

文章编号:0253 – 4339(2016) 02 – 0078 – 09
doi:10. 3969/j. issn. 0253 – 4339. 2016. 02. 078

气体水合物分解与生成技术应用研究进展

杨 梦 杨 亮 刘道平 谢育博

(上海理工大学能源与动力工程学院新能源科学与工程研究所 上海理工大学流动控制与仿真重点实验室 上海 200093)

摘 要 水合物技术应用可归纳为分解应用和生成应用,本文就这两大应用方向对水合物进行了分类综述。从水合物分解角度,阐述了天然气水合物资源勘探开发、管道水合物解堵、水合物抑制防控等技术应用的研究进展;从水合物分解的逆过程(生成)角度,阐述了水合物储气、二氧化碳捕获与封存、海水淡化、溶液提浓、污水处理、混合气体分离、蓄冷等应用技术。同时论文结合气体水合物发展历程,概括了气体水合物技术在诸多领域的应用,指出了水合物技术发展取得的诸多成果,也提出了新形势下水合物发展所面临的问题,希望能为今后水合物技术的发展带来一定指导。

关键词 水合物;分解;生成;综述

中图分类号:TQ026; TE645 **文献标识码**:A

Application Research of Gas Hydrates Dissociation and Formation Technology

Yang Meng Yang Liang Liu Daoping Xie Yubo

(Institute of New Energy Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Key Laboratory of Flow Control and Simulation, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China)

Abstract The application of hydrate technology can be divided into hydrate dissociation and hydrate formation. Both area of gas hydrates technology have been reviewed in this paper. Regarding the trend of dissociation, the progress of gas hydrates exploitation, hydrate plug removal in pipe, hydrate inhibition and hydrate anti-agglomeration are introduced. Regarding the reverse of dissociation, i. e. , formation, gas storage, carbon capture and sequestration, seawater desalination, solution concentration, sewage treatment, mixed gas separation and cool storage in the form of hydrate are also summarized. According to the development of the gas hydrate, great achievements and some challenges are pointed, which is expected to provide useful guide on the future development of gas hydrate technology.

Keywords gas hydrates; dissociation; formation; review

目前,天然气水合物(NGH)开发与应用的研 究在世界范围内越来越受到重视,被认为是 21 世纪重要的补充替代能源。近年来在海洋和冻土带发现巨大的天然气水合物资源,天然气资源量约为 $(1.8 \sim 2.1) \times 10^{16} \text{ m}^3$ ^[1]。有机碳储量相当于全球已探明矿物燃料(煤、石油、天然气)的两倍。与煤和石油相比,天然气是一种清洁高效的化石燃料,有利于环境保护和人类社会的长远发展,天然气水合物不仅可以作为一种新型能源被开发供人类所利用,其开采分解的逆过程——水合技术,在油气储运、环境保护、水资源处理、生化分离、生物工程和生物技术等领域也有着越来越广泛的应用,水合物技术对人们的生活也越来越重要。随着人类社会的高速发展,追求更高质量的生活已成为人类的共识,如何更好的发展这项技术也成为一项国际性的重大课题。

1 气体水合物

气体水合物是水与甲烷、乙烷等小分子气体形成的非化学计量性笼状晶体物质,又称笼型水合物。目前已发现的水合物晶体结构有 3 种,习惯上称为 I 型、II 型、H 型。形成水合物的水分子称为主体,形成水合物的其他组分称为客体。主体水分子通过氢键相连形成一些多面体笼孔,尺寸合适的客体分子填充在这些笼子内,使其具有热力学稳定性^[1]。

水合物技术的发展大致可划分为以下几个阶段: Sloan Jr E D 等^[2]指出 1810 年 Davy 发现氯气水合物,提出水合物的概念;1934 年,人们在油气输送管道中发现天然气水合物堵塞管道,从此对输气管道解堵的研究越来越多,阻化剂的开发也得到发展;1965 年,前苏联在陆地发现冻土天然气水合物,人们开始把水合物作为一种新能源进行全面研究和实践开

发^[3];1993 年,第一届国际水合物大会的召开揭开了水合物发展的新篇章,20 多年来水合物研究得到全面发展,研究格局基本形成。时至今日,水合物已有 200 多年的历史,已成为解决能源问题的关键因素,对人类的发展起着越来越重要的作用,其发展也越来越受到人们的重视。

本文将水合物技术应用发展分为两大方向——分解与生成。从水合物分解的角度,综述了天然气

水合物资源勘探开采、管道水合物解堵与防控、水合物抑制剂和防聚剂的开发等;另一方面,从水合物分解的逆过程即水合过程出发,研究了一系列造福人类的水合物应用技术,主要包括水合物储运能源气、CO₂ 的捕获与封存、海水淡化、溶液提浓、污水处理、分离混合气和水合物蓄冷等应用技术。图 1 将水合物分解与生成技术的研究领域进行了分类归纳。

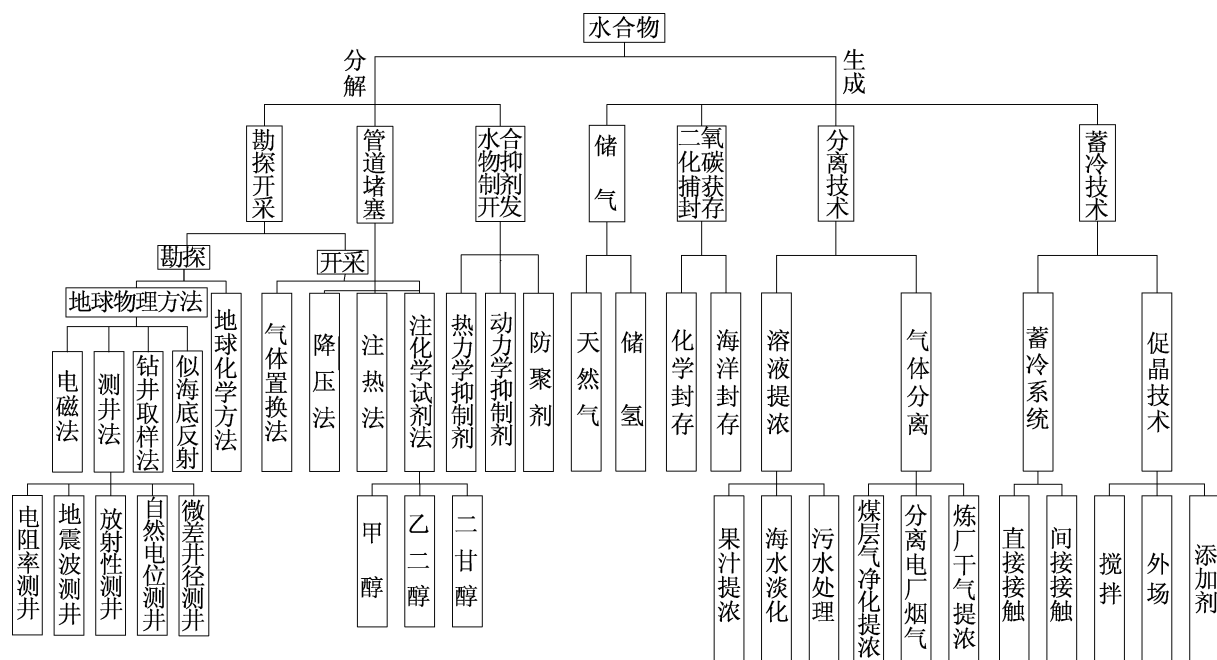


图 1 水合物分解与生成技术发展概况
Fig. 1 Technology overview of hydrate dissociation and generation

2 水合物技术发展方向

2.1 气体水合物分解技术

2.1.1 水合物的勘探开采

1) 水合物勘探

天然气水合物是近年来发现的新型洁净优质能源,大多分布在海洋和冻土地带,资源量很大,据估计全球天然气水合物中碳的含量等于石油、煤等化石能源中碳含量的两倍,因而成为 21 世纪人类最重要的接替能源。天然气水合物勘探技术是开发天然气水合物的前提,如何准确确定天然气水合物的分布与蕴藏量对天然气水合物的开发利用起着决定作用。从 1965 年 Makogon Y F 等^[4]苏联研究人员在西伯利亚永久冻土层中发现天然气水合物开始,水合物勘探技术得到很好的发展,引起越来越多的科学家关注。我国于 2007 年在南海北部海域钻获天然气水合物实物样品,之后 2008 年 11 月在青藏高原祁连山脉木里地区永久冻土带钻获了水合物实物样品^[5],实现我国

冻土区发现天然气水合物的零突破;2013 年 12 月 7 日国家国土资源部在北京举行《2013 年海域天然气水合物勘探成果》,会上发布我国首次在珠江口盆地东部海域钻获高纯度新类型天然气水合物,此次发现的天然气水合物样品具有埋藏浅、厚度大、类型多、纯度高四个主要特点^[6]。目前勘探技术比较成熟的 3 大典型区有美国阿拉斯加北坡项目、加拿大麦肯齐三角洲 Mallik 计划和俄罗斯西伯利亚麦索雅哈气田,对我国水合物勘探技术的发展有很好的启发作用^[7]。

一般将水合物勘探技术分为两类:一是地球物理方法。地震反射法中的似海底反射层(BSR)技术属于地球物理方法,BSR 技术是通过异常地震反射层证明海底存在天然气水合物,目前在秘鲁海槽、中美洲海槽、北加利福尼亚和俄勒冈滨外、南海海槽及南极大陆和贝加尔湖都发现了 BSR 的存在。同时通过深海钻探已证明这些具有 BSR 的地层确实存在天然气水合物^[8-9],但 BSR 技术是天然气水合物存在的充分条件,而不是必要条件,许多没有 BSR 的地区依然

发现了天然气水合物,不过地震勘探仍是目前进行天然气水合物勘探最常用、也是最重要的方法^[10]。测井法也是一种重要的地球物理方法,原理是观察测井曲线上的明显变化来判断水合物的存在。自然界中的天然气水合物将沉积物粘结在一起使沉积物更加致密,存在于岩石的粒间孔隙或岩石裂缝中,导致测井曲线发生明显的反应。测井法主要包括:电阻率测井、自然电位测井、微差井径测井、地震波测井、放射性测井、电缆测井等。测井法是除地震和钻探取心外最有效的原位识别和评价方法^[11]。我国祁连山冻土区天然气水合物科学钻探工程就采用了电缆测井技术识别水合物储层^[12]。此外电磁法、钻孔取样法等方法也属于地球物理方法。

二是地球化学方法。原理是天然气水合物随温度压力的变化而分解,导致海底浅部沉积物中形成天然气,地球化学发生异常。从这些异常中可以分析天然气水合物存在的位置,而且利用烃类组分比值及同位素成分等数据判断天然气的成因^[13]。地球化学提供了多种有效的天然气水合物识别方法,可以与地球物理方法互为补充。

2) 水合物开采

天然气水合物的利用关键在于开采技术的进步。目前水合物开采方法主要有降压法、注热法、注化学剂法、气体置换法等。

降压法成本较低,无需消耗大量能源,比较适合含水合物盖层以下圈闭有大量气体的矿床,此方法最初在加拿大 Mallik 地区开展实验^[14],并证实其可行性,但此法受水合物藏初始条件的限制。

注热法是通过注入热量提高温度,从而有效促进水合物分解,但注热法热损失大,实际水合物藏注热开采方法是否可行,关键取决于注热开采的能量效率,而能量效率与注热温度有关。1982 年,Holder G D 等^[15]进行了水合物注热蒸气开采实验,提出了水合物分解热平衡式。我国对水合物的研究起步较晚,2006 年,唐良广等^[16]进行了天然气水合物的注热盐水开采实验,给出注热水开采中各参数的变化;2010 年,李淑霞等^[17]通过正交设计注热实验,研究了注热盐分解时,注热参数对水合物能量效率的影响。

注化学试剂法是使水合物热力学相平衡发生改变从而引起水合物分解,该方法曾在俄罗斯的梅索雅哈气田使用过,结果气体的平均产量增加了 4 倍,美国阿拉斯加永久冻土层也做过实验,获得显著成效^[18]。但因其成本高,所以不适合长期或大规模使用。

气体置换法是通过注入气体(一般是 CO_2 或

CO_2 与 N_2 混合气体)置换天然气。由于一定温度下,天然气水合物形成所需要的压力比 CO_2 水合物高,因此某一压力区间内,天然气水合物会分解,而 CO_2 水合物却可以形成,优点在于收集 CO_2 置换水合物,既可减少 CO_2 对环境造成的温室效应,又能够开采天然气水合物。美国康菲石油公司和挪威卑尔根大学组成的水合物研究组于 2002 年初开展了室内实验,利用磁共振成像(MRI)技术监测了 CO_2 对孔隙介质中甲烷水合物的置换过程,并证实了水合物结构中 CO_2 对甲烷置换的有效性^[14],但水合物储层的低渗透性是限制气体置换方法的主要因素。

此外,还有一些水合物开采的辅助技术,例如低温钻井液、保压取样器等。低温钻井液是获得天然气水合物真实样品的重要保证条件之一,且低温钻井液具有低冰点、良好的抵制能力与流动性^[5],保证了开采出的水合物稳定性,降低取样难度,是水合物开采的有利保障。虽然迄今为止全球范围内都还没有真正意义上实现大规模开采天然气水合物,但天然气水合物资源储量巨大,应用前景非常乐观,开采技术必然会日趋成熟。

2.1.2 管道水合物解堵

水合物聚集堵塞油气管道的频频发生,会造成大量能源浪费,也是一种安全隐患,这一问题给油气输送行业带来巨大的经济损失。形成水合物的原因是管道中含水,当输送过程中出现压力波动、温度变化等情况时就有可能形成水合物。为了解决油气管道水合物堵塞的问题,从 1934 年发现至今人们从未停止过研究。管道内气体水合物的解堵方法与水合物开采方法类似,也主要包括加热法、降压法、注化学试剂法。

加热法利用热源(如热水、热蒸气)加热天然气管道,将其流动温度加热上升至水合物形成的平衡温度之上,使已形成的水合物受热分解。该方法适合解堵井口附近发生的水合物堵塞问题,且需要有加热设备。虽然方法简单,但是目的性太差,因很难确定水合物堵塞的位置,当找到水合物堵塞位置开始加热时,需从水合物堵塞物两端向中间逐渐加热,以免水合物的分解致使压力急剧升高,造成管线破裂。

降压法成本最低,是一种很有潜力的解堵方法,目前大部分研究集中在实验室内研究水合物降压分解实验,建立水合物降压分解的数值模型,对实验结果进行拟合。2013 年, Wang Y 等^[19]实验研究了降压、注热和降压注热相结合的分解方法,认为降压注热相结合是分解水合物的最佳方法,但在实际应用中管线内压力一般不可随意改变,这限制了降压方法的

使用^[20],降压法解堵使用时最好在水合物堵塞段两侧同时进行,以维持两侧的压力平衡。此外降压法分解水合物时,由于水合物分解吸收大量的热量,造成管线温度降低,带来管线内水结冰的问题,此时需要加热融冰^[21]。

常用的化学试剂有甲醇、乙二醇、二甘醇等,甲醇能与水和多种有机溶液互溶,且造价低廉^[22],是注化学试剂法很好的选择。1993 年,锦州凝析气田管道第一次发生水合物堵塞管道问题,因我国在解决管道解堵问题上缺乏经验,当时主要参考国外一些经验,主要的方法是注入甲醇分解水合物^[23],但是甲醇为剧毒物质,现已不常使用;海上水合物操控中乙二醇使用比较广泛。注化学试剂法费用较高,且在使用过程中会造成环境污染,使用受到限制。

2.1.3 管道水合物防控

水合物堵塞油气管道问题除上述解堵方法外,还可以从防控管道水合物方向入手,即在水合物形成之前采取有效措施减缓甚至防止水合物形成。管道水合物防控方法主要包括添加水合物抑制剂和防聚剂。

1) 水合物抑制及抑制剂开发

一般将水合物抑制剂分为热力学水合物抑制剂和动力学水合物抑制剂两类。热力学抑制剂作用机理在于降低水的活度系数,改变水分子和气体分子之间的热力学平衡条件,从而避免水合物的形成^[24],即提高水合物形成的条件,使水合物形成条件更为苛刻。热力学抑制剂主要是醇类和盐类,如甲醇、乙二醇、二甘醇、氯化钠、氯化钙、氯化镁、氯化锂等^[25]。热力学抑制剂应用广泛,但也有局限性,例如甲醇有剧毒,挥发性强,且不易回收;乙二醇、二甘醇有较好的吸水性能,但不能溶解已形成的水合物,回收工艺投资较高。

动力学抑制方法是最近十多年开发出来的一种新方法,一般认为动力学抑制剂是一些水溶性的高分子聚合物,它不改变体系水合物的热力学平衡条件,而是在水合物成核和生长初期,吸附于水合物颗粒表面,环状结构通过氢键与水合物晶体结合,防止或延缓水合物晶粒的进一步生长,保证在输送过程中不发生堵塞^[23]。动力学抑制剂研究从 20 世纪 90 年代起步,到如今可大致分成三个阶段:第一阶段(1991 ~ 1995),筛选有抑制效果的化学添加剂,其中以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)最具代表性,称为第一代动力学抑制剂;第二阶段(1995 ~ 1999),以 PVP 分子结构为基础开发效果更好的动力学抑制剂;第三阶段(1999 年至今)借助计算机分子模拟与分子设计技术开发新一代更强抑制效果的抑制剂^[1]。动力学抑制方法抑

制剂用量少、经济性好,故受到很大关注,呈现取代热力学抑制剂的趋势,但动力学抑制方法技术还不成熟,还需要进一步的研究完善才可大规模投入工业使用。

2) 水合物防聚及防聚剂开发

防聚剂是一些聚合物和表面活性剂,在水和油同时存在时才可使用,防聚剂允许水合物形成,但可以防止水合物聚积成团,使水合物成为可运动的非黏性浆液。换言之,防聚剂主要作用是将生成的水合物乳化,使其不能聚集,因此防聚剂效果的好坏,关键在于防聚剂形成的乳状液是否稳定。通过实验研究发现,复合型防聚剂的效果比单组份表面活性剂的防聚效果好^[26]。目前,已有相关国际石油公司将防聚剂成功应用于部分油气田,而国内关于防聚剂的研究只停留在实验室内,尚没有应用防聚剂的实例。

2.2 水合物生成技术

2.2.1 水合物法储运能源气

1) 储运天然气

我国天然气资源丰富,主要分布在西部和中部地区,且有大量分散小气田,液化天然气输送、管路输送都不经济。天然气水合物(NGH)储运技术是近十年来发展的新技术,鉴于天然气水合物成本低、灵活方便等各种优势,水合物输送天然气将会是天然气输送的趋势。其基本原理:利用天然气水合物的巨大的储气能力(1 m^3 水合物可储存常压下大约 $160 \sim 180 \text{ m}^3$ 的天然气^[1]),利用一定工艺将天然气制备成固态水合物,然后输送固态水合物到储气站,再将其汽化成天然气供用户使用,相比气态、液态天然气输送,水合物输送天然气具有储存空间小,不易爆炸,成本低等诸多优势,制备天然气水合物也就是水合物的合成过程,合成条件不苛刻,容易实现,可在 $2 \sim 6 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0 \sim 20 \text{ MPa}$ 条件下制备,相比 LNG 储运超低温、临界压力高,NGH 的制备相对简单,成本低。

我国于 1995 年、1997 年先后在中国大洋协会的原地质矿产部的支持下,实施了“西太平洋天然气水合物找矿前景与研究方法的调研”、“中国海域天然气水合物勘测研究调研”两项软科学研究课题;1998 年启动了“天然气水合物探测技术”课题;1999 年 10 月起,广州海洋地质调查局率先在南海北部陆坡区展开了水合物的实际调查^[27]。2007 年 5 月 1 日,我国首次在南海北部神狐海域成功钻获天然气水合物实物样品,证实该区域蕴藏了丰富的天然气水合物资源,标志着我国在该领域的调查研究水平步入世界先进行列;2014 年第八届国际天然气水合物大会在北京召开^[3],这是首次在发展中国家举办国际性最高

规格的天然气水合物会议,充分展现了我国在水合物研究方面取得的重大成就,对推动中国乃至是亚洲和世界天然气水合物勘探开发都具有重要意义。

2) 水合物储氢

氢能来源丰富、可再生、热效率高和燃烧清洁,是一种高能量密度、清洁的绿色新能源,如何有效利用氢能引起了人们的广泛研究,而氢气的储运是氢能有效利用的关键问题。储氢材料包括金属氢化物储氢、碳纳米管、配位氢化物储氢、水合物储氢。用水合物的形式储存氢气是近年来发展起来的一种物理储氢方法,国内外发展历史到现在只有十多年的时间,水合物作为储氢材料的应用研究仍然处于起步阶段。由于氢气分子很小,最初人们认为氢气不能形成水合物,直到 1999 年, Dyadin Y A 等^[28]在实验中发现,在 200 MPa、273 K 的极限条件下,氢气分子簇可以储存在 II 型结构的水合物空穴中,首次证明了氢气水合物的存在,随后又有研究发现添加促进剂可使氢气水合物稳定状态的压力降低, Florusse L J 等^[29]报道了四氢呋喃(THF)在低压(5 MPa), 279.6 K 条件下能促进氢气水合物稳定。水合物储氢的优点在于较高的储氢效率,其原料(水或冰)也十分容易获得,放氢后的剩余产物只有水,对环境没有污染,而且水价格低廉;其次相比其他储氢方式,水合物储氢的形成和分解温度压力条件相对较低、速度快、能耗少。关于水合物储氢的经济性、安全性已有相关研究,结论为:水合物储氢比液化氢气和压缩氢气在基本建设费用上低,证明以水合物形式储存气体在经济上的可行性;由于水合物导热性差,其分解受热传导影响,所以释放气体缓慢,不易发生气体大量集中泄漏而导致的爆炸,只要做好保温工作水合物就可实现常温下长期贮存^[30]。虽然水合物储氢还未投入工业应用,但作为理想的储氢材料,水合物储氢已得到了广泛的认可。

2.2.2 水合物法捕获与封存 CO₂

全球变暖问题已成为国际关注的问题之一,温室效应主要是 CO₂ 等气体的大量排放,CO₂ 的捕获与封存问题是缓解温室效应的有效途径,近年来备受各国关注。碳捕获与封存(carbon capture and sequestration, CCS)技术是指将大型排放源产生的 CO₂ 捕获、压缩后,运输到指定地点长期或永久性封存,而不排放到大气中。该技术对缓解温室效应有很好的效果,备受各国关注。CCS 技术首先解决的问题是 CO₂ 的捕获,即将 CO₂ 在燃烧废气中分离并收集,目前 CO₂ 捕获方法主要包括燃烧前捕获技术、富氧燃烧捕获技术及燃烧后捕获技术。CO₂ 封存主要包括地质封存、

海洋封存、化学封存三种^[31]。水合物法封存 CO₂ 技术是将 CO₂ 气体以固体水合物的形式埋藏于地底或深海中,实现形式有两种:1)将 CO₂ 气体通入地底或深海,形成水合物实现封存;2)先形成 CO₂ 水合物浆,再将其注入地底待开采的油气层或深海。此外水合物法封存 CO₂ 还可应用于海底开采天然气,因 CO₂ 比天然气更易形成水合物,利用 CO₂ 的这一性质可以将海底天然气水合物中的天然气置换出来。总的来说碳捕捉和碳封存技术对于应对全球气候变化具有重要的意义。还有相关研究证明水合物法封存 CO₂ 可以提高油气采收^[32],但由于其高成本,高风险的特点,应用范围受到一定的限制,且 CO₂ 封存是一项国际性问题,需要更好的国际合作才能取得有效成果。所以加强国际合作,寻找低成本的碳捕捉和低风险碳封存是将来 CO₂ 捕捉和封存技术的主要目标。

2.2.3 水合物分离技术

水合物法分离技术是一种新兴的分离技术,其中包括果汁提浓、海水淡化、污水处理、混合气体分离等方面。基本原理是利用不同气体形成水合物的压力差别,控制压力使容易生成水合物的气体发生水合反应,即在低压情况下形成水合物,实现气体组分的分离或所需溶液的提浓。下面将对水合物分离技术的实际应用做简单介绍:

1) 果汁提浓

果汁提浓早在上世纪 60 年代就有研究,1966 年 Huang C P 等^[33]研究了利用生成 CH₃Br 和 CCl₃F 水合物实现苹果汁、橘子汁和西红柿汁的浓缩,可以去掉苹果、橘子和西红柿汁中 80% 的水,缺陷是影响色泽和口味。2009 年, Andersen T B 等^[34]应用 CO₂ 水合物浓缩蔗糖溶液,研究发现蔗糖的存在对 CO₂ 水合物的形成影响不大,由于设备体积大以及所需的压力高,故水合物法不适用于糖生产,但是该技术可能适用于热敏性高附加值的物料浓缩^[35],这在提高人们的生活水平上有很大的潜力。进入二十一世纪以后,关于果汁提浓的研究并没有取得像海水淡化研究那样丰硕的成果,但随着人类社会的发展,人们对生活质量要求越来越高,水合物法提浓技术将迎来新的机遇。

2) 海水淡化

水合物法淡化海水最早由 Parker A^[36]在 1942 年提出,利用水合物技术从海水中生产饮用水,到 1961 年 Koppens 公司的 Knox W G 等^[37]在该公司专利的基础上建立第一套商业化运行的水合物法海水淡化的工厂,过去的几十年里产生了许多水合物海水淡化

技术的专利与论文,水合物法海水淡化技术得到了充分发展。Javanmardi J 等^[38]对已提出的水合物海水淡化方案进行能耗和经济性分析,并指出如果找到合适的水合物促进剂,水合物法将更具有竞争优势。Sarshar M 等^[39]提出将 CO₂ 捕获与海水淡化相结合,使烟气中 CO₂ 在海水中生成水合物从而达到捕获 CO₂ 的目的,再将水合物分解获得脱盐水。该技术利用水合物的形成与分解实现 CO₂ 捕获与海水淡化双重目的^[35],在温室效应日益加剧以及淡水资源短缺的今天,该技术势必拥有更加广阔的发展前景。与传统的海水淡化技术相比,水合物法的优点是能耗低、设备简单、紧凑,目前研究的重点是寻找高效的水合物、促进剂和提高系统稳定性。鉴于水合物法海水淡化技术的种种优点,水合物法淡化海水技术一定会受到更多人的关注,相信在不久的将来水合物法海水淡化会得到广泛应用。

3) 污水处理

1991 年,Gaarder C^[40]分别利用 CO₂、C₃H₈ 以及摩尔分数为 30% ~ 70% 的 C₃H₈-CO₂ 混合气生成水合物浓缩造纸废水。实验结果发现,水合物能在水的冰点以上生成,且废水中的杂质不会影响水合物形成的温度、压力。之后 Ngan Y T 等^[41]进行生成丙烷水合物浓缩造纸废水和回收水再利用的实验研究。虽然水合物污水处理技术已取得了可喜成果,但是还未广泛应用于实际生产,还需更进一步的完善^[35]。

4) 混合气体分离

不同的气体组分生成水合物的压力相差很大,因此可通过气体水合物的这一特性进行混合气体的分

离。美国哥伦比亚大学 Happel J 等^[42]在 1993 年的第一届国际天然气水合物会议上,提出了一种新型分离气体的装置,利用生成水合物将 N₂ 从 CH₄ 中分离出来。国内石油大学研究了利用水合物技术来回收富氢气体中的氢气^[43]。另外水合物法分离技术已应用于石化行业低沸点混合气体的分离,例如通过该方法从炼厂干气中提纯乙烷,更高效的利用资源^[44]。针对抽采煤层气时混掺空气的问题,水合物法分离气体可实现煤层气的净化提浓^[45]。利用水合物法分离混合气体还可应用于分离普通燃煤电厂烟气和 IGCC 电厂转换合成气体中的 CO₂^[46]。

2. 2. 4 水合物蓄冷

蓄冷是将冷量用某种蓄冷媒储存起来,当需要用的时候再释放出来。蓄冷技术对于缓解用电压力具有重要意义,是实现电网“移峰填谷”的有效手段。蓄冷技术不仅可以调节能量供需,平衡能量系统,而且可以降低能耗,实现能量的高效合理利用,对建设节约型社会具有重要意义。蓄冷材料的性能是蓄冷技术的关键,目前蓄冷介质主要分为水、冰、共晶盐和气体水合物。

理想蓄冷工质要求为:蓄冷密度大(大于 270 kJ/kg),表现为相变物质的相变潜热大;适当的相变温度(5 ~ 12 ℃)和工作压力(0.1 ~ 0.3 MPa);适合的热物性,表现为导热系数高、相变体积变化小、过冷度小、溶解度高、化学性能稳定;材料价格合理,有实用性。针对理想工质的要求,表 1 将分别对水蓄冷、冰蓄冷、共晶盐蓄冷和气体水合物蓄冷等蓄冷方式作简单对比。

表 1 蓄冷介质性能对比
Tab. 1 Comparison of cooling medium properties

项目	储冷方式	蓄冷密度 (kJ/kg)	蓄冷温度/℃	特点
水	显热储冷	20	4 ~ 7	系统简单、投资少、技术要求低、维修方便。缺点是蓄冷槽容积大、占地面积大
冰	潜热储冷	334	0	蒸发温度、蒸发压力降低,制冷量降低约 30% ~ 40%,制冷系数(COP)也有所下降,耗电量约增加 20%
共晶盐	相变潜热	95	8 ~ 9	使用范围广、价格便宜、导热系数大、融解热大、密度大、体积蓄热量大。缺点是腐蚀性大,换热性能差,易分解且寿命短
水合物	相变潜热	302 ~ 464	5 ~ 12	相变潜热大,不易老化失效,传热性能好,低压系统造价相对较低

由表 1 可知,水合物是较好的蓄冷材料。目前气体水合物作为蓄冷材料的研究主要是蓄冷工质的选择。理想的气体水合物蓄冷工质除上述的特性外,还应满足没有 ODP 和 GWP 效应的要求。早期的研究主要是 R11 和 R12 的水合物,考虑到对大气臭氧层

的破坏,因此新型 CFC 替代制冷剂气体水合物成为当前研究的重点,随着研究的深入,开始从单元气体水合物转为混合气体水合物的研究,并且通过实验研究揭示了一些水合物形成的规律,证实了利用混合制冷剂气体水合物构造出性能优良的蓄冷材料的设想。

除了对蓄冷材料的研究,水合物促晶技术的研究也是一大课题^[47],目的是探索快速稳定的气体水合物生长技术。目前常用的促晶技术有搅拌、加添加剂、外场作用几种方式。在促晶技术的研究中也包含了水合物蓄冷装置设计的一些问题,根据换热方式,蓄冷系统可分为直接接触蓄冷系统和间接接触蓄冷系统,直接接触系统换热效率高,但需要无油压缩机和干燥除水装置;间接接触蓄冷相比前者,效率有所降低但不需无油压缩机和干燥除水装置,所以更易实现。

3 结论与展望

水合物的发现至今已有两百多年的历史,从最初的实验研究到工业应用,水合物技术不断完善,目前水合物技术已涉及到人们生活的方方面面,水合物技术的高速发展必将会给生活带来更多益处,尤其是在天然气水合物方面,如何更好的开采天然气水合物是解决能源与环境问题的关键环节。

虽然水合物研究取得了丰硕成果和巨大进步,但是水合物研究还有很长的路要走。根据水合物发展历程及当今社会高速发展的背景下水合物发展面临的机遇和挑战,现对水合物的发展提出以下几点建议:

- 1) 提高现有水合物勘探技术的准确性、实用性;
- 2) 增强天然气水合物注热开采新技术研发,积极考虑采用清洁可再生的太阳能、地热、空气热作为注入介质的热源;
- 3) 加强研发环境友好型水合物抑制剂、防聚剂,并提高其可降解性;
- 4) 降低水合物生成过程能耗,提高水合物生成速率以及材料的可循环性;
- 5) 加快水合物技术规模化应用,使其尽早真正服务于人类。

本文受上海市重点学科建设项目(S30503)和上海理工大学自然科学基金培育项目(15HJPY-QN08)资助。(The project was supported by the Key Subject Construction in Shanghai (No. S30503) and Natural Science Foundation of University of Shanghai for Science and Technology (No. 15HJPY-QN08).)

参考文献

- [1] 陈光进,孙长宇,马庆兰. 气体水合物科学与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008:1-4.
- [2] Sloan Jr E D, Koh C. Clathrate hydrates of natural gases[M]. Taylor & Francis Group: CRC Press,2007.
- [3] 宋岩,柳少波,洪峰,等. 天然气水合物的研究进展及

- 分布[J]. 当代石油石化,2006,14(10):17-20. (SONG Yan, LIU Shaobo, HONG Feng, et al. The research progress and distribution of natural gas hydrate[J]. Petroleum and Petrochemical Today, 2006, 14(10): 17-20.)
- [4] Makogon Y F. The formation of hydrates in gas-bearing reservoirs in the permafrost[J]. Gas Industry, 1965.
- [5] 杨葳,杨阳,徐会文. 冻土区天然气水合物勘探低温钻井液理论与试验[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2011, 38(7): 29-31. (YANG Wei, YANG Yang, XU Huiwen. Theory and experiments of low temperature drilling fluid for natural gas hydrate exploration in permafrost area[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling), 2011, 38(7): 29-31.)
- [6] 佚名. 我国首次钻获高纯度新型天然气水合物[J]. 地质装备, 2014(1): 5-6. (Anonymity. China's first drill attains the high purity of new natural gas hydrate[J]. Equipment for Geotechnical Engineering, 2014(1): 5-6.)
- [7] 陈志豪,吴能友. 国际多年冻土区天然气水合物勘探开发现状与启示[J]. 海洋地质动态, 2010, 26(11): 36-44. (CHEN Zhihao, WU Nengyou. The current status of permafrost gas hydrate exploration and exploitation in the world and its implications[J]. Marine Geology Letters, 2010, 26(11): 36-44.)
- [8] 周怀阳,彭晓彤,叶瑛. 天然气水合物勘探开发技术研究进展[J]. 地质与勘探, 2002, 38(1): 70-73. (ZHOU Huaiyang, PENG Xiaotong, YE Ying. Development in technology of prospecting and exploitation for gas hydrates[J]. Geology and Exploration, 2002, 38(1): 70-73.)
- [9] 刘鑫,潘振,王荧光,等. 天然气水合物勘探和开采方法研究进展[J]. 当代化工, 2013, 42(7): 958-960. (LIU Xin, PAN Zhen, WANG Yingguang, et al. Research progress in exploration and development methods of natural gas hydrate[J]. Modern Chemical Industry, 2013, 42(7): 958-960.)
- [10] 栾锡武,赵克斌,孙冬胜,等. 海域天然气水合物勘测的地球物理方法[J]. 地球物理学进展, 2008, 23(1): 210-219. (LUAN Xiwu, ZHAO Kebin, SUN Dongsheng, et al. Geophysical methods for marine gas hydrates exploration[J]. Progress in Geophysics, 2008, 23(1): 210-219.)
- [11] 宁伏龙,刘力,李实,等. 天然气水合物储层测井评价及其影响因素[J]. 石油学报, 2013, 34(3): 591-606. (NING Fulong, LIU Li, LI Shi, et al. Well logging assessment of natural gas hydrate reservoirs and relevant influential factors[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(3): 591-606.)
- [12] 王丽忱,李男. 国内外天然气水合物测井方法应用现状及启示[J]. 中外能源, 2015, 20(4): 34-41. (WANG

- Lichen, LI Nan. The application of natural gas hydrate logging method today and what can be learnt[J]. Sino-Global Energy, 2015, 20(4): 34-41.)
- [13] 刘影, 史譔. 天然气水合物勘探技术综述[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2004, 40(6): 984-992. (LIU Ying, SHI Ge. A review of the exploration of gas hydrate[J]. Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2004, 40(6): 984-992.)
- [14] 张炜. 天然气水合物开采方法的应用——以 Ignik Sikumi 天然气水合物现场试验工程为例[J]. 中外能源, 2013, 18(2): 33-37. (ZHANG Wei. The application of gas hydrate production methods——a case of Ignik Sikumi gas hydrate field trial in the north slope of alaska (USA) [J]. Sino-Global Energy, 2013, 18(2): 33-37.)
- [15] Holder G D, Angert P F, John V T, et al. A thermodynamic evaluation of thermal recovery of gas from hydrates in the earth[J]. Journal of Petroleum Technology, 1982, 34: 1127-1132.
- [16] 唐良广, 肖睿, 李刚, 等. 热力法开采天然气水合物的模拟实验研究[J]. 过程工程学报, 2006, 6(4): 548-553. (TANG Liangguang, XIAO Rui, LI Gang, et al. Experimental investigation of production behavior of gas hydrate under thermal stimulation[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(4): 548-553.)
- [17] 李淑霞, 郝永卯, 陈月明. 多孔介质中天然气水合物注热盐分解实验研究[J]. 太原理工大学学报, 2010, 41(5): 680-684. (LI Shuxia, HAO Yongmao, CHEN Yueming. Gas hydrates in porous medium is hot brine injection decomposition experiment research[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2010, 41(5): 680-684.)
- [18] 赵建忠, 石定贤. 天然气水合物开采方法研究[J]. 矿业研究与开发, 2007, 27(3): 32-34. (ZHAO Jianzhong, SHI Dingxian. Study on exploiting method of natural gas hydrates[J]. Mining Research and Development, 2007, 27(3): 32-34.)
- [19] Wang Yi, Li Xiaosen, Li Gang, et al. A three-dimensional study on methane hydrate decomposition with different methods using five-spot well [J]. Applied Energy, 2013, 112: 83-92.
- [20] 闫柯乐, 邹兵, 姜素霞, 等. 多相混输管道水合物防控技术及现场应用研究进展[J]. 广州化工, 2015, 43(5): 44-46. (YAN Kele, ZOU Bing, JIANG Suxia, et al. Review on gas hydrate prevention and control technology and field application in multi-phase flow pipeline[J]. Guangzhou Chemical Industry and Technology, 2015, 43(5): 44-46.)
- [21] 王树立, 饶永超, 周诗崇, 等. 水合物法天然气管道输送的实验研究[J]. 天然气工业, 2014, 34(11): 101-
107. (WANG Shuli, RAO Yongchao, ZHOU Shidong, et al. An experimental study on deepwater natural gas transmission based on the hydrate slurry flow technology[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(11): 101-107.)
- [22] 郝小云, 贾浩民, 张耀刚, 等. 一种新型水合物防控剂的试验研究[J]. 石油化工应用, 2010, 29(5): 31-33. (HAO Xiaoyun, JIA Haomin, ZHANG Yaogang, et al. A new type of prevention and control of hydrate research[J]. Petrochemical Industry Application, 2010, 29(5): 31-33.)
- [23] 周守为. 凝析气田双相流长输海管解堵技术试探[J]. 中国海上油气(工程), 1993, 5(4): 35-39. (ZHOU Shouwei. A preliminary discussion on the technique of plug removal for a long distance two-phase mixed transportation subsea pipeline[J]. China Offshore Oil and Gas (Engineering), 1993, 5(4): 35-39.)
- [24] 许维秀, 李其京, 陈光进. 天然气水合物抑制剂研究进展[J]. 化工进展, 2007, 25(11): 1289-1293. (XU Weixiu, LI Qijing, CHEN Guangjin. Progress in study of natural gas hydrate inhibitor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 25(11): 1289-1293.)
- [25] 雷玲琳, 石晓栋. 天然气水合物抑制技术研究进展[J]. 西部探矿工程, 2013, 25(6): 87-89. (LEI Linglin, SHI Xiaolong. Progress in study of natural gas hydrate inhibitor[J]. West-China Exploration Engineering, 2013, 25(6): 87-89.)
- [26] 徐勇军, 杨晓西, 丁静, 等. 气体水合物防聚剂研究[J]. 天然气工业, 2004, 24(12): 135-138. (XU Yongjun, YANG Xiaoxi, DING Jing, et al. Study on anti-agglomerates of gas hydrate[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(12): 135-138.)
- [27] 龙学渊, 袁宗明, 倪杰. 国外天然气水合物研究进展及我国的对策建议[J]. 勘探地球物理进展, 2006, 29(3): 170-177. (LONG Xueyuan, YUAN Zongming, NI Jie. Advances in overseas gas hydrate research and suggestions to China's government[J]. Progress in Exploration Geophysics, 2006, 29(3): 170-177.)
- [28] Dyadin Y A, Larionov E G, Manakov A Y, et al. Clathrate hydrates of hydrogen and neon[J]. Mendeleev Communications, 1999, 9(5): 209-210.
- [29] Florusse L J, Peters C J, Joop S, et al. Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate[J]. Science, 2004, 306: 469-471.
- [30] 郎雪梅, 王燕鸿, 樊栓狮. 水合物储存氢气技术和经济分析[J]. 煤气与热力, 2011, 31(11): 8-14. (LANG Xuemei, WANG Yanhong, FAN Shuanshi. Technical and economic analysis of hydrogen storage in hydrate[J]. Gas & Heat, 2011, 31(11): 8-14.)
- [31] 潘一, 梁景玉, 吴芳芳, 等. 二氧化碳捕捉与封存技术的研究与展望[J]. 当代化工, 2012, 41(10): 1072-

1075. (PAN Yi, LIANG Jingyu, WU Fangfang, et al. Research and prospect of the carbon dioxide capture and storage technology [J]. Contemporary Chemical Industry, 2012, 41(10): 1072-1075.)
- [32] 张军, 李桂菊. 二氧化碳封存技术及研究现状[J]. 能源与环境, 2007(2): 33-35. (ZHANG Jun, LI Guiju. Carbon sequestration technologies and research status[J]. Energy and Environment, 2007(2): 33-35.)
- [33] Huang C P, Fennema O, Powrie W D. Gas hydrates in aqueous-organic systems II concentration by gas hydrate formation[J]. Cryobiology, 1996, 2(5): 240-245.
- [34] Andersen T B, Thomsen K. Separation of water through gas hydrate formation [J]. International Sugar Journal, 2009, 111(1330): 632-636.
- [35] 李士凤, 谭哲, 申延明, 等. 水合物溶液分离技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(6): 1387-1391. (LI Shifeng, TAN Zhe, SHEN Yanming, et al. Progress in aqueous solution concentration by forming clathrate hydrate [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(6): 1387-1391.)
- [36] Parker A. Potable water from sea-water [J]. Nature, 1942, 149: 184-186.
- [37] Knox W G, Hess M, Jones G E, et al. The hydrate process [J]. Chemical Engineering Progress, 1961, 57(2): 66-71.
- [38] Javanmardi J, Moshfeghian M. Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon [J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(7): 845-857.
- [39] Sarshar M, Sharafi A H. Simultaneous water desalination and CO₂ capturing by hydrate formation [J]. Desalination and Water Treatment, 2011, 28(1/3): 59-64.
- [40] Gaarder C. Crystallization of mechanical pulp mill effluents through hydrate formation for the recovery of water [D]. Vancouver, BC Canada: University of British Columbia, 1991.
- [41] Ngan Y T, Englezos P. Concentration of mechanical pulp mill effluents and NaCl solutions through propane hydrate formation [J]. Industrial Engineering Chemical Research, 1996, 35(6): 1894-1900.
- [42] Happel J, Hnato M A, Meyer H. The study of separation of nitrogen from methane by hydrate formation using a novel apparatus [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1994, 715(1): 412-424.
- [43] 樊拴狮, 程宏远. 水合物法分离技术研究 [J]. 现代化工, 1999, 19(2): 11-14. (FAN Shuanshi, CHENG Hongyuan. Separation technique based on gas hydrate formation [J]. Modern Chemical Industry, 1999, 19(2): 11-14.)
- [44] 丁艳明, 陈光进, 孙长宇, 等. 水合物法分离甲烷-乙烷体系相关相平衡的研究 [J]. 石油学报 (石油加工), 2005, 21(6): 75-79. (DING Yanming, CHEN Guangjin, SUN Changyu, et al. Study on the phase equilibrium related to the separation of methane ethane through forming hydrates [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2005, 21(6): 75-79.)
- [45] 郑志, 王树立. 基于水合物的混空煤层气分离技术 [J]. 过滤与分离, 2008, 18(4): 5-9. (ZHENG Zhi, WANG Shuli. Separation technology for coalbed methane-air mixture based on hydrate [J]. Journal of Filtration & Separation, 2008, 18(4): 5-9.)
- [46] 任德刚. 水合物法分离 CO₂ 研究 [J]. 能源环境保护, 2010, 24(5): 24-26. (REN Degang. Study on hydrate process of CO₂ separation [J]. Energy Environmental Protection, 2010, 24(5): 24-26.)
- [47] 陈晶贵, 樊拴狮, 梁德青. 气体水合物蓄冷技术研究进展 [J]. 化工进展, 2003, 22(9): 942-946. (CHEN Jinggui, FAN Shuanshi, LIANG Deqing. Progress of cool storage technology with gas hydrate [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(9): 942-946.)

通信作者简介

刘道平, 男, 博士, 教授, 上海理工大学能源与动力工程学院, 13501618727, E-mail: dpliu@usst.edu.cn。研究方向: 单压吸收式制冷, 气体水合物生成技术。

About the corresponding author

Liu Daoping, male, Ph. D., professor, School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, +86 13501618727, E-mail: dpliu@usst.edu.cn. Research fields: single pressure absorption refrigeration, formation of the natural gas.