

X射线断层扫描系统研究甲烷水合物形成和分解过程*

吴青柏 蒲毅彬 蒋观利

中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冻土工程国家重点实验室, 兰州 730000

摘要 通过X射线断层扫描系统可以清楚地描述甲烷水合物形成和分解过程。实验表明, 甲烷水合物初期形成迅速但较为疏松, 随着疏松空隙被逐渐填充, 甲烷水合物逐渐达到密实状态, 质量逐渐提高。当温度和压力条件超过相平衡条件后分解过程立即开始, 并迅速分解。分解过程由密实状态迅速向疏松状态发展。甲烷水合物形成过程相对分解过程来说较为均匀, 各向基本相同, 有疏密差别。但分解过程有较大差异, 靠近反应釜壁分解速度远大于中间, 这一差异也恰好可以被用来作为甲烷水合物相平衡条件的测定。

关键词 X射线断层扫描系统 甲烷水合物 形成过程 分解过程

天然气水合物是由气体分子和水分子组成的类冰固态物质, 主要是 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 等烃类同系物及 CO_2 , N_2 , H_2S 等。水分子组成笼形类冰晶格架, 气体分子充填在格架空腔中, 组成单一或复合成分的天然气水合物, 是一种燃料能源^[1]。天然气水合物是在高压和低温条件下形成, 广泛分布在地球上27%的陆地多年冻土区和90%的海域中, 具有高浓度、高储量等特点, 且性质极不稳定、易分解。因此, 研究天然气水合物对于资源、环境和灾害都是非常重要的, 近年来引起了各国的极大关注。

自19世纪初在实验室内合成氯气水合物以来, 国内外在天然气水合物形成条件以及相平衡条件开展了大量的实验研究^[4-6]。大部分均采用PVT可视化系统或者自行研发的反应釜开展实验研究^[4-6], 这些实验装置虽然可以直接观察到天然气水合物的生成状态, 但难以描述天然气水合物细微的生成和分解过程。近几年来, Takeya等^[7]采用X射线衍射研究了甲烷水合物的分解过程和自保护效应。刘勇等^[8]、舒碧芬等^[9]研究磁场特性与HCFC141b气

体水合物生成动力学间相互关系。孙长宇等^[10]采用激光闪射法研究冷冻剂R12水合物生成动力学, 进一步了解和研究水合物生成动力学的行为和过程。这些方法为研究水合物生成和分解动力学过程和特征提供了新的方法和思路。

本文利用X射线断层扫描系统(CT)对细观结构变化敏感性特点, 对甲烷-纯水体系的气水合物形成和分解过程进行了实验研究, 观察了甲烷水合物形成和分解的过程, 建立了CT试验参量模型, 研究甲烷水合物生成过程中形成质量变化, 论述了CT判别甲烷水合物的相平衡条件的特征和方法, 为CT开展多年冻土区多孔介质中气水合物生成和分解试验研究提供研究方法。

1 CT试验原理及特征参数计算模型

1.1 CT试验原理

CT扫描可以不扰动试验过程, 穿透非金属材料观察到样品内部, 用CT数(H)反映样品断层逐点密度信息^[11,12]。通常写为

2005-03-29 收稿, 2005-07-06 收修改稿

* 国家自然科学基金项目(批准号: 40471024)和中国科学院寒区旱区环境与工程研究所创新资助项目

E-mail: qbwu@lzb.ac.cn

$$H = H_0^{(\mu - \mu_w)} / \mu_{w_0}, \quad (1)$$

式中 μ_w 为纯水的吸收系数, μ 为待测单位体积元的吸收系数, 与物质的原子组分及密度相关. 标准条件下 CT 数 $H_0 = 1000$, $\mu_w = \mu_{w_0} = 1$. 但在目前实验装置条件下测得真空 ($\mu = 0$) 状态 CT 数 $H = -950$; 纯水 ($\mu_{w_0} = 1$) 的 CT 数 $H = 29.8$, 因此 H_0 和 μ_w 产生了变化, 根据(1)式和真空以及纯水 CT 数得到

$$H = 980(\mu - 0.9694). \quad (2)$$

根据物质对 X 射线的吸收原理, X 射线被物质吸收是由于原子内层电子吸收射线能量发生能级跃迁的结果, 只与原子组分及物质的量有关, 与物体的化学结构和相态基本无关. 因此对某种气体与水组合生成的水合物, 是以水和气两种分子的混合或化合形态存在的, 对各种组合都可以写成

$$\mu = \mu_g G + \mu_w W, \quad (3)$$

式中 μ_g 为标准气压下气体的 X 射线吸收系数, G 为相对标准气体的气体密度比; μ_w 为标准气压下水的 X 射线的吸收系数, W 为相对纯水的水体密度比.

为确定 CT 数据能够区分试验物质, 对不同状态形成气水合物、水、高压甲烷气体和冰在试验条件下进行多次 CT 扫描测量, 测量结果表明在水合物反应釜内水的 CT 数介于 0—50; 甲烷水合物介于 -850—-150; 甲烷气体介于 -850—-950. 因此通过 CT 可以非常清晰地得到甲烷水合物的形成和分解过程.

1.2 CT 特征参量模型

由于 CT 数仅与物质成分及密度相关, 不同压力下气体区域的 CT 数发生着稳定的线性变化. 压力是水合物生成过程重要参数, 因此通过对不同压力下测得的气、水区 CT 数进行线性回归得到:

$$H_g = 8.241(P + 0.1) - 950, \quad (4)$$

$$H_w = 1.334(P + 0.1) + 29.8, \quad (5)$$

式中 H_g 和 H_w 分别为甲烷气体和水的 CT 数, 通

过方程(3), (4)和(5)得到

$$\text{气体区: } \mu = \mu_g G = 0.00841(P + 0.1), \quad (6)$$

$$\text{水区: } \mu = \mu_w W = 0.00136P + 0.9999, \quad (7)$$

标准大气压下 $G = 1$, 压力表读数 $P = 0$, 得到标准气压下水和气体的 X 射线吸收系数分别为 $\mu_g = 0.000841$, $\mu_w = 0.9999$.

理想状态下 1 m^3 甲烷水合物水体密度比 $W = 0.81$, 分子量为 18, 即含有 44997 mol 水; 水/气分子比 $N = 5.75$, 即含有 7825.6 mol 甲烷; 1 mol 标准气体占据 22.4 L, 即可能排出天然气 180 m^3 . 标准条件气密度 $D_G = 44.64 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $G = 1$, 由此估算理想水合物气密度比 $G = 180$. 由(1)–(3)式算出: $H_{\text{ideal}} = -35.16$. 那么理想水合物对 X 射线吸收贡献量为

$$L_{\text{ideal}} = (H_{\text{ideal}} + 950) \times A_R. \quad (8)$$

为提高分析的准确性, 减小装置、水、气边界卷积效应对数据的影响, 在气水合物生成前对多个层面进行扫描, 测量出各个感兴趣区的 CT 数, 并计算系统偏差量 $D = (H_{\text{ME0}} + 950) \times A_R$, 其中 H_{ME} 为测区平均 CT 数, A_R 为测区面积. 气水合物生成后同一区域水合物的射线吸收贡献累积量为

$$A = (H_{\text{ME1}} + 950) \times A_R, \text{ 获得 CT 有效贡献量:}$$

$$L = A - D = (H_{\text{ME1}} - H_{\text{ME0}}) \times A_R, \quad (9)$$

则形成质量可以定义为

$$C = L / L_{\text{ideal}}. \quad (10)$$

CT 有效贡献量 (L) 变化与温度、压力、容积和试验方式间的关系直观地反映了气水合物形成过程. 在试验过程中只要进行了扫描, 就可以对任何感兴趣区气水合物的形成质量 (C) 进行计算和分析.

2 实验装置和方法

2.1 水合物反应釜实验装置

试验反应釜装置如图 1 所示. 反应釜直径为 100 mm, 长度为 240 mm, 体积为 1840 mm^3 . 反应釜装置设计指标 10 MPa, 温度范围 -30—30 $^{\circ}\text{C}$. 反

反应釜采用高强度铝合金材料制成, 反应釜内试验温度通过低温循环冷浴(精度为 0.1℃)控制, 采用热敏电阻来测量. 通过甲烷气瓶内压力来控制实验压力条件, 采用压力表读数来记录试验过程中压力变化. 压力表精度为0.01 MPa.

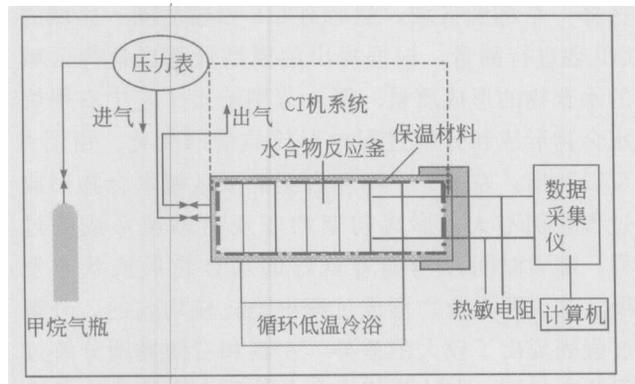


图1 甲烷气水合物实验装置

2.2 试验过程

气水合物形成试验采用纯水和纯甲烷气体, 探讨其水合物形成过程和分解过程. 首先往反应釜内注入 800 mL 水, 然后抽真空, 保持 24 h 不泄漏, 对反应釜进行扫描, 并确定扫描的层数和层位. 然后往反应釜内充甲烷气体, 使反应釜内达到一定的压力(超过相平衡压力 2 MPa), 温度条件设定为 276.5 K, 在保持层位不变, 再次扫描. 试验中超声雾化方法搅拌未获得成功, 所以采用摇动反应釜来对其进行搅拌. 确定水合物初次形成主要是根据压力变化. 当甲烷气水合物形成后, 立刻对试样进行 CT 扫描, 维持 4—5 h, 再次进行扫描; 然后继续摇动, 当水合物再次形成, 重新定位再进行 CT 扫描, 这样往复几次, 直至获得较好的甲烷水合物

形成状态. 然后升高温度至一定相平衡条件, 甲烷水合物开始分解, 立即进行 CT 扫描, 直至反应釜内尚有少部分甲烷气水合物, 其间每隔 5 h CT 扫描一次. 然后再次降低温度和升高反应釜内的压力, 直至甲烷气水合物充分形成, 再形成过程中进行多次 CT 扫描. 最终再降低反应釜内温度至 -5℃ 后, 排空多余气体, 取出气水合物作点燃试验. CT 扫描时间一般主要根据试验进程来合理安排, 每次试验扫描 15—20 次, 每次 9 层.

3 试验结果分析

3.1 甲烷水合物形成和分解 CT 图像

根据 X 射线对不同组分吸收系数而导致的密度差异, 可以清楚地就显示某一层位(选择 76 cm 处)甲烷气水合物形成和分解过程的图像(图 2). 晶体生长是空间的不连续性和非均匀化过程, 结晶首先从浓厚的环境中产生, 结晶潜热必须及时从界面处运输出去, 然后才能发生凝固过程^[13], 由图 2 水合物的结晶充分反应了这一过程. 图 2 可以看出, 甲烷水合物经 6 h 后, 首先从甲烷-纯水的接触面和反应釜边界面开始形成, 形成初期非常疏松. 随着试验时间延长, 水合物结构由开始较为“疏松”向密实状态发展, 水合物形成初期较大的空隙被逐渐充填, 密度愈来愈大. 大约进行 52 h 后, 水合物基本达到较好形成状态. 然后开始实施水合物分解过程. 分解过程是由最初反应釜边界面和甲烷气与水合物接触面的中部开始, 分解过程中水合物结构也会由密实向疏松状态发展. 分解后当温度再降低后, 甲烷水合物又会再次形成, 形成过程仍然有从疏松向逐渐密实状态发展, 孔隙被逐渐充填.

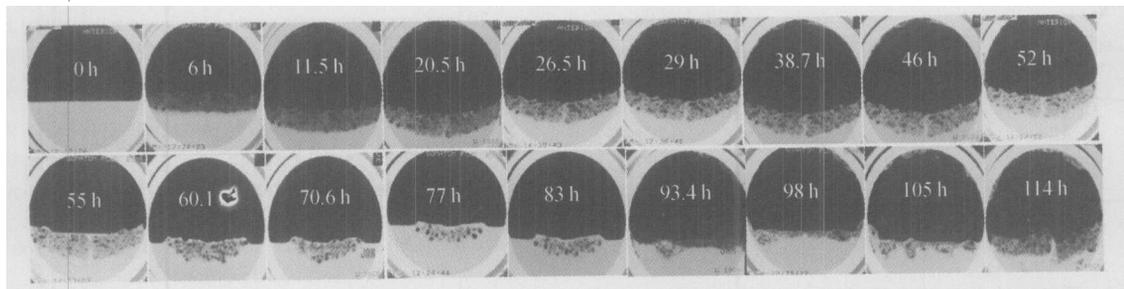


图2 甲烷气水合物形成和分解过程图像

3.2 甲烷水合物形成和分解过程

实验过程中 CT 扫描了 9 层, 获得了一个 9 层计算的平均值. 图 3 为压力和 9 层平均 CT 有效贡献量(L)随时间的变化曲线. 从图 3 可以看出, 气水合物初期形成过程具有较为明显的突发性, 然后才逐渐朝着良好的形成状态发展, 当形成至一定状态后升高温度开始分解. 然后在一定过压条件下, 升高温度并不能够立刻使气水合物发生分解, 且在升高温度过程中气水合物仍然会发生缓慢的增加, 当达到一定温度条件后气水合物开始分解, 分解速度较慢, 当温度超过相平衡条件时才会迅速发生分解, 在 5 h 左右时间内就全部分解(如图 4 所示).

为了探讨分解后水合物的再形成过程, 实验过程中又降低了温度至 275.5 K, 再补充升高 0.5 MPa 的压力, 气水合物又开始迅速形成, 再次形成的水合物质量要高于第一次形成质量(如图 3 所示). 再次形成的气水合物的 CT 有效累计贡献量是初次形成的 1.4 倍.

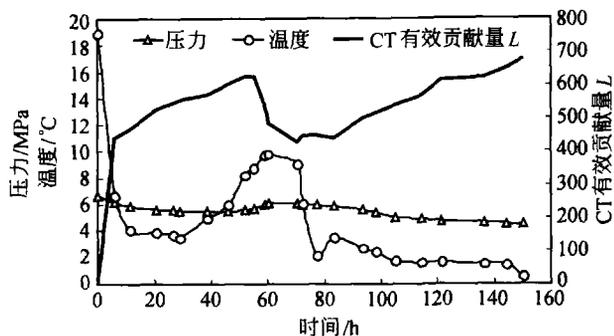


图 3 CT 有效贡献量 L、温度和压力随时间变化

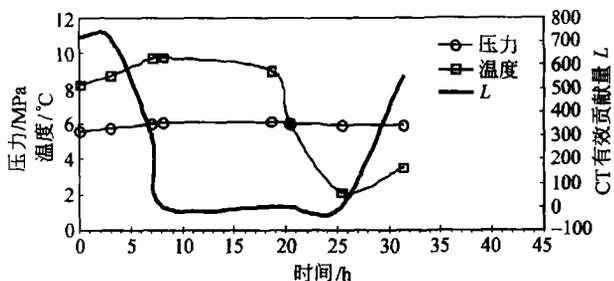


图 4 甲烷水合物分解过程中 CT 有效贡献量、压力和温度随时间变化

3.3 水合物相平衡条件的测定方法

为了能够更加清晰地描述甲烷水合物的形成和分解过程, 试验中选择特定区域研究了水合物的形成和分解过程的 CT 参数特征的变化. 特定区域选择如图 5 所示. 分别在水合物的左侧、中间和右侧选择一个椭圆区域, 然后对 CT 扫描后同一区域的 CT 数进行测量, 根据提出的模型计算出选择区域的水合物的形成质量. 图 6 分别给出了左中右甲烷水合物形成和分解过程中形成质量的变化. 由图 6 可以看出, 左侧、中间和右侧椭圆区域水合物形成过程差别不大, 形成初期均表现出迅速形成的过程, 随着时间逐渐朝着良好的水合物形成状态发展. 这说明水合物形成过程中是比较均匀的, 分解过程表现出了较大的差异, 左侧和右侧椭圆分解过程基本相同, 在达到相平衡条件后水合物均能够迅速分解且分解较为彻底. 但中间椭圆区域水合物和左右两侧区域水合物的分解过程就有较大差异, 分解速度慢于左右两侧, 这个特点表现的非常突出.



图 5 选定水合物椭圆区域

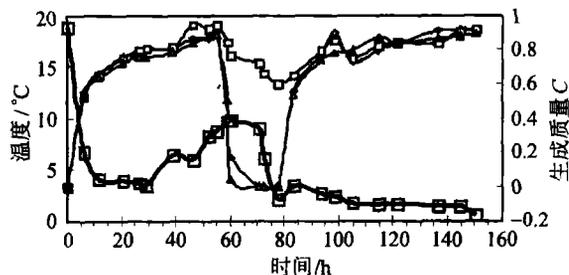


图 6 特定水合物区域的形成质量 C、温度随时间变化特征

□ 温度; ○ 左侧生成质量; □ 中间生成质量; △ 右侧生成质量

CT 试验下的这种差异恰好可以被用来判定是实验过程中的水合物形成相平衡条件,且这种差异可以较为精细和准确地得到甲烷水合物的形成和分解的相平衡条件.

4 结论

(1) X 射线断层扫描系统(CT)能够从 CT 数上清楚分辨水、甲烷气和水合物,充分地表现甲烷-水体系的气水合物形成和分解过程的图像. 甲烷水合物初期形成过程较为迅速,但整个结构表现出较为“疏松”特点,随着孔隙被逐渐填充,甲烷水合物由疏松向密实状态发展.

(2) 在分解过程中,升温条件在未超过相平衡条件时,升高温度基本对甲烷水合物的分解没有影响,但在温度条件超过相平衡条件后,甲烷水合物迅速分解,且分解速度较快,5h 左右完成整个分解过程.

(3) 甲烷水合物形成过程整体表现出较为均匀,差别较小. 但分解过程中,靠近反应釜壁的分解速度要远大于中间分解速度,在靠近反应釜侧壁全部分解完成后,中间仍保留部分甲烷水合物. 因此这种差异可以被用来精确地判断甲烷水合物的形成和分解的相平衡条件.

致谢 邢莉莉、邓友生、冯小太参加了大量室内甲烷水合物的 CT 实验工作.

参 考 文 献

1 史斗,孙成权,朱岳年. 国外天然气水合物研究进展. 兰州:

兰州大学出版社,1992,249

- 2 Bishnoi P R, Dholabhai P D. Equilibrium conditions for hydrate formation for a ternary mixture of methane, propane and carbon dioxide, and methanol. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, (158—160): 821—827
- 3 Ershov E D, Yakushev V S. Experimental research on gas hydrates decomposition in frozen rocks. *Cold Regions Science and Technology*, 1992, 20(2): 147—156
- 4 梅东海,廖健,王璐琨,等. 气体水合物平衡生成条件的测定及预测. *高校化学工程学报*, 1997, 3(11): 225—230
- 5 刘芙蓉,王胜杰,张文玲,等. 冰-水-气生成天然气水合物的实验研究. *西安交通大学学报*, 2000, 34(2): 66—69
- 6 孙志高,樊栓狮,郭开华,等. 天然气水合物形成条件的实验研究与理论预测. *西安交通大学学报*, 2002, 36(1): 16—19
- 7 Takeya S, Ebinuma T, Uchida T, et al. Self-preservation effect and dissociation rates of CH₄ hydrate. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237—239 (2002): 379—382
- 8 刘勇,郭开华,梁德青,等. 在磁场作用下 HCFC-141b 制冷剂气体水合物的生成过程. *中国科学, B 辑*, 2003, 33(1): 89—96
- 9 舒碧芬,马晓林,郭开华,等. 磁场特性与作用方式对 HCFC-141b 气体水合物生成过程的影响. *中国科学, B 辑*, 2004, 34(2): 143—147
- 10 孙长宇,陈光进,郭天明. 用激光散射法研究制冷剂 R12 水合物的生成和分解动力学. *中国科学, B 辑*, 2003, 33(4): 325—331
- 11 蒲毅彬. CT 用于冻土实验研究的方法介绍. *冰川冻土*, 1993, 15(1): 196—198
- 12 蒲毅彬. CT 用于冻结土、岩及冰的无损动态试验研究. *自然科学进展*, 1998, 8(2): 251—253
- 13 张克从,张乐德. 晶体生长. 北京:科学出版社,1982