

表1 瓦斯水合物分解实验初始参数

Table 1 Initial parameters of gas hydrate decomposition experiment

实验体系	初始生成压力/MPa	THF 浓度 / mol/L	SDS 浓度 /g/L	分解温度 /℃
I	7	0	0.5	25
I-1	7	0	0.5	10
II	7	0.6	0	25
II-1	7	0.6	0	10

2.2 实验结果

基于数据采集系统采集到的温度和时间数据, 可得4种实验体系的温度-时间变化曲线图。

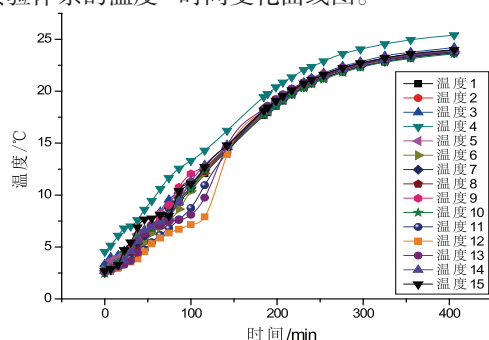


图3 体系 I 分解温度与时间关系曲线

Fig.3 Relationship Curve of Temperature and Time in System I

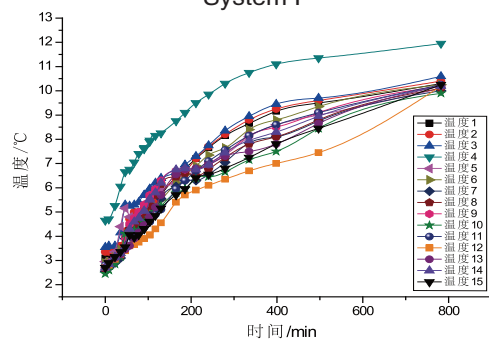


图4 体系 I-1 分解温度与时间关系曲线

Fig.4 Relationship Curve of Temperature and Time in System I-1

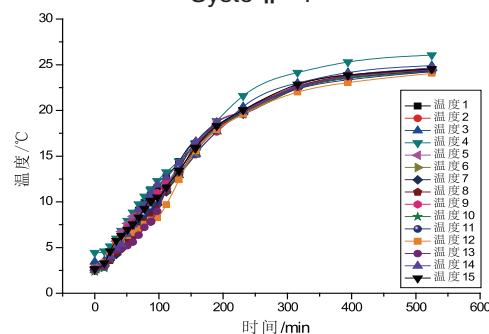


图5 体系 II 分解温度与时间关系曲线

Fig.5 Relationship Curve of Temperature and Time in System II

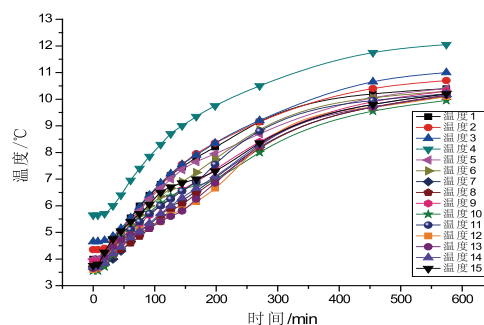


图6 体系 II-1 分解温度与时间关系曲线

Fig.6 Relationship Curve of Temperature and Time in System II-1

为了更好的达到研究反应体系的温度场分布, 实验反应釜15个温度传感器分上、中、下三层, 呈阵列分布, 每层5个。因此为了方便分析, 采用上、中、下三层的平均温度来分析, 由实验数据可得4种体系不同层面平均温度-时间变化曲线图。

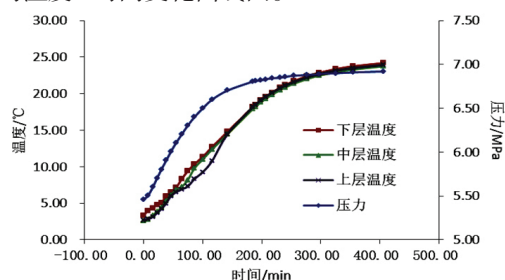


图7 体系 I 不同层面温度与时间关系曲线

Fig.7 Relationship curves of temperature with time of different layer in system I

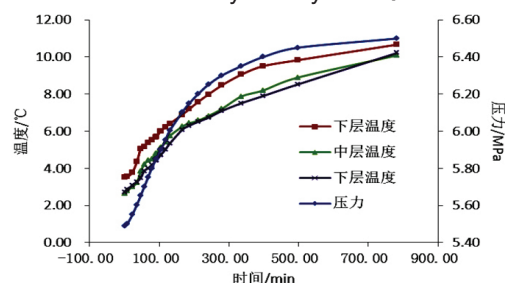


图8 体系 I-1 不同层面温度与时间关系曲线

Fig.8 Relationship curves of temperature with time of different layer in system I-1

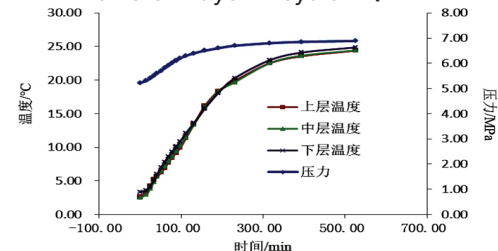


图9 体系 II 不同层面水合物生成温度与时间关系曲线

Fig.9 Relationship curves of temperature with time of different layer in system II

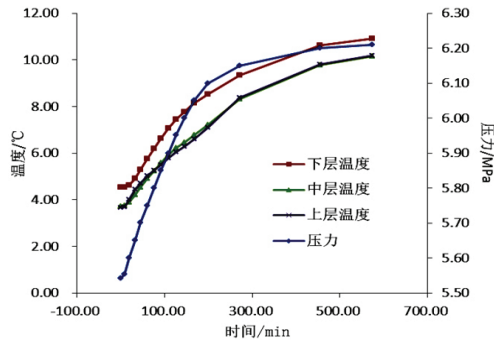


图10 体系Ⅱ-1不同层面水合物生成温度与时间关系曲线
Fig.10 Relationship curves of temperature with time of different layer in system Ⅱ-1

2.3 结果研究分析

2.3.1 分解速率的确定

从图3—图10初步分析可知, 瓦斯水合物的分解过程大致可分为早期的快速分解阶段、中期的缓慢分解阶段、后期的平稳分解阶段。早期快速分解阶段压力上升速度快, 体系温度上升速率快, 表现为大量瓦斯分解气逸出; 中期缓慢分解阶段压力上升缓慢, 温度上升速率变缓慢, 表现为产气量较小; 后期平稳分解阶段压力不再变化, 温度也基本不再变化, 体系基本不再产气, 微观表现为水合物的合成与分解呈动态平衡状态。

根据数据采集系统采集的数据, 采用平均分解速率为参数进行分解过程快慢的研究。瓦斯水合物的分解量 Δn 根据下列公式计算, 本实验体系中气体为高压状态, 因此采用可压缩气体状态方程:

$$PV = nZRT \quad (1)$$

式中 P , V , T 分别为气体的压力、体积和温度, n 为摩尔量, Z 为气体压缩因子, 则实验体系中两状态点1、2间的气体变化量即生成的水合物的物质的量由下式(2)确定:

$$\Delta n = \frac{P_2 V_2}{z_2 R T_2} - \frac{P_1 V_1}{z_1 R T_1} \quad (2)$$

平均分解速率 V 为单位时间内水合物的分解量, 可以表达为:

$$V = \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} \right) \quad (3)$$

式中: V —平均分解速率, mol/min;

p —反应釜内压力, MPa;

v —反应釜气相体积, m^3 ;

T —反应釜气相温度, $^{\circ}C$;

Z —气体压缩因子, 由软件计算得;

R —气体常数, $8.314J/(mol \cdot K)$;

Δt —反应时间, min。

由上述公式可计算出的相应阶段的平均分解速率。

表2 四体系不同阶段平均分解速率

Table 2 Average decomposition rate of system I at different stages

体系	快速阶段	缓慢阶段	平稳阶段
体系 I 下层	0.026352	0.007049	-0.00074
体系 I -1 下层	0.008819	0.0022	0.000242
体系 II 下层	0.022402	0.005664	0.000497
体系 II -1 下层	0.006818	0.001775	0.000147

2.3.2 实验结果分析研究

由图7、图8、图9、图10可知, 四种实验体系Ⅲ、Ⅲ-1、Ⅳ、Ⅳ-1, 每个实验体系三层的温度变化整个分解过程三层基本一致, 因此, 这四种实验体系只分析下层的分解速率。

实验体系 I: 0~64min为快速分解阶段, 分解过程温度曲线斜率最大, 分解速率最快, 此阶段的平均分解速率为0.026mol/min, 瓦斯产气量快速增大; 64~184min为缓慢分解阶段, 分解过程温度曲线斜率变缓, 此阶段的分解速率为0.007mol/min, 瓦斯产气量速率有所变缓; 184~405min分解过程曲线趋于平缓, 为瓦斯水合物的平稳分解阶段, 此阶段的分解速率为-0.00074mol/min, 瓦斯水合物趋于稳定, 基本不再产气, 相应的压力和温度也基本不再有所变化至分解结束。

实验体系 I-1: 0~165min为快速分解阶段, 分解过程温度曲线斜率最大, 分解速率最快, 此阶段的平均分解速率为0.0088mol/min, 瓦斯产气量快速增大; 165~496min为缓慢分解阶段, 分解过程温度曲线斜率变缓, 此阶段的分解速率为0.0022mol/min, 瓦斯产气量速率有所变缓; 496~782min分解过程曲线趋于平缓, 为瓦斯水合物的平稳分解阶段, 此阶段的分解速率为0.0002mol/min, 瓦斯水合物趋于稳定, 基本不再产气, 相应的压力和温度也基本不再有所变化至分解结束。

实验体系 II: 0~87min为快速分解阶段, 分解过程温度曲线斜率最大, 分解速率最快, 此阶段的平均分解速率为0.022mol/min, 瓦斯产气量快速增大; 87~231min为缓慢分解阶段, 分解过程温度曲线斜率变缓, 此阶段的分解速率为0.0056mol/min, 瓦斯产气量速率有所变缓; 231~524min分解过程曲线趋于平缓, 为瓦斯水合物的平稳分解阶段, 此阶段的分解速率为0.000497mol/min, 瓦斯水合物趋于稳定, 基本不再产气, 相应的压力和温度也基本不再有所变化至分解结束。

实验体系 II-1: 0~167min为快速分解阶段, 分解过程温度曲线斜率最大, 分解速率最快, 此阶段的平均分解速率为0.0068mol/min, 瓦斯产气量快速增大; 167~270min为缓慢分解阶段, 分解过程温度曲线斜率变缓, 此阶段的分解速率为0.0017mol/min, 瓦斯产气量速率有

所变缓；270–574min分解过程曲线趋于平缓，为瓦斯水合物的平稳分解阶段，此阶段的分解速率为0.000147mol/min，瓦斯水合物趋于稳定，基本不再产气，相应的压力和温度也基本不再有所变化至分解结束。

1) 同一实验体系，不同分解温度的研究分析

实验体系 I 与 I -1，实验体系 II 与 II -1，其实验体系都一样，但设定的恒温箱分解温度不一样。从图7与图8、图9与图10可以得知，分解温度为10℃时比分解温度25℃时，瓦斯水合物完全分解需要的时间长。例如实验体系 I 为25℃分解，分解时间为400min，而实验体系 I -1为10℃分解，分解时间为800min。很明显实验体系 I (400min) 小于实验体系 I -1 (800min)。

从图7与图8图中温度的变化趋势可知，实验体系 I (25℃分解温度)，温度场瞬时温升速率达到最大的时间为64min，此时对应的分解速率为0.026mol/min；而实验体系 I -1 (10℃分解温度)，温度场瞬时温升速率达到最大的时间为165min，此时对应的分解速率为0.0088mol/min。

从图9与图10图中温度的变化趋势可知，实验体系 II (25℃分解温度)，温度场瞬时温升速率达到最大的时间为87min，此时对应的分解速率为0.022mol/min；而实验体系 II -1 (10℃分解温度)，温度场瞬时温升速率达到最大的时间为167min，此时对应的分解速率为0.0068mol/min。

为了方便对比分析，在这里记温度场瞬时温升速率达到最大的时间为 $t_{瞬}$ ，分解速率记为 V ，对比分析见下表：

表3 瞬时温升速率所需时间和分解速率

Table 3 Time required for instantaneous temperature rise rate and decomposition rate

体系	I	I -1	II	II -1
$t_{瞬}/\text{min}$	64	165	87	167
$V/\text{mol/min}$	0.026	0.0088	0.022	0.0068

从表8中数值对比分析可知，温度场瞬时温升速率达到最大的时间，同一实验体系，25℃所需时间均小于10℃所需时间，对应的分解速率，同一实验体系，25℃的分解速率大于10℃的分解速率。

3 结论

本研究进行了大量的实验研究，实验测定了不同实验体系瓦斯水合物分解过程的温度场，分析了其温度场分布规律，依据推导出来的计算公式，结合实验数据，计算了分解速率，探讨了分解温度等因素对瓦斯水合物分解过程的影响，丰富了煤矿瓦斯水合分离新技术的基本理论，为水合物固化储运等技术研究提供一定了理论

依据。

(1) 瓦斯水合物的分解过程大致可分为早期的快速分解阶段、中期的缓慢分解阶段、后期的平稳分解阶段。早期快速分解阶段压力上升速度快，体系温度上升速率快，表现为大量瓦斯分解气逸出；中期缓慢分解阶段压力上升缓慢，温度上升速率变缓慢，表现为产气量较小；后期平稳分解阶段压力不再变化，温度也基本不再变化，体系基本不再产气，微观表现为水合物的合成与分解呈动态平衡状态。

(2) 对于瓦斯水合物分解来说，分解温度越高，温差越大，提供的热量也越多，供给瓦斯水合物分解的动力也越足，因此，瓦斯水合物分解的速度也越快，瓦斯水合物完全分解所需要的时间也越短；相反，设定的分解温度越低，温差越小，提供的热量较少，供给瓦斯水合物分解的动力不足，因此，瓦斯水合物分解的速度就较慢，瓦斯水合物完全分解所需要的时间也越长。

参考文献：

- [1]周莉红.冰点以下瓦斯水合物分解动力学研究[D].哈尔滨：黑龙江科技大学，2018：1–1
- [2]吴强.矿井瓦斯水合机理实验研究[D].徐州：中国矿业大学，2005：94–96
- [3]吴强，张保勇，孙登林，等.利用水合原理分离矿井瓦斯实验[J].煤炭学报，2009 (3)：361–365.
- [4]吴强.煤矿瓦斯水合化分离试验研究进展[J].煤炭科学技术，2014，42 (6)：81–85.
- [5]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，2007：9–10.
- [6]杨明军，孙慧茹，陈兵兵，宋永臣.水流动强化天然气水合物降压水解研究[J].工程热物理学报，2020，41 (2)：307–312.
- [7]李淑霞，李杰，靳玉蓉.不同饱和度的天然气水合物降压分解实验[J].化工学报，2014，65 (4)：1411–1415.
- [8]程传晓等.水合物封闭升温及降压分解气液迁移特性[J].制冷技术，2020，48 (1)：50–55.
- [9]吴强等.初始分解压力对瓦斯水合物分解特性的影响[J].黑龙江科技大学学报，2018，28 (5)：483–487.
- [10]展静，吴青柏，蒋观利.冰颗粒粒径对冰点以下甲烷水合物自保护效应的影响[J].天然气地球科学，2008，19 (4)：577–580.
- [11]王英梅，吴青柏，张鹏，展静，蒋观利.冰点以下甲烷水合物等压分解实验研究[J].天然气地球科学，2009，20 (02)：244–248.
- [12]温永刚等.冰点以下甲烷水合物密闭分解特性实验研究[J].低温工程，2013 (6)：10–14.