

The Application of Natural Gas Hydrate Technology

Hao Wang¹, Linqiang Li²

¹Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, Ministry of Education, Northeast Petroleum University, Daqing Heilongjiang

²Reserch Institute of Exploration & Development, East China Company, Sinopec, Nanjing Jiangsu
Email: wanghaolaojiang@163.com

Received: Jan. 20th, 2017; accepted: Feb. 7th, 2017; published: Feb. 10th, 2017

Abstract

This paper has discussed the concept of storage and transportation technology of natural gas hydrate and the technical principle of desalinizing seawater, developing lake salt, refrigerating and purifying biogas with natural gas hydrate method. Then, the practicability of developing lake salt and purifying biogas with natural gas hydrate method has been demonstrated theoretically. In the same time, the value and the present situation of hydrate technology have been indicated in refrigeration region. Ultimately, this paper has predicted possible applications that can be utilized in other regions.

Keywords

Natural Gas Hydrate Technology, Natural Gas Storage and Transportation, Seawater Desalinization, Lake Salt Development, Refrigeration, Biogas Purification

天然气水合物技术的应用

王浩¹, 李林强²

¹东北石油大学提高油气采收率教育部重点实验室, 黑龙江 大庆

²中国石油化工集团华东油气分公司勘探开发研究院, 江苏 南京
Email: wanghaolaojiang@163.com

收稿日期: 2017年1月20日; 录用日期: 2017年2月7日; 发布日期: 2017年2月10日

摘要

本文论述了天然气水合物储运技术的概念和优缺点, 水合物法淡化海水、开发湖盐、制冷、净化沼气的

技术原理, 从理论上证明了利用气体水合物法开发湖盐、净化沼气的实际可行性, 并指出了水合物技术在制冷领域的价值和现状, 最后预测了水合物技术在其他方面的应用。

关键词

天然气水合物技术, 天然气储运, 海水淡化, 湖盐开发, 制冷, 沼气净化

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

天然气水合物较大的资源储量和绿色环保的能源特点决定了其巨大的潜在价值。在天然气水合物商业开采技术的研究过程中, 对水合物的相平衡原理条件和分解生成动力学等进行了详细的分析。这些研究与分析不仅能够推进天然气水合物矿藏的开发, 而且可以形成技术手段, 为天然气开采的中间环节或其他领域提供解决问题的新思路, 新方法。

2. 天然气水合物技术在天然气储运中的应用

当前, 全球四分之三的天然气的产量采用管道运输, 四分之一采用液化天然气方法运输。管道运输适合于陆上或短途海洋运输, 而液化天然气方法适用于远距离海上运输。但是这两种输送方式都存在投资高、风险大、适应产销变化的灵活性差等缺点[1]。而天然气水合物(NGH)储运技术是利用气体水合物强大的水合气体分子的能力, 把天然气制成水合物晶体, 而后运往储气站, 储气站把固态晶体分解成天然气提供给用户。

天然气水合物储运方法通常要考虑下面两个方面: 1) 开发海域气田或者远距离海上引进天然气; 2) 内陆储存和运输。天然气水合物储运技术具有六方面优点: 1) 水合指数大; 2) 制备条件容易; 3) 天然气水合物存储状态稳定, 储运安全; 4) 可有效地进行天然气水合物的再气化; 5) 自保性[2]; 6) 储存方法经济有效。

同天然气的其他储存方法比较, NGH 技术简单灵活、安全可靠, 只需较低固定投资和运行费用, 就可提高天然气储存的规模和效率, 可用于中心城市较大规模的天然气调峰。表 1 比较了七种天然气储运方法, 各方法优缺点的对比表明: NGH 技术是经济、高效、安全、环保的[3]。

Table 1. Comparisons between storage and transportation methods of natural gas hydrate

表 1. 天然气储运方法比较

储运方式	优点	缺点
管道运输	比较成熟	管内压力大、前期成本高
压缩天然气(CNG)	容量大、气瓶工作寿命长	投入资金多、安全隐患大
地下储气库(UNGS)	容量大、安全性很好	技术措施不完善
吸附天然气(ANG)	工作压力低	吸附剂损耗快, 吸附和脱附耗时长
近临界流体储存(NCF)	原理单一、操作简便	工业上未商业化应用
液化天然气(LNG)	储气密度大	压力高成本高
天然气水合物(NGH)	容量大、安全性好、成本低、	技术措施不完善

3. 利用天然气水合物进行海水淡化

3.1. 水合物法海水淡化技术原理

水合物法海水淡化技术是指应用小分子物质与海水中水分子反应生成固态晶体, 然后进行固液分离, 选择合适温压分解固态晶体获得淡水[4]。此技术的优点为耗能少、装置简易; 工质不易溶解于水或盐水中; 环保、价廉、安全[5]。

3.2. 水合物法海水淡化技术进展

国外利用水合物法淡化海水的研究起步较早。二十世纪四十年代, Parker 等人就提出使用水合物法获取淡水的方法, 阐明了此方法的理论可行性[6]。Knox 等人[7]在 1961 年研制了利用丙烷生成水合物淡化海水的实验装置。二十世纪九十年代中期, 皮特布鲁克开发出一部淡化海水的装置。二十一世纪, 能耗与成本投入愈来愈受到此项技术的重视。Wolman 等[8]计算出了生产 1 m^3 淡水仅需 $2.64 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 的电能。McCormack 等人算出生产淡化 1 m^3 淡水需 $0.46\sim 0.52$ 美元。Javanmardia 等人[9]开发出一套利用水合物法淡化海水的实验设备, 实现了提高海水淡化效率的目的。

国内水合物法海水淡化研究起步较晚, 龙臻等人[10]研究出一个不同的淡化海水流程, 而且模拟此流程开展了计算。李栋梁等[11]开发的利用水合物法海水淡化实验装置, 实现了水合剂循环利用的功能。青岛海洋地质研究所完全自主开发出一种淡化设备, 它的温度控制精度可达 0.02 K , 最高运行压力可达 25 MPa 。这种设备能在不同的实验温度下研究性质各异的水合剂淡化海水的流程。

3.3. 水合物法海水淡化的基本流程

利用水合物法淡化海水的一般过程: 选择合适水合剂通入海水, 提供一定的温度和压力, 使海水中水分子和水合剂分子生成水合物晶体, 同时海水中盐浓度增大, 变为浓盐水。将固态晶体和浓盐水分离, 在适当温度或压力下, 水合物分解, 得到淡化水, 还可进行二次或多级淡化便可获得达标或纯净的淡水。淡化后的浓盐水和分解所得水合剂可循环利用, 如此可提高淡化效率并节约成本。以上流程如图 1 所示。

虽然水合物法海水淡化技术拥有小投资、低能耗、无污染等很多优势, 但依然有固液分离不彻底、清洗技术不完善等劣势, 进而导致淡化水的水质仍未能达到要求。一旦攻克技术上的难题, 该技术必将得到广泛的应用。

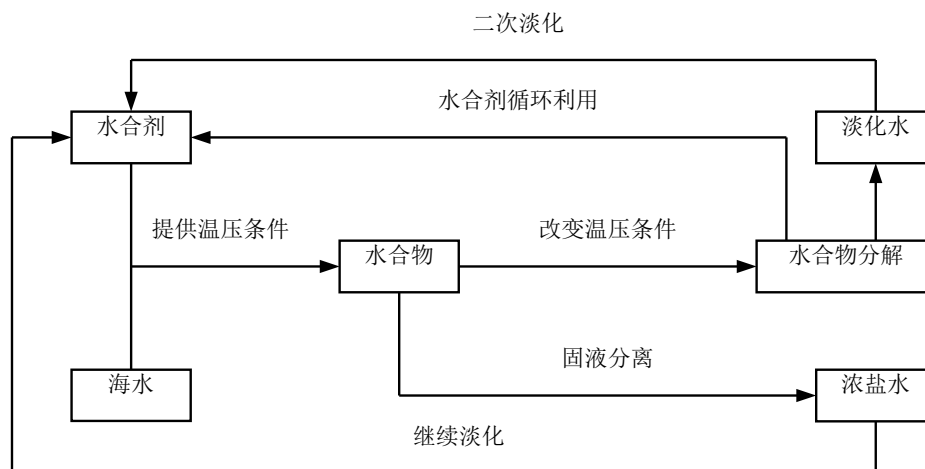


Figure 1. Procedure of desalinating seawater with natural gas hydrate method

图 1. 水合物法海水淡化流程

4. 利用天然气水合物进行湖盐开发

目前湖盐的开采方法有三类: 电吸附法、膜法和蒸馏法, 工业上常用的为膜法和蒸馏法, 但它们共同的缺点是能耗高。伴随资源的逐渐衰竭和人们社会节能减排意识的提高, 探寻节能型和环境友好型开采湖盐的方法已变得极其紧要。水合物的相平衡温度通常低于 10°C , 高于 10°C 后水合物就会分解, 且水合物中不含有例子和极强性组分。气体水合物的以上性质说明了气体分子与水分子反应生成水合物使盐湖浓缩, 达到过饱和状态, 使湖盐结晶析出, 最后获得湖盐的理论可行性。此外, 中国的咸水湖多数处于高寒地区, 这些地区的年平均温度处于 10°C 以下, 这为气体水合物法开发湖盐给出了天然的温度条件。很明显, 利用环境低温在中国的高寒地区促发水合物晶体的生成取得湖盐, 在未来将成为一种商业化的节能型和环境友好型的湖盐开采方式。李金平等[12]通过试验证明: 利用环境温度实现气体水合物法开发湖盐具有实际可行性, 对开发我国高寒地区湖盐具有重要的参考价值。

5. 利用天然气水合物进行制冷

天然气水合物法蓄冷的根本原理: 在耗电低谷期, 利用蓄冷管设备将制冷体系制造的过剩冷量传递给储罐中水与制冷剂气体的混合物, 在压力为 20 MPa 、温度为 $5^{\circ}\text{C}\sim 12^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 混合物反应产生固态制冷剂气体水合物晶体, 过剩的冷量即可储藏在水合物内; 处于耗电高峰期, 再利用换热器将水合物晶体分解, 把储藏其中的冷量释放出来, 输送给载冷剂, 以此降低了耗电高峰期运行制冷体系的时间以及运行费用。

在 Tomlisonx 提议将气体水合物当作新型的蓄冷工质[13]以后, 全球各个国家均纷纷展开蓄冷技术的研究, 并都获取了不错的成果。我国中科院广州能源所开展了很多气体水合物蓄冷实验, 更加深入地研究了 R134a 等单组分气体水合物以及 R134a/R141b 等多组分气体水合物的合成过程和相平衡特征等。Martinez 等人对水、 CO_2 以及 THF 混合物合成水合物晶体的分解热、生成 CO_2 水合物的数量以及相平衡条件展开了详尽的分析[13]。实验研究成果表明: $\text{CO}_2 + \text{THF}$ 水合物浆混合物将有很大可能应用在蓄冷行业。王武昌等人经过试验研究了解到: 在实验装置中能够较快生成 THF 水合物与 R141b 水合物, 它们伴随液体共同流动。单组分气体水合物在蓄藏冷量时, 还无法达到令人满意的成都, 因为单组分气体混合物在反应速度、温压以及过冷度等方面存在不足。因此, 采用混合气体水合物时, 可利用调节高压工质与低压工质配比的方法控制蓄冷过程的压力维持在 1 atm 左右。

6. 水合物分离法从沼气中分离高纯度甲烷

沼气是一种具有巨大发展潜力的宝贵绿色能源, 但其包含的二氧化碳和硫化氢会对环境和人体健康造成危害, 因此必须对其进行提纯, 以便提高沼气的燃烧效率, 保护环境。水合物提纯甲烷技术能为低投入、高效率、大规模商业开发沼气提供理论根据[14]。

在一定温度和压力下, 甲烷、二氧化碳、硫化氢均可与水生成 I 型气体水合物。依据多种气体水合物的相平衡前提, 能够确定分离提纯沼气中甲烷气的理论条件。由表 2 可见, 列出气体水合物具有较大差异的相平衡压力, 这说明了从沼气中将甲烷同二氧化碳和硫化氢进行分离的较大可能性, 同时说明了从沼气中提纯净化甲烷气的理论可行性。

利用小分子气体生成水合物从沼气中提取纯净甲烷, 具有很大的理论可行性, 仅通过一次分离净化便能获得理论纯度在 99% 以上的高纯甲烷气体, 为沼气的大范围商业应用打下了必然的根基, 与此同时能够节约能源、保护环境、活泛经济、提高农民收入、降低排放, 扩展沼气的其他用途以及增大其附加值, 对经济的可持续发展具有重要的意义。

Table 2. Phase equilibrium temperatures and pressures of three types of gas hydrates
表 2. 三种气体水合物的相平衡温度和压力

气体分子	组分	压力/MPa	温度/K	添加剂
甲烷	100% CH ₄	2.641	273.2	无
		7.120	283.2	
		11.650	287.3	
二氧化碳	100% CO ₂	1.324	273.7	无
		2.758	279.8	
		4.502	283.1	
硫化氢	100% H ₂ S	0.093	272.8	无
		0.280	283.2	
		0.499	288.7	

7. 天然气水合物技术在其他方面的应用

天然气水合物技术除了具有上述的应用之外,还可用于天然气使用中的不均衡性(调峰)的调节、有毒气体处置、生物酶活性控制、天然气汽车燃料、半导体微晶合成、石油化工(水合物三相混输)、气体水合物分离、纳米合成、汽车驱动等许多领域,且部分技术已实现小型工业化。

8. 结束语

天然气水合物是一种新型清洁能源,虽然其开发技术还不够成熟,但伴随其发展起来的相关知识体系和技术措施都在不断完善。这些知识体系和技术措施不仅仅可以用来开发天然气水合物,而且可以应用在天然气储运、海水淡化、湖盐开发、制冷、提纯净化等领域。随着它们的逐渐丰富进步,必将发现其在更多领域中的应用价值,为人类社会的发展做出更大的贡献。

参考文献 (References)

- [1] 巩艳, 唐海雄, 罗俊丰, 等. 深水天然气水合物钻井及取心技术[J]. 天然气与石油, 2010, 28(2): 4-8.
- [2] Ershov, E.D. and Yakushev, V.S. (1992) Experimental Research on Gas Hydrate Decomposition in Frozen Rocks. *Cold Regions Science and Technology*, **20**, 147-156. [https://doi.org/10.1016/0165-232X\(92\)90014-L](https://doi.org/10.1016/0165-232X(92)90014-L)
- [3] 孙丽, 李长俊, 廖柯熹, 等. 水合物法储运天然气技术及其应用前景[J]. 油气储运, 2009, 28(4): 42-44.
- [4] 王林军, 邵磊, 张学民, 等. 气体水合物应用技术研究进展[J]. 甘肃科学学报, 2012, 24(1): 49-54.
- [5] 任宏波, 相凤奎, 张磊, 等. 水合物法海水淡化技术应用进展[J]. 海洋地质前沿, 2011, 27(6): 74-78.
- [6] 陈光进, 程宏远, 樊栓狮. 新型水合物分离技术研究进展[J]. 现在化工, 1999, 19(7): 12-14.
- [7] Knox, W.G., Hess, M., Jones, G.E., et al. (1961) The Hydrate Process. *Chemical Engineering Progress*, **57**, 66-71.
- [8] Wolman, D. (2004) Hydrates, Hydrates Everywhere: A Geophysicist Revisits a Provocatively Simple and Previously Unworkable Process for Extracting Freshwater from the Sea. *Discover*, **25**, 64-67.
- [9] Javanmardia, J. and Mosh Feghian, M. (2003) Energy Consumption and Economic Evaluation of Water Desalination by Hydrate Phenomenon. *Applied Thermal Engineering*, **23**, 845-857. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(03\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(03)00023-1)
- [10] 龙臻, 李栋梁, 梁德青. 一种新型水合物法海水淡化能耗及经济性分析[J]. 水处理技术, 2010, 8(36): 67-70.
- [11] 李栋梁, 龙臻, 梁德青. 水合冷冻法海水淡化研究[J]. 水处理技术, 2010, 6(36): 65-68.
- [12] 李金平, 常素玲, 王林军, 等. 水合物法开发高寒地区湖盐设想相平衡验证[J]. 化学工程, 2010, 39(2): 47-50.
- [13] 肖钢, 白玉湖. 天然气水合物勘探开发关键技术研究[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2015: 249-250.
- [14] 王林军, 张学民, 张东, 等. 从找沼气中分离高纯甲烷的研究进展——水合物分离法[J]. 中国沼气, 2011, 29(5): 34-38.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ojs@hanspub.org