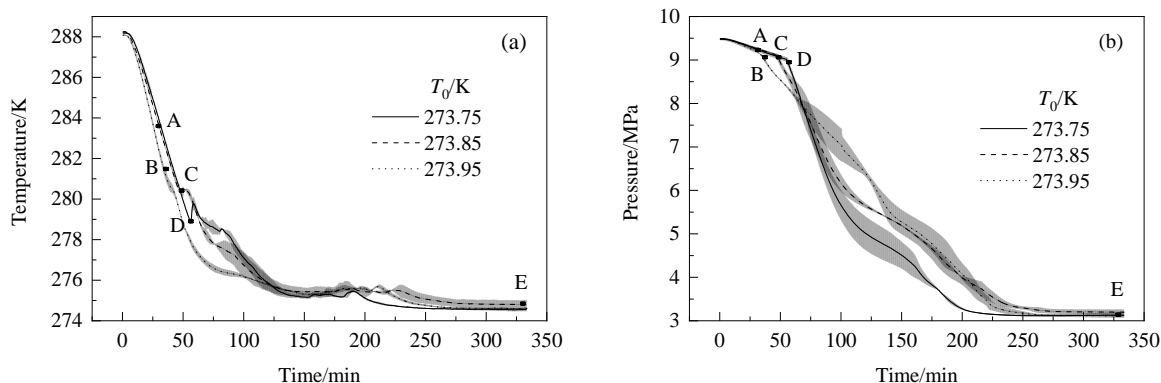


图4 水合物生成过程不同阶段的温度与压力特征

Fig.4 Characteristics of temperature and pressure in different stages of hydrate formation process

3.3 甲烷水合物形成速率

考虑到实验中反应器内的水量不同,水合物形成的标准化速率用式(8)计算,从而消除反应水量对反应速率的影响。

$$R_N = \frac{dN_t}{n_w dt} = \left(\frac{d\Delta n_t}{n_w dt} \right) = \frac{\Delta n_{t+\Delta t} - \Delta n_t}{n_w \Delta t} \quad (8)$$

式中, R_N 为水合物生成标准化速率, N_t 为 Δt 时间内甲烷消耗物质的量, Δt 为测量系统时间间隔,取 20 s,同时计算全程甲烷水合物生成的平均速率并绘制水合物生成过程反应速率图。

图5(a)~5(c)显示了3个不同水浴温度下反应器中的温度变化与瞬时水合物生成速率。从图中可明显看出在 273.75 K 时,水合物的生成总体速率最大。对应水合物三个阶段的明显区别,不同温度下的瞬时水合物生成速率也有明显的三个阶段。一般来说,第一阶段水合物生成的速率最高,但持续时间最短,第三阶段速率显著降低,同时如 3.4 节所述,水合物并非在图 5 中亚稳阶段开始时大量生成,水浴温度越低亚稳定时间即诱导时间越长。

图5(d)为水合物在不同温度下的平均反应速率计算值。如图所示,多孔介质中甲烷水合物平均反应速率的计算值受温度的影响明显,特别是在水合物形成的第一阶段。Linga 等^[53]报道的实验中水合物形成的标准化速率,计算结果值为 0.00485 mol/(hr•mol of water)明显低于本实验值,由此可见多孔介质对水合物生成具有显著的促进作用。环境温度升高时,其第一阶段开始时间越早,但反应速率峰值降低,从总反应的平均反应速率可看出冰点附近每升高 0.1 K,平均反应速率降低约 5%。

3.4 甲烷吸收量与水合物饱和度

图6(a)显示了在 273.75, 273.85 和 273.95 K 水浴温度下进行的水合物生成实验中甲烷消耗量的曲线。该图的原点(时间零点)是水浴温度达到设定值的时刻。每个温度下进行两次实验循环。从图6(a)可以看出,对于在 273.75 K 的实验,甲烷水合物的形成速率最快,并且在约 200 min 内完成从成核开始到完全形成。在 273.85 和 273.95 K 下完成水合物形成所需时间较长,约为 230~250 min; 273.75, 273.85 和 273.95 K 下, t_{90} (完成 90% 水合

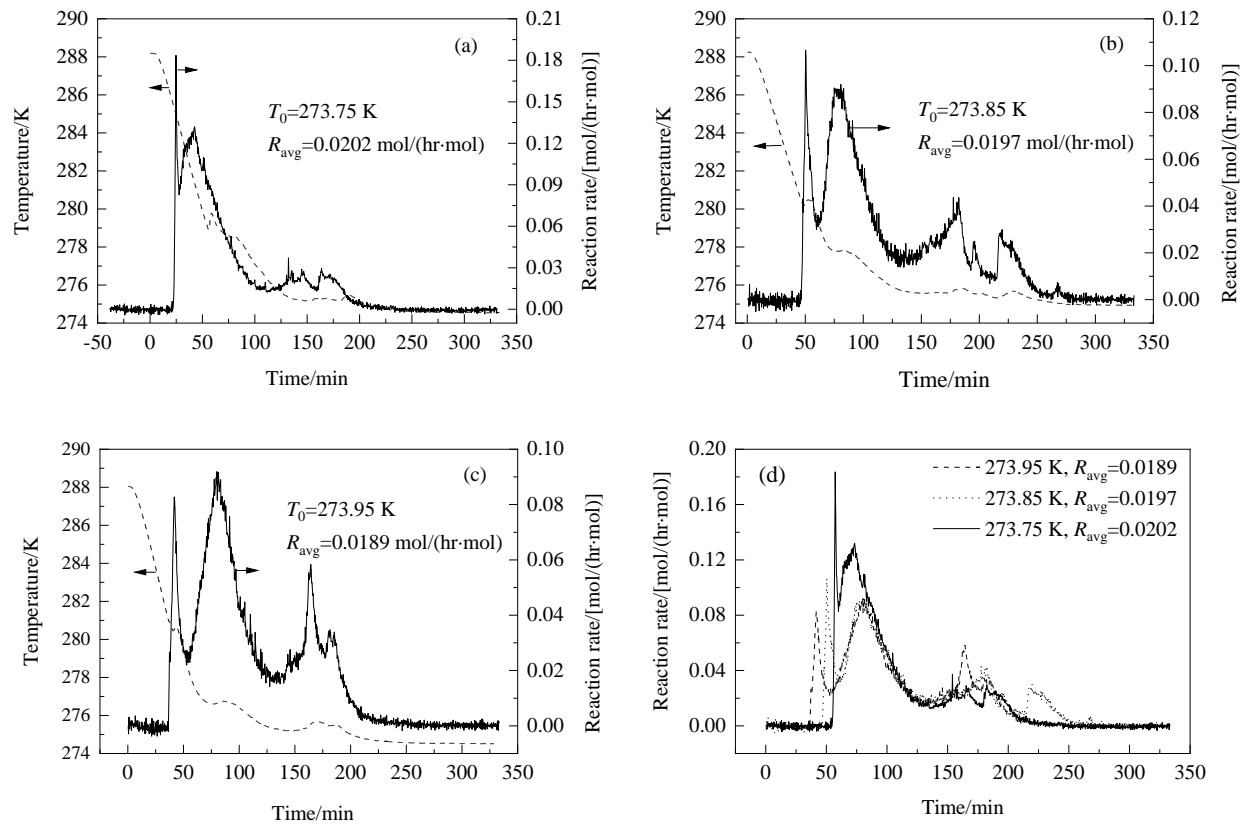


图5 水合物生成过程反应速率图

Fig.5 Comparison of the reaction rate profiles at various bath temperatures during the formation of hydrate

物形成所需时间)分别为 154, 208 和 214 min。因此,在相同的初始实验压力下,根据水合物生成过程反应速率图与 3 个温度下的平均速率可见 273.95 K 下硅砂中甲烷水合物的生成动力学明显慢于 273.85 和 273.75 K,原因是在 273.95 K 下进行的实验中水合物形成的驱动力较低。实验中水合物形成结束时获得的总甲烷气体吸收能力随温度升高略有降低[图 6(a)]。在 273.75 K 的实验

条件下,甲烷吸收量最多为 115.4 mmol/mol 水。水浴温度升高 0.2 K (273.95 K 时),甲烷吸收量降低 8.5%。

通过计算获得的多孔硅砂中的各相饱和度(体积比)如图 6(b)所示,在实验条件下,多孔介质中的各相饱和度基本维持在约 34% 的水合物、10% 的水和 56% 的甲烷气。如图所示,不同实验条件下成功形成了各相含量基本相近的含水合物多孔介质,偏差在 1% 以内。尽管在

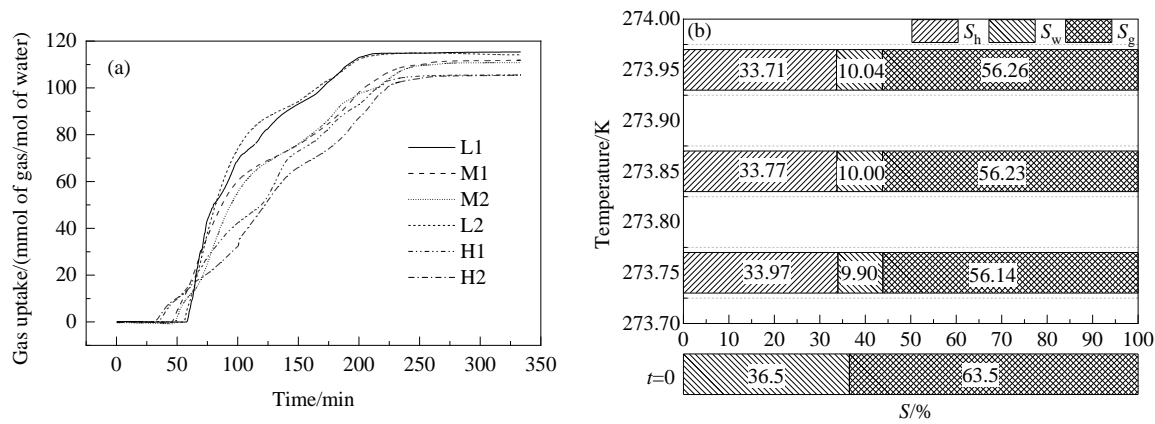


图6 水合物生成过程气体吸收量与各相饱和度

Fig.6 Comparison of gas uptake and saturations across various configurations

最低温 273.75 K 下的甲烷消耗量最大,其达到最高水合物饱和度 33.97%,但未超过 34% 的水合物饱和度。随温度升高,最终液相水与甲烷气的饱和度升高,水合物饱和度下降。冰点附近水浴温度升高 0.2 K,多孔介质中水合物饱和度降低 0.8%。

4 结 论

本工作研究了冰点附近小温差环境温度对硅砂 (0.1~0.5 mm) 在富水条件下多孔介质中甲烷水合物形成动力学的影响特征。在水浴温度 273.75, 273.85 和 273.95 K 下研究了反应器内的压力和温度变化特征、水合物反应速率和气体吸收率,得到如下结论:

(1) 在第一阶段,反应器内温度的峰值最高,但持续时间最短,在第二、第三阶段温度峰值平缓,持续时间相对较长,温度的变化表明多孔介质对反应器内的传热有显著影响。

(2) 反应速率变化与温度变化相似,随温度升高,反应速率的峰值与平均值均下降,通过对每种条件下水合物生成动力学的分析,在本实验条件下,水浴温度每升高 0.1 K,平均反应速率降低约 5%,同时硅砂孔隙的存在会提高水合物的生成速率。

(3) 多孔介质中最终甲烷吸收量与水合物饱和度随反应温度升高下降,结合水相和气相组成比例的定量分析,发现近冰点 3 个实验温度下所合成的 6 个多孔介质中水合物的各相饱和度基本保持在约 34%(水合物相)、10%(液相)和 56%(气相),实验条件下水浴温度升高 0.2 K,甲烷吸收量降低了 8.5%,水合物饱和度降低 0.8%。

参考文献

- [1] Davidson D W. Clathrate hydrates [M]// Franks F. Water in Crystalline Hydrates Aqueous Solutions of Simple Nonelectrolytes. Water (A Comprehensive Treatise). Boston, MA: Springer, 1973: 115–234.
- [2] Englezos P. Clathrate hydrates [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32: 1251–1274.
- [3] Sloan E D, Koh C A. Clathrate hydrates of the natural gases [M]. 3rd Ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008: 55.
- [4] Sloan E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates [J]. Nature, 2003, 426: 353–359.
- [5] Fitzgerald A. Offshore gas-to-solids technology [J]. Journal of Petroleum Technology, 2002, 54: 52–58.
- [6] Gudmundsson J S, Parlaktuna M, Khokhar A A. Storing natural-gas as frozen hydrate [J]. SPE Production & Facilities, 1994, 9(1): 69–73.
- [7] Sangwai J S, Patel R S, Mekala P, et al. Desalination of seawater using gas hydrate technology—current status and future direction [C]//Proceedings of Hydro 2013 International, IIT Madras, Chennai, 2013: 4–6.
- [8] Ahmadloo F, Mali G, Chapoy A, et al. Gas separation and storage using semi-clathrate hydrates [C]//Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). British Columbia, Canada, 2008: 5367.
- [9] Linga P, Adeyemo A, Englezos P. Medium-pressure clathrate hydrate/membrane hybrid process for post combustion capture of carbon dioxide [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 42: 315–320.
- [10] Castellani B, Filipponi M, Nicolini A, et al. Carbon dioxide capture using gas hydrate technology [J]. Journal of Power and Energy Engineering, 2013, 7: 883–890.
- [11] Vysniauskas A, Bishnoi P R. A kinetic-study of methane hydrate formation [J]. Chemical Engineering Science, 1983, 38: 1061–1072.
- [12] Levkam K, Ruoff P. Kinetics and mechanism of methane hydrate formation and decomposition in liquid water description of hysteresis [J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 179: 618–624.
- [13] Parent J S, Bishnoi P R. Investigations into the nucleation behaviour of natural gas hydrates [J]. Chemical Engineering Communications, 1996, 144: 51–64.
- [14] Nahri S Y, Nielsen J L, Chen Y. Effect of nanoparticles on the nucleation and agglomeration rates of hydrate growth using THF-water clathrates [J]. Petroleum Science, 2019, 17: 467–476.
- [15] Abedi-Farizhendi S, Iranshahi M, Mohammadi A, et al. Kinetic study of methane hydrate formation in the presence of carbon nanostructures [J]. Petroleum Science, 2019, 16: 657–668.
- [16] Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai P D, et al. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates [J]. Chemical Engineering Science, 1987, 42: 2647–2658.
- [17] Mohammadi A, Pakzad M, Mohammadi A H, et al. Kinetics of (TBAF+CO₂) semi-clathrate hydrate formation in the presence and absence of SDS [J]. Petroleum Science, 2018, 15: 375–384.
- [18] Natarajan V, Bishnoi P R, Kalogerakis N. Induction phenomena in gas hydrate nucleation [J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49: 2075–2087.
- [19] 吕秋楠, 李小森, 李刚, 等. 水合物法分离低浓度煤层气中的甲烷 [J]. 过程工程学报, 2019, 19(6): 1129–1134.
- [20] Lü Q N, Li X S, Li G, et al. Separation of methane from low concentration coal bed methane by hydrate-based process [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(6): 1129–1134.
- [21] Ohmura R, Kashiwazaki S, Shiota S, et al. Structure-I and structure-H hydrate formation using water spraying [J]. Energy Fuels, 2002, 16: 1141–1147.
- [22] Tang L G, Li X S, Feng Z P, et al. Natural gas hydrate formation in an ejector loop reactor: preliminary study [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45: 7934–7940.
- [23] Kang S P, Seo Y, Jang W. Kinetics of methane and carbon dioxide hydrate formation in silica gel pores [J]. Energy Fuels, 2009, 23: 3711–3716.
- [24] Chari V D, Sharma D V S G K, Prasad P S R, et al. Methane hydrates formation and dissociation in nano silica suspension [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2013, 11: 7–11.
- [25] Yang L, Fan S, Wang Y, et al. Accelerated formation of methane hydrate in aluminum foam [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 11563–11569.
- [26] 张学民, 李洋, 姚泽, 等. 表面活性剂对气体水合物生成过程的定量影响 [J]. 过程工程学报, 2018, 18(2): 356–360.
- [27] Zhang X M, Li Y, Yao Z, et al. Quantitative influence of surfactant on the formation process for gas hydrate [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(2): 356–360.
- [28] Sun Z G, Wang R, Ma R, et al. Natural gas storage in hydrates

- with the presence of promoters [J]. *Energy Convers Manage*, 2003, 44: 2733–2742.
- [27] Ganji H, Manteghian M, Sadaghiani zadeh K, et al. Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity [J]. *Fuel*, 2007, 86: 434–441.
- [28] Perrin A, Celzard A, Mareche J F, et al. Methane storage within dry and wet active carbons: a comparative study [J]. *Energy Fuels*, 2003, 17: 1283–1291.
- [29] Celzard A, Mareche J F. Optimal wetting of active carbons for methane hydrate formation [J]. *Fuel*, 2006, 85: 957–866.
- [30] Zhou L, Liu J, Su W, et al. Progress in studies of natural gas storage with wet adsorbents [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24: 3789–3795.
- [31] Carter B O, Wang W X, Adams D J, et al. Gas storage in “dry water” and “dry gel” clathrates [J]. *Langmuir*, 2010, 26: 3186–3193.
- [32] Ding A L, Yang L, Fan S S, et al. Reversible methane storage in porous hydrogel supported clathrates [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 96: 124–130.
- [33] 王喜, 谢应明, 权涛. 甲烷水合物在冰浆中的鼓泡生成特性 [J]. *油气储运*, 2019, 38(2): 167–172.
- Wang X, Xie Y M, Quan T. Bubbling formation characteristics of methane hydrate in ice slurry [J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2019, 38(2): 167–172.
- [34] 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 (1/2/3): 108–126.
- [35] Mekala P, Babu P, Sangwai J S, et al. Formation and dissociation kinetics of methane hydrates in seawater and silica sand [J]. *Energy Fuels*, 2014, 28(4): 2708–2716.
- [36] Linga P, Haligva C, Nam S C, et al. Recovery of methane from hydrate formed in a variable volume bed of silica sand particles [J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(11): 5508–5516.
- [37] Jin Y, Konno Y, Nagao J. Growth of methane clathrate hydrates in porous media [J]. *Energy Fuels*, 2012, 26(4): 2242–2247.
- [38] Bagherzadeh S A, Moudrakovski I L, Ripmeester J A, et al. Magnetic resonance imaging of gas hydrate formation in a bed of silica sand particles [J]. *Energy Fuels*, 2011, 25 (7): 3083–3092.
- [39] Veluswamy H P, Kumar A, Premasinghe K, et al. Effect of guest gas on the mixed tetrahydrofuran hydrate kinetics in a quiescent system [J]. *Applied Energy*, 2017, 207: 573–583.
- [40] Veluswamy H P, Kumar S, Kumar R, et al. Enhanced clathrate hydrate formation kinetics at near ambient temperatures and moderate pressures: application to natural gas storage [J]. *Fuel*, 2016, 182: 907–919.
- [41] Zhang L, Xu S, Li X, et al. Reaction kinetic characteristics and model of methane hydrate formation in porous media [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 8548–8559.
- [42] Mali G A, Chapoy A, Tohidi B. Investigation into the effect of subcooling on the kinetics of hydrate formation [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, 117: 91–96.
- [43] Casco M E, Cuadrado-Collados C, Martínez-Escandell M, et al. Influence of the oxygen-containing surface functional groups in the methane hydrate nucleation and growth in nanoporous carbon [J]. *Carbon*, 2017, 123: 299–301.
- [44] Duan Z, Mao S. A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 3369–3386.
- [45] Zhao J, Zhu Z, Song Y, et al. Analyzing the process of gas production for natural gas hydrate using depressurization [J]. *Applied Energy*, 2015, 142: 125–134.
- [46] 王平康, 祝有海, 卢振权, 等. 青海祁连山冻土区天然气水合物研究进展综述 [J]. *中国科学: 物理学力学天文学*, 2019, 49: 034606.
- Wang P K, Zhu Y H, Lu Z Q, et al. Research progress of gas hydrates in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, Northwest China: review [J]. *Science China (Physics, Mechanics & Astronomy)*, 2019, 49: 034606.
- [47] Wu Q, Lu Z, Liu Y. Permafrost changes in the Tibetan Plateau [J]. *Advances in Climate Change Research*, 2006, 2: 77–80.
- [48] Yang M, Nelson F E, Shiklomanov N I, et al. Permafrost degradation and its environmental effects on the Tibetan Plateau: a review of recent research [J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 103: 31–44.
- [49] Yang Z, Ou Y H, Xu X, et al. Effects of permafrost degradation on ecosystems [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30: 33–39.
- [50] Shi B H, Yang L, Fan S S, et al. An investigation on repeated methane hydrates formation in porous hydrogel particles [J]. *Fuel*, 2017, 194: 395–405.
- [51] Chong Z R, Moh J W R, Yin Z Y, et al. Effect of vertical wellbore incorporation on energy recovery from aqueous rich hydrate sediments [J]. *Applied Energy*, 2018, 229: 637–647.
- [52] Chong Z R, Zhao J Z, Chan J H R, Yin Z Y, et al. Effect of horizontal wellbore on the production behavior from marine hydrate bearing sediment [J]. *Applied Energy*, 2018, 214: 117–130.
- [53] Linga P, Kumar R, Lee J D, et al. A new apparatus to enhance the rate of gas hydrate formation: application to capture of carbon dioxide [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4: 630–637.