

瓦斯水合物在含煤表面活性剂溶液中生成影响因素

吴强 张保勇

黑龙江科技学院安全工程学院, 哈尔滨 150027

摘要 为促进瓦斯水合物快速生成以预防煤与瓦斯突出, 利用可视化实验系统, 进行了 14.3~25.4 °C 和 18.66~26.70 MPa 条件下三种含煤表面活性剂溶液体系中瓦斯水合物生成过程的实验研究, 得到了生成过程的 $p-T-t$ 关系. 结合水合物生成速度和含气率等计算模型对实验数据进行了计算, 并对计算结果和实验过程进行了分析. 结果表明: 表面活性剂的加入缩短了水合物生成诱导时间, 提高了生成速度和含气率, 合成的水合物样品含气率达到 136~150; 多孔介质(煤)的存在对水合物的生成有较小的延缓; 记忆效应对瓦斯水合物生成影响显著, 在拥有水合物分解残余五面体环等结构的实验体系中, 水合物生成诱导时间缩短 10~20 倍.

关键词 瓦斯; 水合物; 表面活性剂; 生成速度; 记忆效应; 影响因素

分类号 TD 713

气体水合物(natural gas hydrate)是小分子气体(CH₄、C₂H₆、C₃H₈、C₄H₁₀、CO₂等)与水在高压、低温条件下形成的一种类冰的、非化学计量的、笼形晶体化合物^[1-3], 具有高储气量、高分解热的特点. 鉴于此, 笔者提出了利用瓦斯水合固化机理预防煤矿瓦斯灾害的方法. 该方法的基本原理^[4-8]可概述为: 利用气体水合物高密度吸收和固结甲烷等小分子气体的特性, 研究瓦斯水合物在煤层环境条件下形成与分解的机理和影响因素, 采用中高压注水和向水中添加有利于水合物形成的表面活性剂的方法, 使煤层中大部分气态瓦斯转化成固态瓦斯(水合物), 可大大降低煤层瓦斯压力及其梯度; 当进行采掘工作时, 因水合物分解热高、水合瓦斯区周围煤岩的传热系数小, 破煤时瓦斯水合物不能迅速分解, 高压瓦斯流在短时间内难以形成, 可避免煤与瓦斯突出事故的发生.

瓦斯水合作用预防煤与瓦斯突出的关键是水合物能在矿井煤层中生成, 因此开展瓦斯水合物生成过程影响因素研究, 寻求各因素对水合物生成的作用规律十分必要. 为此, 本文研究了三组含煤表面活性剂溶液体系(T40、T80、T40/T80)中瓦斯水合物的生成过程, 利用生成速度和含气率计算模型对实验数据进行了分析, 为利用瓦斯水合固化机理预防煤与瓦斯突出技术的应用奠定基础.

1 水合物生成速度和含气率的确定

根据水合物生成过程中任意两时刻 t_1 、 t_2 的时间差 τ (min)及水合物体积方程, 可建立水合物生成速度 $V_{\text{hyd}}(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, 计算模型为:

$$\frac{dV_{\text{hyd}}}{dt} = \left[V_{\text{W}} + \left(\frac{1}{\rho_{\text{H}}} - \frac{1}{\rho_{\text{W}}} \right) m_{\text{W}} \right] \frac{10^{-6}}{\tau/60} \quad (1)$$

式中, V_{W} 为水合物生长过程中转化为晶腔的水的体积, cm^3 ; m_{W} 为反应过程中消耗水的质量, g ; ρ_{W} 为水的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; ρ_{H} 为水合物空腔的密度, II型水合物取 $0.786 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

气体水合物的储气性能通常以一定条件下的储气密度或含气率来表示, 即一定条件下单位体积水合物所含有的气体量^[9]. 其数学模型为:

$$\nu = \left[\frac{p_1 V_1}{Z_1 R T_1} - \frac{p_2 (V_1 + V_{\text{W}} - V_{\text{H}})}{Z_2 R T_2} \right] \frac{22.4}{V_{\text{H}} \times 10^{-3}} \quad (2)$$

式中, p 、 V 和 T 均为状态函数, 分别表示气体的压力(Pa)、体积(m^3)、温度(K); R 为气体常数; Z 为气体压缩因子; V_{H} 为水合物生成量, cm^3 .

2 实验部分

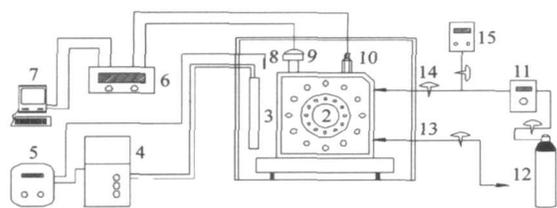
2.1 实验系统及样品

结合本项目对实验装置功能的特殊要求, 自行设计建造的实验系统见图 1, 主要由高压釜(缸体)、恒温空气浴、增压系统、温压测定系统、数据采集和摄像系统组成. 其中, 高压釜容积为 318cm^3 ; 温度传感器测温范围为 $0 \sim 100 \text{°C}$, 测量精度为 $\pm 0.1 \text{°C}$;

收稿日期: 2006-02-26 修回日期: 2006-08-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 50374037, No. 50574038); 黑龙江省经委科技攻关项目(2006)

作者简介: 吴强(1959-), 男, 教授, 博士



1—高压釜;2—可视窗;3—制冷窗口;4—制冷器;5—温控系统;
6—数据采集服务器;7—专业计算机;8—温控探头;9—温度传感器;
10—压力传感器;11—增压泵;12—瓦斯气源;13—空气浴;
14—针形阀;15—真空泵

图 1 高压实验设备系统图

Fig.1 Experimental set-up for high pressure test

压力传感器最高可测 40 MPa, 测量精度 0.03%.

本文实验研究了三个含煤表面活性剂体系, 具体参数见表 1. 主要实验样品有: 合成瓦斯气源(组分为: 甲烷 85.77%, 乙烷 4.27%, 丙烷 3.86%, 二氧化碳 6.10%, 购自大庆市雪龙气体有限公司), 表面活性剂 T40、T80(购自温州市东升化工试剂厂), 煤样(分别由北京西山矿和鸡西杏花矿提供), 以及蒸馏水等.

2.2 实验步骤

实验操作步骤主要包括高压釜清洗和实验进行两部分. 清洗过程主要分四步: (1)抽真空. 将进气

表 1 各实验系统参数

Table 1 Parameters of every experimental system

实验系统	表面活性剂	浓度/(mol·L ⁻¹)	系统构成	环境条件	
				温度/°C	压力/MPa
1	T40	1.0×10 ⁻³	气-液-煤-水合物	14.3~19.7	19.68~22.70
2	T40	2.0×10 ⁻³	气-液-煤-水合物	19.9~25.4	23.02~26.70
3	T40/T80=1:1 (体积比)	1.0×10 ⁻³	气-液-煤-水合物	17.0~22.2	18.66~20.90

阀与真空泵相接, 对高压釜进行抽真空, 至压力传感器指示值不再下降时结束. (2)吸入蒸馏水. 打开气液排放阀, 借助高压釜中存在真空压力, 将适量的蒸馏水吸入高压釜中. (3)压入瓦斯气. 将三向阀打开为换气方向, 再把进气阀及气源的缓冲阀打开, 最后打开气源阀, 借助瓦斯气源本身的压力压入高压釜, 当压力表的显示达到一定的压力(3.0 MPa)时关闭气源、缓冲阀等. (4)气液排出. 打开排放阀, 将废液和气体排出. 高压釜清洗如此重复三次.

实验进行操作主要分五步: (1)对已清洗完毕高压釜再次抽真空; (2)吸入表面活性剂溶液, 操作步骤分别同高压釜清洗过程的步骤 1 和 2, 当溶液达到视窗的 1/2 时停止吸液; (3)压入瓦斯气, 由于气源本身的压力不足以达到瓦斯水合物的生成压力, 所以还要对压入高压釜的气体通过增压泵对其加压, 加压完毕后关闭进气阀; (4)用空气浴将高压釜罩住, 并调节制冷设备的智能温控仪, 制冷设备自动运行, 将空气浴调节到设定的温度, 开启数据采集系统对实验过程中的数据进行采集; (5)预测水合物生成的大约时间, 提前启动摄像或照相系统, 记录水合物生长全过程.

3 实验结果与分析

3.1 实验结果

利用数据采集系统, 获得三组实验体系中水合物生成过程的具体参数关系, 见图 2~4. 实验体

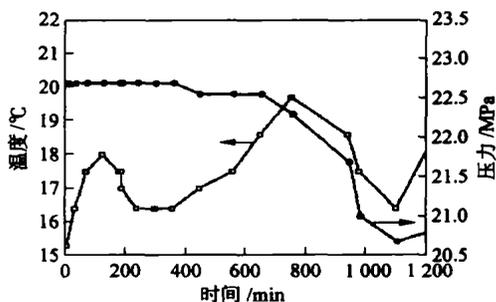


图 2 体系 1 中瓦斯水合物生成过程 $p-T-t$ 关系

Fig.2 Temperature and pressure data as a function of time for gas hydrate formation in System 1

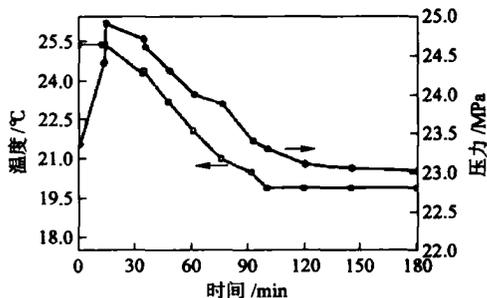


图 3 体系 2 中瓦斯水合物生成过程 $p-T-t$ 关系

Fig.3 Temperature and pressure data as a function of time for gas hydrate formation in System 2

系 1 中所加表面活性剂溶液没过煤体, 由于加入的溶液较多, 虽然气体压力较大, 但水溶液中气体过饱和和所需时间长, 通过直接观测法测得水合物生成诱

导时间为 404 min, 至 1 179 min 水合物生成基本结束. 由图 2 曲线, 水合物生成过程中, 随着气体的消耗, 高压釜内压力在缓慢减小. 404 min 时, 釜内出现宏观可视水合物晶体, 水合物进入生长阶段. 780 min 时, 温度曲线出现一波峰. 分析认为: 由于水合物生成速度较大、生成热释放速度较慢, 导致高压釜内温度升高. 通过实验图像观察发现, 水合物生成从煤体上表面开始, 逐渐向下蔓延, 而非在整个过饱和溶液中各向均匀生成. 说明煤体壁面对瓦斯和表面活性剂有吸附作用, 使该处形成有利于水合物生成的瓦斯富集区.

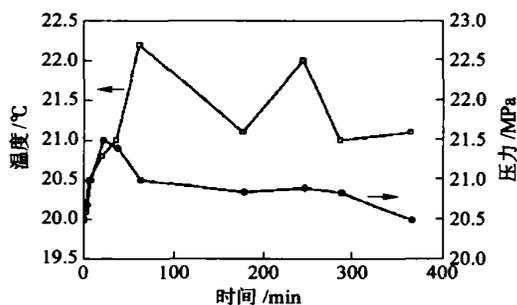


图 4 体系 3 中瓦斯水合物生成过程 $p-T-t$ 关系

Fig. 4 Temperature and pressure data as a function of time for gas hydrate formation in System 3

实验体系 2 中 811 min 时刻出现宏观可视水合物晶体, 故其生成诱导时间长达 811 min, 以此时刻为零点获得体系 2 的瓦斯水合物生成过程 $p-T-t$ 关系图 3. 由图 3 曲线所示, 由于高压釜内部分瓦斯

气体参与反应, 转化为水合物, 其体积量在不断减少, 生成过程中水合物以煤体和水的交界面为分界线, 分别向上、向下发展. 体系 2 中瓦斯水合物生成速度较快, 180 min 内即已生成结束, 这一特性对利用瓦斯水合作用防治瓦斯事故非常有利.

实验体系 3 是在前一次水合物生成基础上进行的, 即在前一次水合物生成完毕后, 采用降压法使其分解, 然后将分解后的气液混合物排出, 再次吸液加压进行本次实验. 在加压过程后期, 水合物即开始生成, 诱导时间仅有 47 min, 以此时刻为零点获得体系 3 瓦斯水合物生成过程 $p-T-t$ 关系图 4. 由曲线所示, 该实验过程中温度在 70 min、250 min 时分别出现一个峰值, 分析认为这种现象由生成热大且释放速度小所致. 由图 5 所示, 瓦斯水合物首先在煤体凸起的点生成, 因为此处经过含表面活性剂的水溶液润湿后, 气-固接触面积大, 容易吸附瓦斯. 图 5(a) 为生成开始时照片, 此时表面活性剂溶液液面基本位于高压釜可视窗 1/4 处, 部分煤体处于气相中. 图 5(b) 显示气-液-固三相界面处瓦斯水合物体积在扩大, 高压釜后壁有大量水合物生成, 水合物呈晶粒状, 并且质地疏松, 液面继续下降. 通过水合物中空隙的虹吸作用, 水溶液由下部继续向上部补给, 保持水合物继续生长, 图 5(c) 显示瓦斯水合物逐渐扩大和变厚, 覆盖了煤体和液面. 由于受实验室观察技术手段的限制, 煤体内部孔隙中水合物生成的微观现象无法获取.

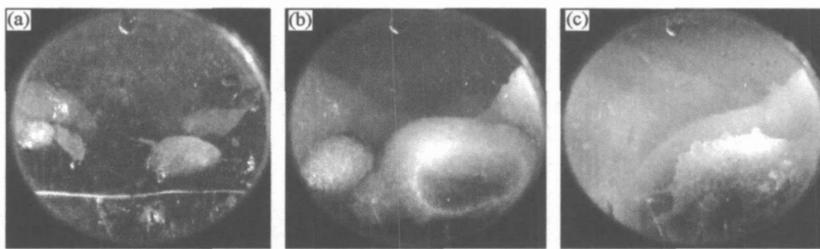


图 5 不同时刻瓦斯水合物在体系 3 中生成典型照片. (a) 0 min; (b) 13 min; (c) 40 min

Fig. 5 Typical photos of gas hydrate formation in System 3 at different time: (a) 0 min; (b) 13 min; (c) 40 min

通过实验过程的观察, 得到瓦斯水合物生成的诱导时间, 利用式(1)和(2)对实验数据进行计算, 得到水合物的含气率和生成速度, 结果见表 2.

3.2 结果分析

3.2.1 表面活性剂对水合物生成影响

由于非极性的烷烃类气体在水中的溶解度很低, 在静止的无促进剂体系中, 水合物的生成诱导时间长, 生成速度慢. 文献[10]研究表明 4.54 MPa、275.15 K 条件下, 在静止的甲烷-纯水系统中, 28 h

内无水合物生成. 表面活性剂可降低溶液的表面张力, 具有增溶、润湿、乳化等作用, 因此利用其增溶作

表 2 实验数据计算结果

Table 2 Calculated values of experimental data

实验系统	诱导时间/min	含气率	生成速度/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	水合物生成时热力学参数	
				温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/MPa
1	404	143.76	1.02×10^{-6}	15.3	20.20
2	811	149.35	5.45×10^{-6}	21.7	25.6
3	47	136.42	2.33×10^{-5}	20.0	20.66

用使反应体系中水溶液尽快达到过饱和,可以促进水合物快速生成. 分析本文计算结果(见表 2), 实验体系 1~3 中由于加入了表面活性剂 T40、T80 以及 T40/T80, 水合物的生成诱导时间较短, 含气率和生成速度较高. 本文合成的水合物样品含气率达到了 136~150, 而纯水中甲烷水合物的含气率却仅有 0~40^[11](在温度 277.55 K、压力 5.76 MPa、搅动速度 400 r·min⁻¹ 条件下). 分析认为, 表面活性剂的增溶作用加速了气体分子进入液相的速度, 增强了气-液-煤界面物质传递的强度, 保证了水合物络合过程中客体分子的供应, 因此表面活性剂的加入缩短了水合物生成的诱导时间, 使含气率及生成速度均有较大提高.

3.2.2 多孔介质(煤)对水合物生成影响

将本文的计算结果与文献[7]的不含煤表面活性剂溶液体系中水合物生成过程进行比较, 发现多孔介质——煤的存在对水合物的生成有较小的延缓. 分析认为, 这种现象可能是由于煤的低传热性引起的. 水合物的生成是一个放热过程, 而融化分解是吸热过程, 生成热和分解热是等量的. 通过水合物生成相平衡条件计算出其分解热可达 109 kJ·mol⁻¹, 水合物高分解热的物理特性决定了生成过程需要释放大量的热量, 因此生成过程中气体-溶液-煤三者界面间的传热程度决定了水合物生成状况. 由于煤的导热系数远远小于水, 所以在含煤的表面活性剂溶液体系中, 煤的低传热速度使水合物生成的热量无法较快传递, 进而阻碍了水合物的生成, 延长了水合物生成诱导时间. 但是这种现象的发生与煤样的结构、组分、气体组分、实验的热力学条件及表面活性剂的种类、分子结构等有关. 对于煤体内部水合物生成的微观现象, 受实验技术手段的限制, 现在仍没有较适宜的观察手段.

3.2.3 记忆效应对诱导时间的影响

由计算结果发现, 体系 3 的实验是在前一次水合物生成基础上进行的, 水合物生成诱导时间较短, 仅有 47 min. 观察发现^[7, 12]水合物分解时, 会残留下一部分结构, 当温度再次降低时, 水合物将易于生成; 分子力学研究认为, 水的五面体环等残余结构可以在 315 K 温度以下保持稳定, 导致水合物成核的平均诱导时间随着水源的变化而变化, 这种现象被称作“记忆效应”. 因此笔者认为在进行体系 3 的实验过程中, 高压釜中煤样可能含有前一次水合物分解后残余结构, 缩短了水合物生成的诱导时间, 加速了水合物生成. “记忆效应”对瓦斯水合物生成的诱

导时间有显著的影响, 在拥有水合物分解残余五面体环等结构的实验体系中, 水合物生成诱导时间缩短 10~20 倍.

4 结论

(1) 通过可视化水合物实验系统研究了瓦斯水合物在煤-表面活性剂体系中的生成, 得到了生成过程的 $p-T-t$ 关系, 利用含气率和生成速度模型进行了定量计算.

(2) 表面活性剂的增溶作用加强了气-液-煤界面的物质传递, 缩短了诱导时间, 提高了瓦斯水合物的含气率和生成速度.

(3) 利用“记忆效应”对瓦斯水合物生成的促进作用, 可将自然存在的冰融化为冰水态后用作煤层高压注水的水源, 这样可有效降低矿井煤层中瓦斯水合物生成区周围的温度, 且高压水中存在的冰粒可以起到添加晶种的作用, 缩短水合物生成的诱导时间, 加速瓦斯水合进程.

参 考 文 献

- [1] Keith A K. The brief information of gas hydrate. *Foreign Deposits Geol.* 1988(4): 20
- [2] Sloan E D. Clathrate hydrate of natural gas. New York: Marcel Dekker, 1990: 641
- [3] Konstantin A, Uchidin K A, Ripmeester J A. A complex clathrate structure showing bimodal guest hydration. *Nature.* 1999, 397: 420
- [4] Wu Q, He X Q. Preventing coal and gas outburst using methane hydration. *J China Univ Mine Technol.* 2003, 13(1): 7
- [5] 吴强, 李成林, 江传力. 瓦斯水合物生成控制因素探讨. *煤炭学报.* 2005, 30(3): 283
- [6] Wu Q, Huang G Z. *Mining Science and Technology.* Holland: A A Balkema Publishers, 2004: 233
- [7] 吴强. 煤层瓦斯水合机理实验研究[学位论文]. 江苏: 中国矿业大学, 2005
- [8] Wu Q, Zhang B Y, Wang y J, et al. *Progress in Safety Science and Technology.* Beijing: Science Press, 2005: 852
- [9] 章春笋, 樊栓狮, 郭彦坤, 等. 不同类型表面活性剂对天然气水合物形成过程的影响. *天然气工业.* 2003, 23(1): 91
- [10] 孙志高, 马荣生, 郭开华, 等. 表面活性剂对甲烷水合物储气特性影响的实验研究. *西安交通大学学报.* 2003, 37(7): 723
- [11] 孙志高, 郭开华, 王如竹, 等. 甲烷水合物形成促进技术研究. *工程热物理学报.* 2005, 26(2): 205
- [12] Sun C Y, Chen G J, Yue G L. The induction period of hydrate formation in a flow system. *Chin J Chem Eng.* 2004, 13(4): 527

Heterotrophic culture of *Chlorella* sp USTB⁰¹ and production of lutein

WANG Sugui^{1,2)}, LI Yawen³⁾, YAN Hai¹⁾, YANG Shuai²⁾, LIN Hai²⁾

1) Applied Science School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3) Department of Biological Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China

ABSTRACT The effects of carbon and nitrogen sources as well as carbon-to-nitrogen mass ratio on the growth of *Chlorella* sp USTB⁰¹ and the production of lutein were investigated under the condition of heterotrophic culture in dark. The results show that glucose and potassium nitrate were the best carbon and nitrogen sources to support the rapid and continuous growth of *Chlorella* sp USTB⁰¹ respectively. When glucose and potassium nitrate were used as the sole carbon and nitrogen sources and the initial concentration of nitrogen was $0.28\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the growth of *Chlorella* sp increased with the increase of carbon-to-nitrogen mass ratio in the range from 15 to 25. Potassium nitrate was the best nitrogen source to promote biosynthesis of lutein by *Chlorella* sp USTB⁰¹ and the content of lutein in the cells of *Chlorella* sp USTB⁰¹ declined with the increase of carbon-nitrogen mass ratio from 15 to 30.

KEY WORDS *Chlorella* sp; heterotrophic culture; lutein; carbon source; nitrogen source; carbon-to-nitrogen ratio

(上接第 758 页)

Influence factors of mine gas hydrate formation in surfactant solution containing coal

WU Qiang, ZHANG Baoyong

Safety Engineering & Technology School, Heilongjiang Institute of Science & Technology, Harbin 150027, China

ABSTRACT In order to promote mine gas hydrate formation quickly, which can prevent coal and gas outburst, the processes of gas hydrate formation in three reaction systems containing coal were investigated by utilizing the visible experimental installation under the condition of $14.3\text{--}25.4\text{ }^\circ\text{C}$ and $18.66\text{--}26.70\text{ MPa}$, and the correlations among pressure, temperature and time were obtained. Experimental data were analyzed based on the computation models of formation rate and volumetric proportion. The results show that the addition of surfactant shortens induction time and improves formation rate and volumetric proportion, and the volumetric proportion of synthetic hydrate samples can amount to 136–150; the existence of porous medium (coal) delays hydrate formation exiguously; the influence of memory effect on gas hydrate formation is notable, the induction time could be shortened by 10–20 times for the experimental system containing residual pentahedral ring structure.

KEY WORDS mine gas; hydrate; surfactant; formation rate; memory effect; influence factor