

微波对天然气水合物形成/分解过程的影响

梁德青, 何松, 李栋梁

中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640;

中国科学院研究生院, 北京 100049

E-mail: liangdq@ms.giec.ac.cn

2008-08-23 收稿, 2008-10-23 接受

国家自然科学基金资助项目(批准号: 50676097)

摘要 天然气水合物是潜在的清洁能源, 储量巨大. 高效开发利用天然气水合物, 具有重要意义. 微波加热作用速度快, 应用比较灵活, 有希望用于开采各类型天然气水合物资源及水合物储运技术. 实验研究了 2450 MHz、不同微波功率下天然气水合物的形成/分解过程, 初步分析了微波对天然气水合物相平衡的影响, 并在 van der Waals-Platteeuw 模型的基础上进行了计算. 结果表明: 一定功率的微波可降低水合物形成的过冷度和诱导时间, 20 W 微波状况下, 过冷度减小约 3, 诱导时间由 4.5 h 缩短到 1.3 h; 发现微波可使水合物快速分解, 随着水合物的分解, 产生的分解水加速了水合物的分解, 分解水与微波具有协同作用; 相同压力下, 微波可提高水合物的相平衡温度. 天然气水合物分解过程中各组分介电性质的差异造成了反应体系在分解过程中存在显著的温度差异, 微波加热分解水合物存在多种因素的共同作用.

关键词

天然气水合物
微波
形成/分解

天然气水合物(natural gas hydrate, gas hydrate)是在低温高压条件下由水和天然气组成的类冰的、非化学计量的笼形结晶化合物, 主要存在于大陆坡海底和永久冻土带, 是一种新型替代能源资源.

天然气水合物开采的基本方法是首先将蕴藏于沉积物中的天然气水合物进行分解, 然后加以回收利用. 加热分解水合物被认为是一种比较可行的开采方法. 微波是频率为 300~300 000 MHz 的电磁波. 在工业中常用来做加热的微波频率为 2450 MHz 和 915 MHz. 微波已大量应用于各种化学工业中.

微波作为一种特殊形式的能量, 在油气开发中的应用性研究已引起人们的重视. 天然气水合物是一种极性分子, 它对微波有一定的吸收作用, 在微波的辐射下会产生热效应而分解. 天然气水合物气藏地层条件复杂, 不同的化学成分对微波的吸收能力相差很大, 因此, 在微波作用下不同物质组分温度升高相差极大, 产生很大的热应力, 可使地层岩石产生很多微裂缝. 天然气水合物气藏中这些次生微裂缝的产生使地层的渗透率提高, 将可以实现天然气水

合物气藏的高效开发.

目前国内外对微波作用下的天然气水合物分解过程研究较少, 仅有少量的公开文献. 美国密西西比州立大学的Rogers教授^[1]研究中发现微波到 190 W 的时候, 温度有一个向下的尖峰, 而这时的气体分解率最大, 在整个实验过程中逐渐提高功率. English等人^[2]用分子动力学模拟的方法研究了微波作用下甲烷水合物的结晶动力学, 理论计算表明, 在强度高于某一值时, 分子的活动加强, 水合物有分解发生. Fatykhov等人^[3]研究了微波作用下的丙烷水合物在管道中的分解实验, 微波加强了水合物在管道的分解. 我国也对微波和天然气水合物的相互作用进行了初步研究, 张军等人^[4]研究表明微波对天然气水合物的分解作用非常明显, 只要 50~80 W 的微波作用功率(水合物体积约为 10.6 cm³), 就会使水合物生成区域内的温度很快升高至分解温度以上, 从而使水合物能够在很短的时间内分解; 对于一定的微波作用功率, 微波作用区域内(水合物)的温度随微波作用时间呈近似线性升高; 提高微波作用功率, 单位时间内的

平均温升增大,水合物分解速度也增大.实验用的微波频率为 10 GHz,此波段不是工业加热中使用的波段.另外,该实验只是一个定性的实验.Li等人^[5]对微波作用下的天然气水合物分解过程进行了初步研究,结果表明,含气率越少,分解速度越快,微波功率与分解时间呈负指数关系.本文对工业微波频率 2450 MHz下天然气水合物的形成分解过程进行实验研究,并进行理论分析.

1 实验

1.1 实验装置及实验材料

整个实验装置由反应釜、微波系统、气路及水浴等四部分组成(图1).反应釜半径 4 cm、容积部分高 14.93 cm、体积 750 mL,外围有隔热层保护.四个 PT-100 铠装温度传感器探头分别位于离反应釜底部约 A: 0.5 cm, B: 2.3 cm, C: 4.1 cm 及 D: 8.1 cm 处.压力测量使用中国航天部 702 研究所产 6301 式压电压力传感器,量程 10 MPa.经真空中微波辐射测试,温度及压力传感器均电磁屏蔽完好.本次实验的温度的不确定度为 ± 0.1 , 压力为 $\pm 0.5\%$.

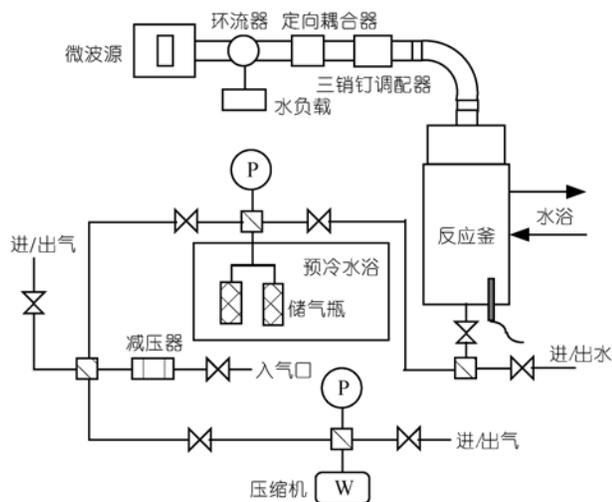


图1 实验系统装置图

微波源产生的微波频率 2450 MHz, 功率 0~700 W 线性可调, 通过 BJ-22 波导与终端反应釜连接. 通过定向耦合器及两个 GZ3-0.3 W 热敏功率传感器可实时测量微波入射及反射功率. 实验前调整三销钉配置器使反应釜终端负载与微波系统尽可能匹配, 实验中不再调配.

实验所用合成天然气(甲烷 92.03 mol%、乙烷

4.96 mol%、丙烷 3.01 mol%)由佛山科的气体厂提供, 蒸馏水采用二次蒸馏, 由实验室自制.

1.2 实验过程

将反应釜和管路抽真空, 通过虹吸从底部入水口吸入配制好的 SDS 水溶液, 向反应釜和管路充入约 1 MPa 实验用气, 再次抽真空. 充入约 5 MPa 实验用气, 关闭釜与管路连接的阀门. 开启冷却水浴, 降温至约 2 °C. 在开启或关闭微波情况下静态定容生成水合物. 重复生成/分解水合物两次. 静置两天, 待水合物完全生成, 含气率高于 160 V/V, 进行定容分解实验.

由于本实验为静态生成水合物, 为提高反应速度, 采用 200 ppm 的 SDS 水溶液. 微波生成/分解实验取用 60 mL 水溶液, 此时温度探头 A 位于溶液内部, 温度探头 B, C, D 位于气体区域. 微波分解水合物前关闭循环水浴.

2 结果与讨论

2.1 形成过程

图2为未开启微波时, 水浴降温生成水合物过程, 图3为功率为 20 W 的微波对水合物生成过程的影响. 从图2和图3可知, 开启微波状况下, 生成水合物具有较小的过冷度和更短的诱导期. 过冷度减小约 3 °C, 诱导时间由 4.5 h 缩短到 1.3 h.

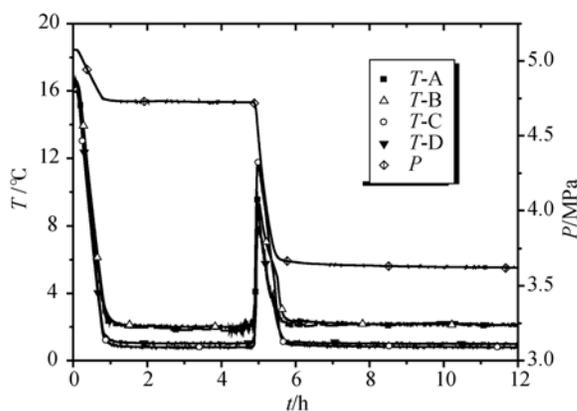


图2 未开启微波时水合物生成 P-T 图

由于存在微波加热, 反应釜被水浴冷却的稳定温度要高一些. 开始生成水合物时, 温度上升要先于压力降低. 因为实验所用 SDS 水溶液和混合气体体系, 之前曾反复生成/分解水合物, 水溶液中溶解的气体先生成水合物, 所以体系压力没有马上降低. 微波开

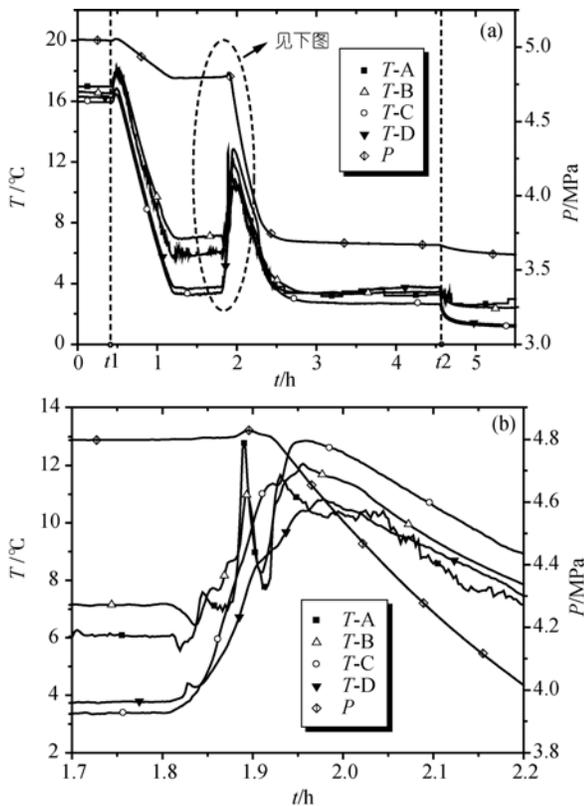


图3 开启微波时水合物生成 P-T 图

启状态下, 水合物开始生成初期, 压力存在短暂的上升, 因为溶液中溶解的气体生成水合物, 放出潜热, 加热了体系, 压力随温度上升而上升. 图 3(b)显示水合物开始生成期间, 存在不稳定现象, 溶液体系温度出现升温后又降温现象. 说明微波干扰下, 初期生成的水合物并不稳定, 主要原因是水合物生成前的稳定温度较高(过冷度小), 初期迅速生成的水合物产生的热量无法有效转移, 导致溶液温度过高, 产生不稳定. 当压力明显降低, 大量气体开始参与水合物反应时, 体系温度又恢复升高, 直至水浴能够有效的带走反应热.

2.2 分解过程

图 4 为关闭循环水浴后, 室温加热分解水合物分解过程, 环境温度约 23 .

图 5 是水浴加热分解水合物过程, 调整水浴温度至 18 , 水浴约在 20 min 后达到 18 , 并保持稳定.

由图 4 可知, 由于反应釜壁有绝热材料保护, 所以整个加热分解过程很慢, 分解速度比较均匀. 由图 5, 水浴加热分解在初期具有较快的分解速度, 后期分解速度很慢.

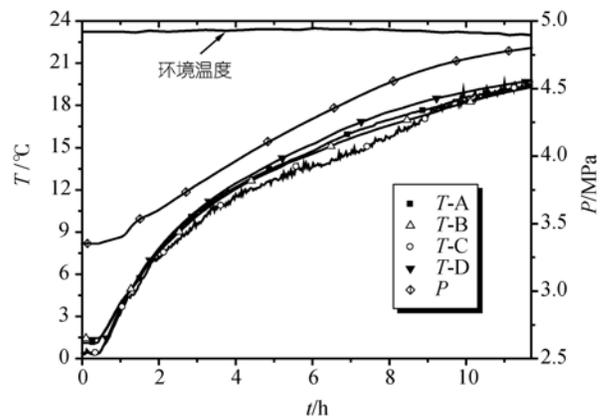


图4 室温加热分解水合物

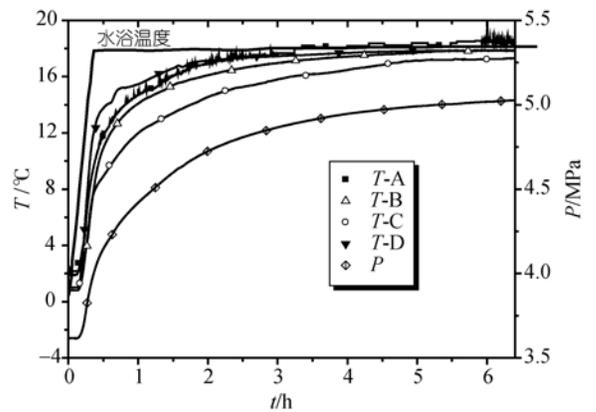


图5 水浴加热分解水合物

图 6 为微波作用下水合物分解过程, 其中(a)微波入射功率为 20 W, (b)微波入射功率为 40 W, (c)微波入射功率为 100 W; 在开启微波同时, 关闭水浴.

从图 6 可以看出, 微波加热分解具有最快整体分解速度, 完全分解用时约 1.8, 1.3 与 1.0 h, 微波功率越大, 分解速度越快, 但和平均吸收功率并不成线性关系. 微波加热初期, 温度上升较慢, 水合物分解也比较缓慢, 说明在自由水很少时, 水合物对微波的吸收能力较弱. 从初期的温度变化来看, 水合物内部温度和外界高压气体温度变化相似, 说明水合物相比高压混合气, 不具有吸收微波的优势.

同时, 随着水合物的小部分分解, 温度上升加快, 说明自由水的产生有利于微波的吸收, 自由水优先高效吸收微波, 温度急剧上升, 巨大的温差驱动力加快了水合物的分解, 从 P-T 变化关系可以看到, 是微波先加热了水, 水再加热水合物使其分解, 由于是体加热, 所以分解效率非常高. 水合物的分解会瞬间吸收大量的分解潜热, 这些热量来自“高温”的自由水

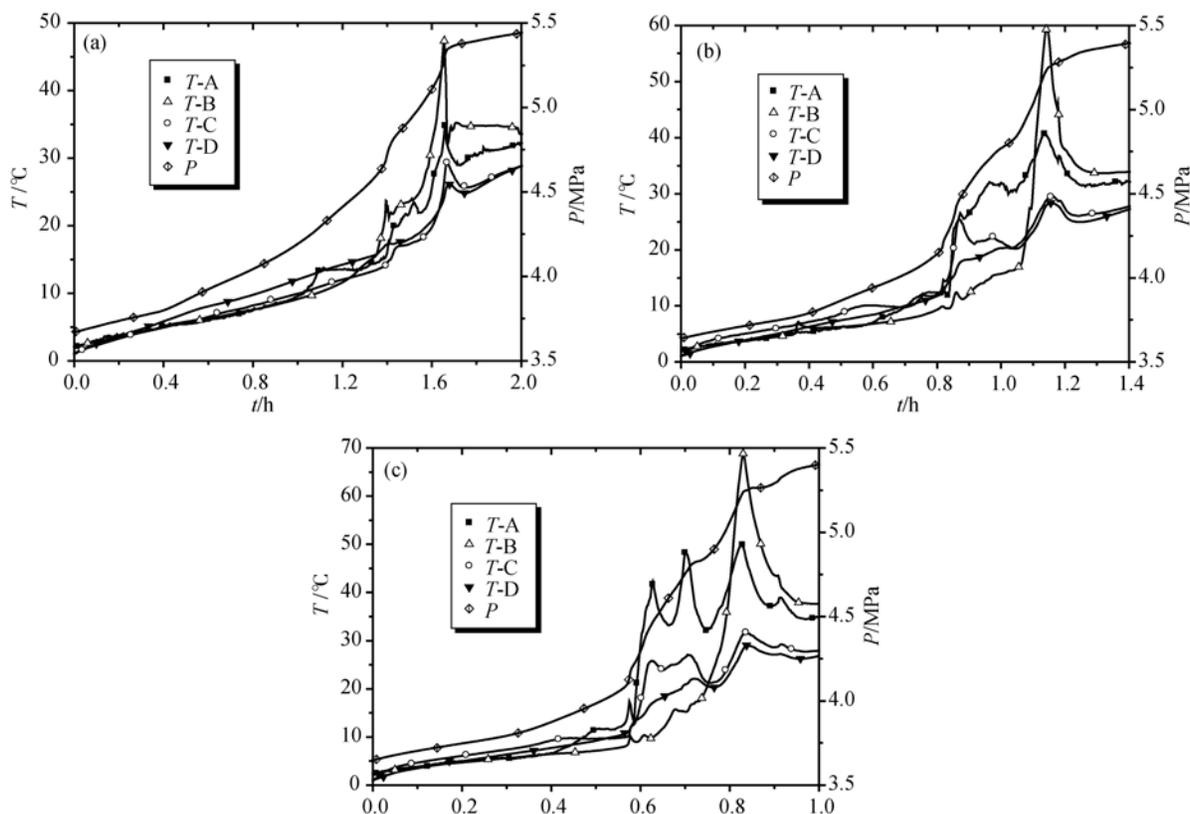


图6 微波作用下水合物分解过程
(a) 20 W; (b) 40 W; (c) 100 W

和外界气体, 必然导致温度又急剧下降, 这样的过程可能反复好几次. 因此, 水合物分解过程中产生的分解水加速了水合物的分解, 分解水与微波具有协同作用. 在本实验条件下, 微波加热分解水合物, 会产生较高温, 并不是一边分解一边吸收微波, 而是优先加热分解水, 使其产生温差驱动力. 高功率下甚至可能发生分解水的汽化. 汽化会吸收热量, 不利于水合物分解, 且汽化会使天然气的湿度增大, 如要避免分解水的汽化, 可以采取降低微波功率或分段启动微波的办法.

2.3 微波加热机理探讨

介质的介电特性一般用复介电常数表示, 实部称为介质的介电常数, 表示介质被极化的能力, 它反映了物质阻止微波穿透的能力; 虚部称为介质的介电损耗, 表示物质将电磁能转换为热能的效率, 介电损耗包括电子、原子、偶极子、界面等极化损耗, 以及电导损耗. 介质的复介电常数是受频率和温度影响的.

2450 MHz频率下, 水的介电常数和介电损耗大,

微波穿透深度小, 0.5 时约 0.6 cm, 45 时约 2.0 cm^[6], 损耗主要为偶极子极化. 而水合物分子的弛豫时间为微秒量级^[7], 介电常数接近其光频介电常数, 穿透深度大, 微波可以直接作用到水合物底部, 损耗应主要为位移极化(即电子、原子极化).

反应体系中存在大量水-水合物固液界面. 分解释放的天然气和原有的SDS对水溶液有强烈的起泡作用(分解初期的SDS溶液浓度还比较高), 使得水-水合物体系内, 特别是与天然气接触区域存在大量泡沫, 高压环境下泡沫颗粒小而稳定^[8], 这使得反应体系中还存在大量的气-液界面. 因此, 可能存在界面极化损耗和电导损耗.

2450 MHz下, 水的介电损耗远大于水合物和天然气, 水对微波的强烈吸收, 表现在分解体系中的底部和水/水合物-天然气界面处温度的急剧变化: 分解初期, 少量分解水因重力沉积在底部, 而水合物的微波穿透深度大, 因此底部传感器 A 处温度变化剧烈. 传感器 B 处产生高温的主要原因是固/液-气界面大量的泡沫覆盖此区域, 位于微波加热表层, 优先吸收微

波,且热不易扩散.实验发现泡沫的存在使反应釜终端匹配变差,微波吸收功率低,其对微波分解水合物是促进还是抑制作用,还待研究.

虽然微波加热是一种体加热方式,但水合物分解过程中各组分介电特性存在很大差异,对微波具有选择性吸收,存在穿透性加热,同时终端反应釜中不可避免的场强分布不均匀,导致各组分、各区域的温度变化差异明显,特别表现在分解初期各组分混杂的时候.

总之,微波作用下分解水的产生有利于水合物的分解,各组分介电性质的差异造成了反应体系在分解过程中存在显著的温度差异,微波加热分解水合物存在多种机理的共同作用.

3 微波对水合物相平衡的影响

微波是一种电磁波,下面将分析将微波看作均匀静电场对水合物相平衡的影响.

设被水合物系统吸收的微波功率为 P ,水合物系统体积 V ,假设微波加热均匀,忽略气体吸收的微波功率,则

$$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_{eff}'' E^2 V, \quad (1)$$

可估算实际电场强度 E , ε_{eff}'' 为有效损耗因子.

由电磁场热力学,电场对单位体积电介质做的电极化功为

$$w = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon - 1}{2} E^2, \quad (2)$$

其中, ε_0 为真空介电常数, ε 为电介质相对介电常数, E 为电介质中实际场强.

不考虑极化过程中的温度变化,根据吉布斯自由能的定义得知,在等温等压条件下,当体系发生变化时,体系吉布斯自由能的减少等于对外所做的最大非膨胀功,此处的非膨胀功只有电极化功,所以

$$(\Delta G)_{T,P} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon - 1}{2} E^2. \quad (3)$$

由热力学关系可知,此即化学势 μ 的变化量,即

$$(\Delta \mu)_{T,P} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon - 1}{2} E^2. \quad (4)$$

由此还可以得到静电场作用下电介质的熵变:

$$\Delta S_m = - \left[\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial T} \right]_P = \frac{\varepsilon_0 E^2}{2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P. \quad (5)$$

水的介电常数随温度升高而减小,所以水被极化是熵减的.

假设:

() 静电场 E 对水合物和水合物空笼水分子的影响是一样的,化学势改变量为 $\Delta \mu_E^{H,\beta}$;

() 自由水在电场 E 作用下化学势改变量为 $\Delta \mu_E^\alpha$;

() 电场对气体状态方程没有影响,对气体溶解度没有影响.由于气体的相对介电常数很接近 1,忽略电场 E 对气体化学势的影响,即不考虑电场 E 对气体速度的影响;

() 忽略电场给系统带来的其他可能影响.

水合物相参考 van der Waals-Platteeuw 模型^[9],可得

$$\Delta \mu_{w,E}^{\beta-H} = \Delta \mu_w^{\beta-H} = -RT \sum_{i=1}^2 v_i \ln \left(1 - \sum_{j=1}^{NC} \theta_{ij} \right). \quad (6)$$

富水相可由下式计算^[10]:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_{w,E}^{\beta-\alpha} &= \mu_w^\beta + \Delta \mu_E^\beta - (\mu_w^\alpha + \Delta \mu_E^\alpha) \\ &= \Delta \mu_w^{\beta-\alpha} + (\Delta \mu_E^\beta - \Delta \mu_E^\alpha), \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $\Delta \mu_w^{\beta-\alpha}$ 可由下式求得:

$$\frac{\Delta \mu_w^{\beta-\alpha}}{RT} = \frac{\Delta \mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_{T_0}^P \frac{\Delta V_w}{RT} dp - \ln(\gamma_w X_w), \quad (8)$$

$$\Delta \mu_E^\beta - \Delta \mu_E^\alpha = \varepsilon_0 \frac{E_H^2 V_{m,H} (\varepsilon_H - 1) - E_\alpha^2 V_{m,\alpha} (\varepsilon_\alpha - 1)}{2}, \quad (9)$$

如果 $E_\alpha = E_H = E$, 则

$$\Delta \mu_E^\beta - \Delta \mu_E^\alpha = \varepsilon_0 \frac{E^2 [V_{m,H} (\varepsilon_H - 1) - V_{m,\alpha} (\varepsilon_\alpha - 1)]}{2}, \quad (10)$$

其中 $V_{m,\alpha}$ 和 $V_{m,H}$ 分别为水和含水合物的摩尔体积, ε 为介电常数.

对水合物相平衡产生影响的电场数量级为 1 MV/cm, 超过 5 MV/cm 的场强对水合物相平衡的影

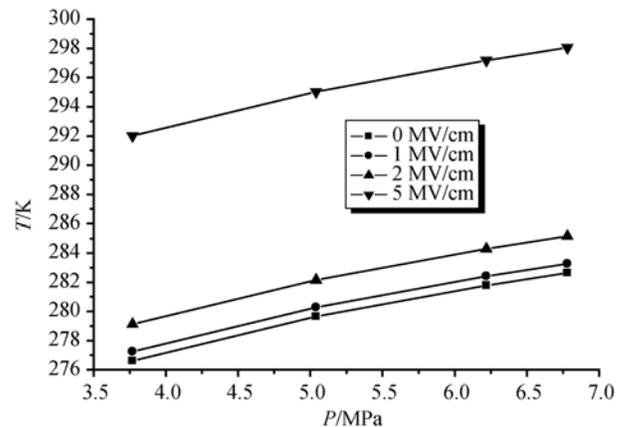


图 7 微波对水合物相平衡温度的影响

响就非常大了,但电场强度存在一个最大值,这个极限值是反应体系中某一介质被击穿时所对应的电场强度. 均匀静电场的存在使得水合物相平衡温度升高,这是因为在同样的电场强度下,自由水的介电常数大于水合物/空笼的介电常数,使得自由水化学势增大的更多,由固液相平衡理论可知液态吉布斯自由能的增大将使相平衡温度右移. 也就是说,同样的过冷度下,电场作用时自由能差值更大,水合物更容易生成.

讨论同样适用于磁场作用,如果自由水的磁化率大于水合物的磁化率,则可预测一定磁场强度作用下水合物相平衡温度升高.

需要指出的是,这里的电场 E 为外场对电介质作用后的实际电场强度. 由于水和水合物及反应气体的介电常数是不同的,反应体系中存在大量固液气界面,因此局部场强存在差异,如果作用于水和水合物的场强 E 各不相同,则相平衡温度是有可能降低

的. 这需要对水合物/自由水系统中电场分布做详细的分析.

4 结论

(1) 天然气水合物可以在微波作用下快速分解,功率越大,分解速率越快,但存在体系升温造成的热效率问题.

(2) 微波分解水合物过程中存在明显的温度振荡,局部快速升温产生的温差有利于水合物的分解,但可能产生系统安全问题及水的汽化问题.

(3) 微波作用下分解水的产生促进了水合物的分解,但并不能促进吸收功率的增大.

(4) 实验结果表明,天然气水合物分解过程中各组分介电性质的差异造成了反应体系在分解过程中存在显著的温度差异,微波加热分解水合物存在多种机理的共同作用.

(5) 相同压力下,微波可提高水合物的相平衡温度.

参考文献

- 1 Rogers R E. Decomposition with microwaves. Natural Gas Hydrates Storage Project Final Report, 1999
- 2 English N J, MacElroy J M D. Theoretical studies of the kinetics of methane hydrate crystallization in external electromagnetic fields. *J Chem Phys*, 2004, 120(21): 10247—10255[doi]
- 3 Fatykhov M A, Bagautdinov N Y. Experimental investigations of decomposition of gas hydrate in a pipe under the impact of a microwave electromagnetic field. *High Temp*, 2005, 43(4): 614—619[doi]
- 4 张军, 魏爱军, 金友煌, 等. 微波对天然气水合物的分解作用的实验研究. *天然气工业*, 2001, 21(6): 100—101
- 5 Li D L, Liang D Q, Fan S S, et al. *In situ* hydrate dissociation using microwave heating: Preliminary study. *Energ Convers Manage*, 2008, 49(8): 2207—2213[doi]
- 6 刘岐山. 微波能应用. 北京: 电子工业出版社, 1990
- 7 Jakobsen T, Folger K. Dielectric measurements of gas hydrate formation in water-in-oil emulsions using open-ended coaxial probes. *Meas Sci Technol*, 1997, 8: 1006—1015[doi]
- 8 胡世强, 刘建仪, 王新裕, 等. 高温高压下泡沫稳定性和PV性能的研究. *天然气工业*, 2007, 27(6): 106—108
- 9 van der Waals J H, Platteeuw J C. Clathrate solutions. *Adv Chem Phys*, 1959, 2: 1—57
- 10 Holder G D, Hand J H. Multiple-phase equilibria in hydrates from methane, ethane, propane and water mixture. *AIChE J*, 1982, 28(3): 440—447[doi]