

天然气水合物的工业应用研究进展

李新

(中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101)

摘要: 自然界中的天然气水合物是巨大的能源库, 其生成机理和相平衡条件可以使其作为物质和能量的存储及转换媒介, 具有潜在工业经济价值。对天然气水合物在工业中的新应用进行了综述。甲烷水合物的生成可以实现天然气的储存和运输。硫化氢和二氧化碳等酸性气体易于生成水合物, 从气体混合物中分离, 具有促进环境改善等作用。在沉积物中, 将二氧化碳和氮气混合物中的二氧化碳以固态水合物形式封存, 可以实现氮气的运移。此外, 天然气水合物在氢回收、脱盐淡化、制冷等方面也具有广阔的应用前景。随着研究的深入和实验规模的加大, 天然气水合物的工业应用将进一步得到深化, 更多成熟的应用将出现在大众视野中。

关键词: 天然气; 水合物; 工业应用; 甲烷; 酸性气体分离; 脱盐淡化

中图分类号: T-19 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-8412 (2020) 01-092-05

工业技术创新 URL: <http://www.china-iti.com> **DOI:** 10.14103/j.issn.2095-8412.2020.01.018

引言

天然气水合物 (Natural Gas Hydrate, NGH) 的首次发现可以追溯到1810年^[1]。早期阶段人们对水合物的研究大多出于科学好奇。天然气水合物的实用性研究开始于19世纪30年代, 当时研究人员发现天然气水合物能够引起管道堵塞 (甚至在结冰温度以上时也能引起堵塞), 使得工业界正式认识到天然气水合物研究的重要性^[2]。这一阶段的研究主要集中在水合物晶格增长条件探究、水合物生成动力学研究和水合物防治等方面。

自然界中的天然气水合物是巨大的能源库。俄罗斯首先在西伯利亚冻土带中发现了大型甲烷水合物藏^[3], 使其勘探和开发技术得到了研究发展。研究人员又在陆上永久冻土带和全球大陆架中发现了大量天然气水合物沉积^[4], 进行了开采试验。在此过程中对天然气水合物的生成机理和相平衡条件的研究表明, 天然气水合物可以作为物质和能量的存储及转换媒介, 具有潜在工业经济价值。

目前, 天然气水合物的人工可控生成研究与工业应用逐渐兴起。利用固态水合物储运天然气的技术已经进入工业应用开发阶段^[5]。天然气水合物在海水淡化、制冷循环、浓缩 (脱水) 食

品和重水的生产、毒性药剂及污染物的分离与恢复、非机械气体压缩、烟道废气中二氧化碳 (CO₂) 的分离与处理等方面也开始展现出新的应用前景。本文首先简要分析天然气水合物的生成机理和应用特点, 其次系统梳理其在工业领域中的新应用, 探讨其在各应用领域的发展前景, 并进一步提出展望。

1 天然气水合物生成机理和应用特点

天然气水合物的物理性质和生成机理是其工业应用的基础。

天然气水合物是水 (或冰) 与小分子客体在特定温度和压力条件下形成的结晶化合物, 化学全称为“天然气笼型水合物”, 有时直接简称“水合物”。天然气水合物形成时, 水在结晶作用下形成一个分子大小的笼型晶格, 将客体分子包裹在内, 主体水分子和客体分子之间并不存在化学键^[6]。

天然气水合物的客体分子种类较多, 最具实用价值的是甲烷、乙烷和丙烷等轻质烃类分子。甲烷水合物的笼形结构如图1所示。天然气水合物具有浓缩气体的作用, 可增加烃类客体分子的能量密度^[7]。1体积的甲烷水合物包含标准温度和压力条件下 (STP) 约164体积的气体。1 m³天然气 (STP) 的能量密度约

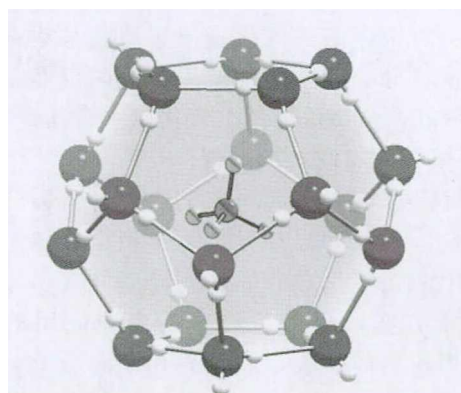


图1 甲烷水合物的笼形结构示意图

为 37.71×10^3 kJ, 因此 1 m^3 甲烷水合物包含约 6.18×10^6 kJ的能量。

天然气水合物可稳定存在于低温高压条件下, 即不仅可存在于自然界的永久冻土带和大陆架之中, 也可在合适的温度和压力条件下简单和快速地由人工生成。工业界利用这一独特性质, 发展出天然气水合物的很多独特的、有价值的应用。

2 天然气水合物的工业新应用

2.1 甲烷水合物储运天然气

天然气是一种清洁能源, 但其存储和运输在技术上和经济上的难度都要高于液态燃料。天然气需要借助专用基础设施(例如管道和液化天然气(LNG)工厂)才能运输到达消费市场。新的天然气运输技术包括高压运输技术、天然气制油(GTL)技术和天然气水合物储运技术等。天然气水合物储运天然气受到关注的原因是水合物具有“浓缩”气体的能力。水合物中的甲烷虽然是可燃的, 但却不会发生爆炸, 这是水合物储运相对于液化天然气和压缩天然气(CNG)的重大安全优势。

天然气水合物的生产和保存需要高压和低温处理设备, 有一定难度。19世纪90年代, 人们发现在一定的条件下, 水合物可以在常压下保持稳定, 这激起学者们开展了广泛研究^[8]。

甲烷水合物的最佳保存温度为零下若干摄氏度。虽然这时水合物也在分解, 但分解速度非常缓慢, 这是因为在压力下降过程中形成的薄冰膜暂时封住了气体逸出。这一自我保护效应与正在溶解的水合物表面形成的薄冰膜的渗透率直接相关。如果环境压力略大于大气压力(0.2~0.3 MPa)、温度为-5~-3℃, 那么水合物完全分解需要40 d以上。使用混合物水合物(例如添加四氢呋喃

(THF)), 能大大延长水合物保存时间^[9]。

挪威科技大学与日本三井造船株式会社(以下简称“三井公司”)合作, 首次对甲烷水合物储运天然气进行了商业开发尝试^[10], 提出了从生产到最终气化的整个工艺流程。

相比于液化天然气, 天然气水合物较易生成, 运输条件也不那么苛刻。三井公司运行过一个产能为5 t/d的试验设备, 利用相对简单可控的机械施压方法, 在约7 MPa的条件下生成了球形水合物(图2)。不选择生成水合物粉末, 是因为其容易粘连, 对温度浮动也更敏感, 而生成大小不同的枕状水合物球, 可节约存储容量。

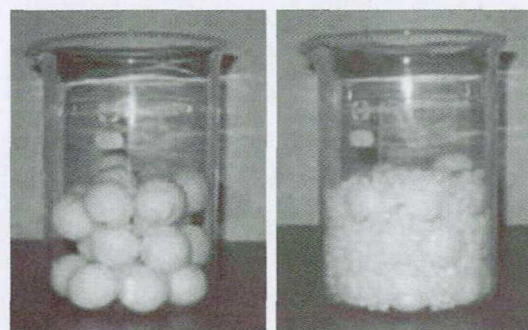
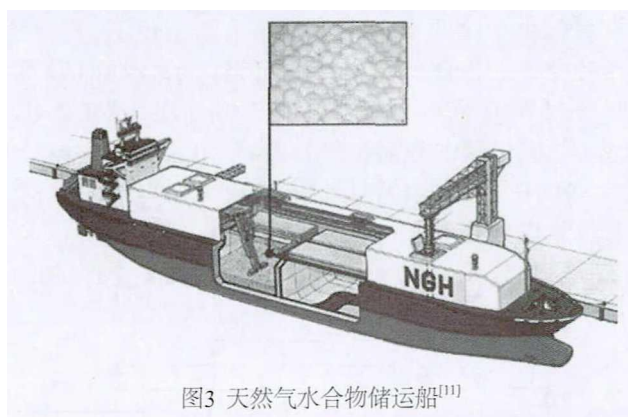


图2 三井公司生产的球形水合物

三井公司为球形水合物开发了特制的存储装置——储运船(图3)。这种船舱有隔热功能, 能将货物温度保持在-20℃。运输过程中, 水合物部分分解产生的天然气(每天约0.05%)作为燃料, 或压缩后存储于卸载港口。此外, 三井公司还开发了天然气水合物装配和卸载的终端装置和操作方法。

图3 天然气水合物储运船^[11]

日本学者认为利用天然气水合物储运天然气的成本比液化天然气低约20%。如果从印度尼西亚运输天然气到日本, 天然气水合物是一个很好的选择。事实上, 天然气水合物、天然气

制油或压缩天然气更适用于小型气田和短中距离运输，液化天然气仍然是大规模海上长距离运输的首选。目前许多中小型气田仍待开发的主要原因即是无法解决被搁置的天然气的有效运输问题^[12]。

表1 天然气水合物和液化天然气储运方式对比

方式	天然气水合物	液化天然气
相态	固态（球形）	液态
1 m ³ 成分	164 m ³ 天然气+0.8 m ³ 水	600 m ³ 天然气
所需温度	-20℃	-161℃
相对质量	0.85~0.95	0.42~0.47

2.2 酸性气体分离

硫化氢（H₂S）和二氧化碳常被称为酸性气体，具备中度酸化溶液的能力。这两种气体伴随在绝大多数石油和天然气生产过程中，二氧化碳还存在于化石燃料燃烧生成的废气中，必须予以处理。传统的酸性气体分离方法主要基于液态溶剂（例如胺）吸收、固态吸收和渗透膜。

硫化氢和二氧化碳很容易生成水合物，利用这一性质，可以将其从气体混合物中分离。研究人员提出从燃烧烟气中分离二氧化碳以及从整体煤气化联合循环（Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC）系统中提取气体的方法，将煤、石油焦炭等低价值燃料转化为环境友好的高价值气体燃料（H₂和CO），即“合成气”。

合成气中的一氧化碳可完全氧化变为二氧化碳，送入压力约为7 MPa的水合物生成反应器。反应器使用液氮作为制冷剂。此时，氢气不会生成水合物（除非在远高于此压力的条件下），很容易分离。因此，二氧化碳可以以水合物的形式处置封存，也可以通过水合物分解回到气体状态。二氧化碳的分离过程如图4所示。

2010年，国外在大型燃煤火力发电厂中启动了富氧煤燃烧计划（用氧气代替空气燃烧煤）。这时产生的废气经水蒸气凝固之后几乎全部为二

氧化碳，高浓度的二氧化碳便于捕获与运输，天然气水合物分离法将更加有用。此时仅需稍微增加压力就能产生高浓缩的二氧化碳水合物。

2.3 二氧化碳封存与处置

碳封存指将人类活动产生的碳（常指二氧化碳）捕获、移除并以环保的方式长期存储。针对排放物中的二氧化碳分离问题，研究人员提出了很多技术方案。目前已经进入商业应用的方法有：固体和液体吸收、膜分离和低温分馏。许多方法都能对分离后的二氧化碳进行处置，包括存储在海底和盆地中。

利用天然气水合物生成方法进行二氧化碳分离和存储的可能性也受到关注。在天然气水合物生成的温压条件下，二氧化碳水合物与海水接触时仍是稳定的。但在此条件下，只有海水饱和二氧化碳时才能生成水合物，否则二氧化碳将溶解于水，形成碳酸，增加水的酸性，因此二氧化碳水合物在海底存储的可行性不大。

海底沉积物能与二氧化碳发生反应，这种缓冲作用能够提高海底的埋存能力。天然洞穴（例如天然钙硅石盆地）中的某些岩石能与二氧化碳发生反应，形成碳酸钙和硅酸钙，增加反应时间。可以利用这一原理将二氧化碳以水合物的形式埋存在海底沉积物和储层中。但许多科学家认为海洋和地质埋存技术只是二氧化碳捕获和隔离的临时措施。

压力是使甲烷水合物得以妥善保存的重要因素。对于二氧化碳水合物来说，温度则更加重要。相比于甲烷水合物而言，二氧化碳水合物可以在较为宽松的条件（例如-3℃、大气压力）下保存相对较长的时间。二氧化碳水合物分解需要的能量也高于甲烷水合物，所以甲烷水合物的稳定性较弱。因此有人提出不需要进行气体分离就能将燃烧废气中的二氧化碳埋存。研究结果显示，二氧化碳和氮气混合烟气可以在沉积物中实现大规模埋存。将废气引入储层之中，其中的二氧化碳就能形成水合物，实现二氧化碳捕获。但氮气不会形成水合物，而是得以原地分离。最终，二氧化碳以固态水合物形式保留在沉积物中，而氮气通过孔隙介质被运移至生产井中。以上注入烟气置换开采天然气水合物的示意图如图5所示。

海洋是二氧化碳埋存的理想场所之一。如果选择深部沉积环境，就可以直接利用二氧化碳置换天然水合物藏中的甲烷，很有可能成功实现二

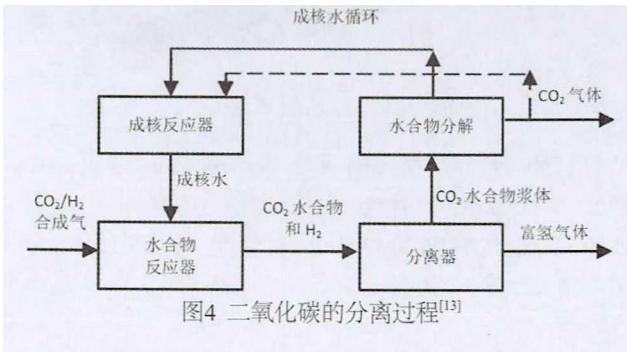


图4 二氧化碳的分离过程^[13]

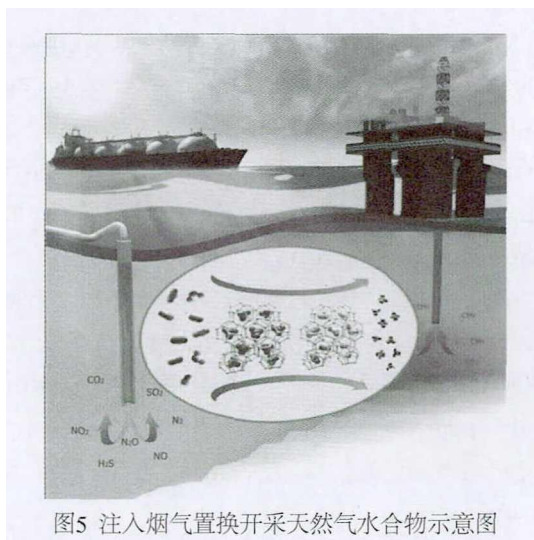


图5 注入烟气置换开采天然气水合物示意图

氧化碳水合物的长期封存^[14]。从热力学的角度来讲,天然气水合物相的二氧化碳要比甲烷稳定。实验室研究显示,将甲烷水合物以气态或液态暴露在二氧化碳环境中时,甲烷水合物表面会发生快速置换,最终天然气水合物中70%的甲烷都会被二氧化碳所代替。根据上述原理,能够同时实现二氧化碳的封存和天然水合物能源的开发,具有很好的前景。

2.4 其他工业应用

2.4.1 氢回收

天然气水合物的生成和分解还用来从合成氨工厂废气混合物中分离氢。氨工厂废气主要由氢、甲烷、氮和氩组成。利用膜分离和其他传统方法回收氢的成本很高。氢对水合物态几乎没有亲和力,故将始终以气态为主。添加四氢呋喃可以提高气态和水合物态氢的分离系数,可使氢含量提高到80%,甲烷浓度降低至2%。防聚剂可以使水合物颗粒分散在凝析态混合物中,产生油包水的乳化液系统。该过程所需温度略高于273 K,所需压力低于10 MPa。

2.4.2 淡化/浓缩

利用天然气水合物生成技术进行脱盐淡化的基础是只有淡水才能形成水合物。在饱和的盐溶液中,天然气水合物的形成可以使盐析出,得到水合物和盐两相固体。这两类物质的密度差别较大,很容易通过重力分离。将水合物生成技术应用于海水淡化是出现最早的与水合物生成相关的分离技术^[15]。水合物海水淡化中型试验装置已经研发成功,但目前还没有实现规模级的工业化应用。相较于多级蒸馏和膜渗透等其他方法,基于水合物的淡化/分离方法可大

大降低成本。利用上述方法,还可以生产无水粉末和鲜果蔬压缩产品。

天然气水合物在客体气体分子与盐溶液的接触部位生成。水合物晶体经过分离、冲洗和融化,可以得到脱气的纯水和剩余的盐水。由于常见有机大分子物质不能在水合物晶格中稳定存在,因此相应的含有机物水溶液体系同样可以通过水合物生成技术得以浓缩或提纯。

2.4.3 制冷

近年来,研究人员对基于天然气水合物的新型制冷系统进行了大量研发尝试。在航天领域,受到宇航站能源总量的严格限制,宇航员(特别是长期在空间站中生活的宇航员)在空间生活中所需冷饮的供应难以保证。利用水合物生成技术可以生产出无需外界制冷的冷饮,其基本原理是在饮料瓶(需能耐受一定压力)中置入一定量由无害气体(如CO₂)形成的水合物,当饮料瓶开启时,由于压力降低,水合物分解吸热,自动制冷^[16]。如果考虑将水合物用于调节住宅空气,环戊烷、水和二氟甲烷系统的相平衡条件能够满足要求。

3 结论与展望

天然气水合物的独特晶格结构和生成保存条件赋予它许多独特的应用优势,包括气体储运、气体分离、吸热放热、脱盐淡化等。这些优势构成了天然气水合物在工业中得以应用的基础。从早期实验室内的偶然生成,到自然界“可燃冰”的科学发现;从工业中被作为危害来防治,到被运用于新奇的科学领域,天然气水合物正逐步为人们所熟知,其潜力还将更多地被挖掘发现。可以预见,随着研究的深入和实验规模的加大,其工业应用将进一步得到深化,更多成熟的应用将出现在大众视野中。

参考文献

- [1] Mao W L, Koh C A, Sloan E D. Clathrate hydrates under pressure [J]. *Physics Today*, 2007, 60(10): 42-47.
- [2] Hammerschmidt E G. Formation of gas hydrate in natural gas transmission lines [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1934, 26(8): 851-855.
- [3] Birchwood R, Dai J C, Boswell R, et al. Developments in gas hydrates [J]. *Oilfield Review*, 2010, 22(1): 18-33.
- [4] Collett T S. Energy resource potential of natural gas hydrates [J].

- AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1971-1992.
- [5] 吴传芝, 孙长青, 赵克斌, 等. 水合物储运天然气技术研究进展[J]. 油气储运与处理, 2017, 35(2): 29-35.
- [6] Sloan E D. Fundamental principles and application of natural gas hydrates [J]. Nature, 2003, 426: 353-359.
- [7] 李新, 肖立志. 天然气水合物的地球物理特征与测井评价 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2013: 9.
- [8] Gudmundsson J S, Borremaug A. Frozen hydrate for transport of natural gas [C] // 2nd International Conference on Gas Hydrates, 1996.
- [9] Giavarini C, Maccioni F, Politi M, et al. CO₂ hydrate: formation and dissociation compared to methane hydrate [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3284-3291.
- [10] Kanda H, Uchida K, Nakamura K, et al Economics and energy requirements on natural gas ocean transport in form of natural gas hydrate pellets [C] // 5th International conference on Gas Hydrates, 2005.
- [11] Takaoki T, Hirai K, Kamei M, et al. Study of natural gas hydrate (NGH) carriers [C] // 6th Proceedings of international conference on gas hydrates, 2008.
- [12] Chang S. Comparing exploitation and transportation technologies for monetization of offshore stranded gas [C] // SPE Asia Pacific oil and gas conference, 2001.
- [13] Currier R P, Young J S, Anderson G K, et al. High-pressure carbon dioxide separation from shifted synthesis gas [C] // 225th ACS national meeting, 2003.
- [14] 贺凯. CO₂海洋封存联合可燃冰开采技术展望 [J]. 现代化工, 2018, 38(4): 1-4.
- [15] 杨西萍, 刘煌, 李赟. 水合物法分离混合物技术研究进展[J]. 化工学报, 2017, 68(3): 831-840.
- [16] 欧剑, 袁宗明, 贺三. 水合物应用[J]. 天然气与石油, 2006, 24(1): 5-9.

作者简介:

李新 (1981—), 通信作者, 男, 河北唐山人, 博士, 高级工程师。研究方向: 石油天然气工程、智能随钻测控技术。
E-mail: lixin.sripe@sinopec.com

(收稿日期: 2020-01-21)

Research Progress in Industrial Application of Natural Gas Hydrates

LI Xin

(Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing 100101, China)

Abstract: Natural gas hydrate is a huge energy reservoir in nature, its formation mechanism and phase equilibrium condition can make it into the storage and conversion medium of material and energy, which has potential industrial economic value. The new industry application of natural gas hydrate is reviewed. The formation of methane hydrate can realize the storage and transportation of natural gas. Acid gases such as hydrogen sulfide and carbon dioxide are easy to form hydrates, which can be separated from gas mixture and improve the environment. In the sediment, the carbon dioxide in the mixture of carbon dioxide and nitrogen can be sealed in the form of solid hydrate, which can realize the transport of nitrogen. In addition, natural gas hydrate has a broad application prospect in hydrogen recovery, desalination, refrigeration, etc. With the deepening of research and the increase of experimental scale, the industrial application of natural gas hydrate will be further deepened, and more mature applications will appear in the vision of public.

Key words: Natural Gas; Hydrate; Industrial Application; Methane; Acid Gas Separation; Desalination