

不同反应体系中气体水合物动力学研究进展

Progress in kinetics of natural gas hydrate under different reaction systems

陈 强¹, 赵广涛¹, 刘昌岭²

(1.中国海洋大学 海洋地球科学学院, 山东 青岛 266003; 2.青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

中图分类号: TE122.11

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2006)01-0093-04

天然气水合物是由水和天然气组成的类冰状非化学计量的笼形结晶化合物。早期的水合物研究大多集中在对热力学相态的研究,随着水合物研究的进一步深入,其生成与分解动力学问题引起了越来越多研究人员的关注。这是因为海洋天然气水合物具有极强的储气能力,并且在世界各海域广泛出现,是一种潜在能源;此外,气体以水合物形态运输有着巨大的工业应用前景;生成与分解动力学在石油天然气工业中抑制剂研制方面也有广泛应用。

目前,对水合物动力学的研究主要集中在水合物-自由气体-水溶液三相体系中。对于多孔介质的体系中水合物生成和分解动力学特性的研究相对较少。两种体系内的水合物动力学研究有着各自不同的应用范围,前者侧重于工业应用,后者对海洋天然气水合物的开发有重要意义。

作者将分别针对水溶液体系和多孔介质体系中水合物生成动力学研究进展进行综述,并提出了未来水合物动力学研究的主要方向,以期能对我国在此领域内的研究提供一点帮助。

1 水溶液体系中水合物动力学研究

许多国内外科学家在水溶液体系中水合物动力学开展了大量的工作,形成了许多经典的动力学理论^[1~3]。下面将分别从水合物诱导时间、结晶驱动力、成核机理等方面进行介绍。

1.1 水合物结晶过程中的诱导时间的研究

诱导时间是水合物结晶过程中的一个重要的动

力学特征,它可通过实验测得,并且包含着成核及生长过程中非常有价值的动力学信息。根据 Volmer^[4]的定义,诱导时间是出现第一个超级晶核的水合物簇所必需的时间。而 Kashchiev^[5]则认为:诱导时间是衡量一个过饱和体系保持其亚稳定平衡的能力。对于诱导时间的确定,研究人员采取了不同的方法,如 Natarajan, Cingotti, Kelland 等采用实验测定的方法^[6~8], Vysniauskas, Sloan 等人通过分子结构进行理论推导^[9,10]等等。Natarajan 进行了一系列实验测量了水合物结晶过程中的诱导时间。在实验中,未结晶的水被先前的水合物晶体结合,然后通过降低反应器内压力使水合物分解,在被重新用于生成水合物前,水再被搅拌 4 h,使气体达到饱和。他的实验结果表明,在高压(大于 3.5MPa)条件下,结晶水和非结晶水都体现出可再现的诱导时间,而在低压条件下,诱导时间的再现性不像高压下那样明显。Sloan 和 Fleyfel^[10]采用了分子结构的思想来解决诱导时间的问题。他们的工作表明,诱导时间取决于客体分子的体积和水合物晶体中小空穴体积的比率,当体积比在 0.81~0.89 之间时水合物有诱导时间出现。

收稿日期: 2005-08-12; 修回日期: 2005-09-15

基金项目: 国家“863”计划项目(2001AA611020102); 中国海域天然气水合物资源调查评价专项项目(G2H200200202)

作者简介: 陈强(1980-), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要从事海洋天然气水合物实验模拟研究, 电话: 0532-83870228, E-mail: denniseasy@yahoo.com.cn

Kashchiev 和 Firoozabad^[5]的研究提供了一个单组分气体水合物结晶过程中诱导时间的理论分析,并推导得出了动力学公式。他们分别讨论了在液体内部和汽水接触面两种不同环境下发生的瞬时成核和逐步成核所产生的诱导时间,并得出经验公式:

在液体内部及接触面瞬时成核的诱导时间:

$$t_i = (\alpha_d V_s / b N_s)^{1/3m} / G \quad (1)$$

在液体内部逐步成核的诱导时间:

$$t_i = [(1+3m) \alpha_d / b G^{3m} J]^{1/(1+3m)} \quad (2)$$

在接触面上逐步成核的诱导时间:

$$t_i = [(1+3m) \alpha_d V_s / b A_s G^{3m} J]^{1/(1+3m)} \quad (3)$$

其中 m, b, G 为常数;通过实验测得; A_s 为接触面面积; α 为水合物生成率。

1.2 水合物结晶过程中驱动力的研究

研究水合物结晶过程中的驱动力对于理解在不同条件下水合物的出现和生长至关重要,许多科学家都曾针对这个问题作过研究。近期,Kashchiev 和 Firoozabadi^[11]在以往工作的基础对驱动力的机理进行了研究。其实验的主要思路是:

根据驱动力的定义,得出一个普遍适用的方程:

$$u = K T \ln [r(P, T, C) V_w C] + u_{gs}^*(P, T) + n_w(P, T) u_w(P, T) - u_h(P, T) \quad (4)$$

其中 K 为 Boltzmann 系数; r 为溶解气体的活动系数; V_w 为体系内水分子的体积; n_w 为溶液中水分子的数量; u_{gs}^* 为参考化学势; u_h 为水合物化学势。

在溶液处于化学平衡状态下,通过分析得驱动力的表达式:

$$u = u_{gg} + n_w(P, T) u_w(P, T) - U_h(P, T) \quad (5)$$

其中 u_{gg} 为气体化学势。由此表达式可以看出在气液组分达到化学平衡的条件下, u 只取决于温度和压力。

当溶液处于一个非化学平衡状态时,过饱和度是随着时间的变化而改变的,可用下式表达:

$$u = K T \ln [r(P, T, C) V_w C] + u_{gs}^*(P, T) + n_w(P, T) u_w(P, T) - u_h(P, T) \quad (6)$$

在这种情况下,会消耗一段时间使含有自由气体的溶液达到过饱和状态。他们认为:结晶过程中的驱动力是新旧两种相态之间不同的化学电位差,这种差异被称为过饱和度。对于单组分气体水合物分解过程中驱动力也可以使用以上方程,因为分解驱动力是

$-u$, 所以只需将上述方程取负值便可。

1.3 水合物成核机理的研究

成核机理主要研究水合物的微观机理和成核速率,它涉及到分子结构,分子运动以及分子间的相互作用等性质。

Sloan 和 Fleyfel^[10]等提出了成簇成核模型,认为分子簇可以生长,直至达到临界尺寸。Christiansen 和 Sloan^[12]在此基础上提出了一个新的水合物生成机理。他们认为,当气体分子溶于水时,水分子将围绕着气体分子定向排列形成不稳定簇。簇中水分子的数目取决于气体分子的大小。这些不稳定簇在水合物生成过程中起着构造单元的作用。不稳定簇所具有的亚临界尺寸决定了它们必然通过面的共享聚集成亚稳定聚集体。由于亚稳定聚集体的大小仍未超过某一临界尺寸,所以这些聚集体一方面可能缩变为不稳定聚集体,另一方面也可能继续聚集成稳定的晶核。

2 水合物在多孔介质中动力学研究

在实验室内,利用多孔介质体系和特定的温度压力条件来模拟海底沉积环境,以此来研究水合物生成分解的动力学特性,可以为天然气水合物的勘探开发奠定良好的理论基础,具有巨大的现实意义。

2.1 以甲烷为气源的多孔介质中水合物动力学研究

2.1.1 甲烷气体在多孔介质中溶解度的研究

在接近自然条件下,Culberson 和 McKetta^[13]测量了在水合物稳定存在区之下甲烷溶解度;Handa^[14]在理论上检验了在水合物稳定存在区之内压力对甲烷溶解度的影响。Davie 和 Zatsepina^[15]提供了一种在给定水深、海底温度和地热梯度的海洋环境中预测甲烷溶解度的方法。采用相平衡方程来预测水合物稳定存在区底部甲烷的溶解度,使用简单参数模型用来延伸预测水合物稳定存在区内部甲烷的溶解度。

2.1.2 甲烷水合物生成分解动力学实验研究

Vysniauskas 和 Bishnoi^[16]使用半自动搅拌反应器系统研究了甲烷水合物生成的动力学,实验条件是温度 274~284 K,压力 3~10 MPa。结果表明生成动力和接触面的面积、压力、温度和过冷度有关,水合物的生成速率和搅拌速度有关。Selim^[17]在流动反应体系中研究了甲烷水合物在砂岩岩芯中的生成和分解。实验条件是温度 273.7 K,压力 7~8 MPa,使用 1.5% 的 NaCl 溶液作为水源。水合物的生成是通过压力的降

低和电阻率的增大来决定的。根据水合物晶核中不同百分比的水饱和度得到线性和非线性两种分解速率。

Kono 等人^[18]在多种不同粒径的多孔介质中进行了甲烷水合物的生成和分解实验,并推导出动力学分解速率方程。在水合物生成实验中,温度 273.5 K,压力 6.8~13.6 MPa。采用了 4 种粒径在 100 μm 到 5000 μm 之间的人造沉积物。在这 4 种沉积物体系中分别测量反应器中压力的变化和甲烷气体消耗的摩尔数。控制速率常数的变量是初始压力 P_i 和初始温度 T_i 以及毛细管内侧的水的饱和系数 W_s 和填充床的表面积与体积的比 S/V 。总的生成速率常数可用以下方程表示:

$$-dn_{\text{甲烷}}/dt = K_f n^*_{\text{甲烷}} \quad (7)$$

其中 n^* 是水合物生成过程中总的反应级数。

在甲烷水合物分解实验中,开始时保持压力在 2.72 MPa,温度维持在 273.5 K。实验过程中发现,不同类型的沉积物体系会产生零级数和一次级数两种不同的反应序列。并推出总的分解速率常数为: $K = F(P_d, T_d, \varepsilon_{\text{bed}})$ 其中 P_d, T_d 为开始时的压力和温度, ε_{bed} 为填充床的孔隙度。根据此常数得出水合物分解的速率为:

$$dn_{\text{甲烷}}/dt = K_d n^*_{\text{水合物}} \quad (8)$$

2.2 以 CO₂ 为气源的多孔介质中水合物动力学研究

2.2.1 CO₂ 气体溶解度的研究

Ohmura 和 Mori^[19]在综合分析了各种研究结论后指出,在水合物形成区 CO₂ 的溶解度随温度的降低而降低。Servio 和 Englezos^[20]针对温度和压力的变化对 CO₂ 在水溶液中溶解度的影响进行实验并得出以下几点结论:(1)在水合物形成区 CO₂ 溶解度随温度降低而降低。(2)在没有气体水合物存在的条件下,CO₂ 溶解度随着温度降低而升高。(3)压力对溶解度的影响并不明显。

2.2.2 CO₂ 水合物在多孔介质中生成的理论模型研究

Zatsepina 等人^[21]设计了一套在天然多孔介质中合成 CO₂ 水合物的实验装置,用来研究在多种不同热力学条件下的水合物成核问题并建立了一套在多孔介质中 CO₂ 水合物生成的简单模型。他们首先提出两个假设条件。(1)随着温度的降低,水合物结晶核随机出现在大多数孔隙中;(2)所有孔隙在化学性质上独立,这意味着晶核之间互不影响。

在一个时间增加量为 dt 的情况下,体积为 V 的

孔隙中形成晶核的可能性是 $VJdt$,其中 J 是成核速率。如果 $N(t)$ 表示在时间 t 没有结核的孔隙数量,那么 $dN = -N(t)VJdt$,对于成核速率常数 J ,有晶核的孔隙数量 N 被表示为:

$$N_k(t) = N_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad (9)$$

其中 N_0 为初始孔隙度; $\tau = (JV)^{-1}$ 是成核时间尺度,由成核速率 J 、孔隙体积 V 确定。

2.2.3 CO₂ 水合物在多孔介质中稳定性的研究

Zatsepina 和 Buffett^[22]在实验中研究水合物和水溶液两相体系的平衡稳定。实验中所采用的多孔沉积物是雷恩海山砂,经过筛选后粒径为 0.4 mm 至 0.6 mm。探测方法采用的是电阻法,根据公式(10)和(11)可以计算反应体系的电阻变化。

$$R(X, T) = A' / \sigma_{\text{aq}}(X, T) \quad (10)$$

$$\sigma_{\text{aq}}(X, T) = f(T) \sqrt{X} \quad (11)$$

其中: σ_{aq} 为水溶液导电率; X 为 CO₂ 气体浓度; T 为反应温度; R 为电阻值; A' 为一常数系数。

水合物形成过程中电阻率的不同可以反应水合物成核和生长的各个阶段,实验结果表明随水合物稳定区域内温度的降低 CO₂ 的溶解度也逐渐变小。

3 研究展望

动力学研究对认识和利用天然气水合物起到重要的作用,多孔介质体系中水合物的模拟实验已引起越来越多研究人员的重视。虽然在特定情况下,多孔介质中水合物的合成、成核速率的计算及水合物稳定性方面取得了一些研究成果,但还不能满足实际海上勘探及工业应用的需要,对水合物生成机理的深入了解也不足。作为水合物研究过程中新兴的热点问题,沉积物中水合物生成动力学研究总的来说仍处于开始阶段,许多问题有待于进一步研究。作者认为,今后水合物动力学研究重点主要集中在以下几个方面:(1)在水合物成核的过程的研究中使用了各种假设条件,这些假设条件是否符合实际情况,水合物成核机理的真实过程还有待于进一步研究。(2)实验研究中使用的沉积物大多为人工特制的,而且大都集中在 100 μm 左右的细颗粒范围,难以代表真实的海洋沉积物环境,故进行天然海洋沉积物中水合物生成动力学方面的研究是十分必要的。(3)目前的实验技术尚难以对沉积物中水合物的成核过程进行准确地探测,这无疑阻碍了沉积物中水合物动力学研究及理论模型地发展。在今后的工作中,应进一步完善实验装置,

使用高新的探测技术,以达到灵敏地准确探测到沉积物中水合物的成核过程。目前所建立起的动力学模型相对简单,对于影响水合物的各种变量如客体尺寸、表面面积等因素的反馈还不够灵敏,而且这些模型多为水溶液中的动力学模型。开发能够准确反映沉积物中水合物生成的动力学模型将是今后水合物动力学研究工作的重点与难点。

参考文献:

- [1] 裴俊红,郭天民.甲烷水合物在纯水中的生成动力学[J].化工学报,1998,49(3):383-386.
- [2] 殷德宏,任亮.天然气水合物生成动力学模型模拟计算改进[J].大连理工大学学报,2004,44(4):486-488.
- [3] Sloan E D. Clathrate hydrates of natural gases[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1998.201-205.
- [4] Volmer M. Kinetik der Phasenbildung[M]. Steinkopff: Dresden, 1939.130-136.
- [5] Kashchiev D, Firoozabad A. Induction time in crystallization of gas hydrate[J]. **Journal of Crystal Growth**, 2003, 250:499-515.
- [6] Natarajan V, Bishnoi P R. Induction phenomena in gas hydrate nucleation[J]. **Chem Eng Sci**,1994,49:2 075-2 081.
- [7] Cingotti B, Sinquin A. Study of methane hydrate inhibition mechanisms using copolymers[J]. **Ann N Y Acad Sci**,2000,912:766-784.
- [8] Kelland M A, Svartaas T M. A new class of kinetic hydrate inhibitor[J]. **Ann N Y Acad Sci**,2000,912:281-295.
- [9] Vysniauskas A, Bishnoi P R. A kinetic study of methane hydrate formation[J]. **Chem Eng Sci**,1983,38:1 061-1 079.
- [10] Sloan E D, Fleyfel F. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice[J]. **AIChE J**,1991,37:1 281-1 298.
- [11] Kashchiev D, Firoozabad A. Driving force for crystallization of gas hydrate[J]. **Journal of Crystal Growth**, 2002, 241: 220-230.
- [12] Christiansen R L, Sloan E D. Mechanisms and kinetics of hydrate formation[J]. **Ann NY Acad Sci**, 1993,715:283-305.
- [13] Culberson L, McKetta J. Phase equilibrium in hydrocarbon-water systems. The solubility of methane in water at pressures to 10,000 psia[J]. **Petro Trans AIME**, 2002,192: 223-226.
- [14] Handa Y P. Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates[J].**J Phys Chem**, 1990, 94:2 652-2 657.
- [15] Dovie M K, Zatsepina O Ye. Methane solubility in marine hydrate environments[J], **Marine Geology**,2004, 203:177-184.
- [16] Vysniauskas A, Bishnoi P R. A kinetic study of methane hydrate formation[J]. **Chemical Engineering Science**,1983, 38(7):1 061-1 072.
- [17] Selim M S, Sloan E D. Hydrate decomposition in sediment[J]. **SPE Reservoir Engineering**,1990,5:245-251.
- [18] Kono H. Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing[J].**Powder Technology**,2002,122:239-246.
- [19] Ohmura R, Mori Y H. Comments on "solubility of liquid CO₂ in synthetic sea water at temperatures from 278K to 293K and pressures from 6.44MPa to 29.49MPa, and densities of the corresponding aqueous solutions"[J]. **J Chem Eng Data**,1999,44: 1 932-1 933.
- [20] Servio P, Englezos P. Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate[J]. **Fluid Phase Equilibria**,2001,190:121-134.
- [21] Zatsepina O Ye, Buffett B A. Nucleation of CO₂-hydrate in a porous medium[J]. **Fluid Phase Equilibria**,2002, 200:263-275.
- [22] Zatsepina O Ye, Buffett B A. Experimental study of the stability of CO₂ hydrate in a porous medium[J].**Fluid Phase Equilibria**,2001,192:85-102.

(本文编辑:刘珊珊)