

第十二届世界煤气会议文件选编

(下 册)

城市煤气情报网

一九七七年十月

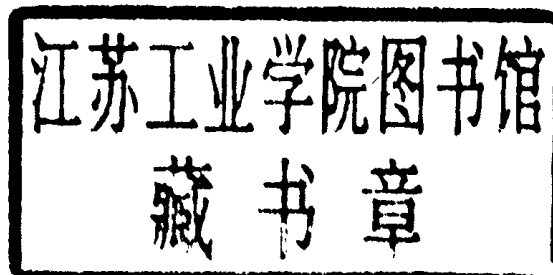
81.65083
384(12)
=1978
=2

第十二届世界煤气会议文件选编

(下 册)

内 部 资 料
注 意 保 存

81.65083/



城市煤气情报网

内 容 提 要

第十二届世界煤气会议于一九七三年六月在法国尼斯举行，国际煤气联盟所属各专题委员会在会上做了报告，许多成员组织的代表发表了技术论文。城市煤气情报网组织力量对部分会议文件进行了翻译和选编，分两册印行。下册收入国际煤气联盟天然气与贮存委员会、人工煤气生产委员会、煤气应用委员会三部分文件的译文共十六篇，内容包括天然气净化、加臭、地下储气、煤的加氢气化法、催化富气法、燃具点火、可燃气体性质等方面的技术论文十三篇和煤气应用委员会报告中的三个选题。

本书可供从事煤气生产、输配、运行管理、供应的工人、技术人员和从事煤气情报工作的同志参考。

33715

目 录

IGU/A10-73 天然气净化中所得冷凝液稳定的新方法	(1)
IGU/A11-73 固态天然气沉积物	(6)
IGU/A12-73 天然气在冷冻液化石油气溶液中储存	(11)
IGU/A13-73 用斯特雷馥法净化天然气	(18)
IGU/A14-73 英国天然气的加臭	(28)
IGU/A17-73 热效分离法回收火炬气中汽油的装置	(34)
IGU/A24-73 含水层贮气库封闭性试验的专门方法	(36)
IGU/A28-73 西德基尔地下煤气贮存设施	(41)
IGU/B3-73 煤的加氢气化法	(51)
IGU/B4-73 应用催化富气法生产代用天然气的最新进展	(61)
IGU/E17-73 可燃气体及有关物质的特性数据	(71)
IGU/E25-73 家用燃具中天然气的点火问题	(79)
IGU/E26-73 煤气燃烧器高温电气点火与控制装置	(86)
IGU/E-73 煤气应用委员会报告(摘译)	
燃烧产物的排放	(92)
以试验气和超负荷试验燃具	(99)
民用燃具的安全可靠性	(104)

IGU/A10-73 天然气净化中所得 冷凝液稳定的新方法

苏 B. A. 丁可夫 等

提 要

本文研究借助于水合物的结晶使冷凝液稳定的方法。此法系根据轻质烃在一定热力学条件下能与水结合生成水合物的特性而提出的。文中给出了实验室和现场研究的结果。水合物生成法和分段脱气法相比,在稳定的冷凝液中,丙烷含量减少8~12倍,丁烷减少3~5倍,戊烷减少1.5~2倍。本文还提供了此法的动力学数据。

引 言

本文提出一个饱和烃液稳定的方法,此法系基于一定热力学条件下轻质烃生成水合物的能力。

这种方法的实质,是在一定的压力、温度下,溶于较重的液态烃中的甲烷、乙烷、丙烷和丁烷与水结合,生成结晶水合物,而C₅以上的烃类不生成水合物。由于重度不同,这种水合物很容易同C₅以上烃类相分离。粗冷凝液(气体冷凝处的产物)是液态烃(C₅)和气态烃(C₁~C₄)的混合物。因此,气态烃生成水合物是在“液-液”系统中实现的。为采用此法于冷凝液稳定并降低能量消耗,确定水合物生成过程的热力学参数和动力学依据是很重要的。

一、相 图

如所周知,只有在一定温度、压力下,物质才能以某种状态(气态、液态或结晶)稳定存在。为确定已知温度、压力下的物质状态,必须应用根据实验数据而制成的状态图。在稳定过程中,水合物是在“液态烃——水”系统中生成的。让我们借助于丙烷——水混合物的相图来考察一下当压力稍低于丙烷临

界压力的情况下该系统的性质。显然,在所考察的压力、温度范围内,丙烷以气、液、固三态之一存在。考察了水合物生成的范围我们就会知道,单组分水合物生成的一般方程式为:



此处M为生成水合物的烃分子, n 为水分子数目。根据此式和状态图,我们可写出在“生成水合物的烃——水”系统中四种平衡状态的方程式:

1. $M_{气} + nH_2O_{液} \rightleftharpoons M \cdot nH_2O_{固}$
2. $M_{气} + nH_2O_{冰} \rightleftharpoons M \cdot nH_2O_{固}$
3. $M_{液} + nH_2O_{液} \rightleftharpoons M \cdot nH_2O_{固}$
4. $M_{固} + nH_2O_{冰} \rightleftharpoons M \cdot nH_2O_{固}$

由方程式1和2确定的平衡状态,研究得最多。方程式4的平衡系统尚未研究。最近,使用固体煤气的问题已引起人们的特别注意,因此,“生成水合物的固态烃——水”系统的平衡问题值得重视。

在冷凝液稳定过程中,水合物的生成遵循方程式3, 此处M_液表示C₁~C₄的混合物。考察典型的“烃——水”系统的P-T相图(图1),可得出在“生成水合物的烃——

水”系统中水合物生成时相变特性和方式的更清晰的概念。

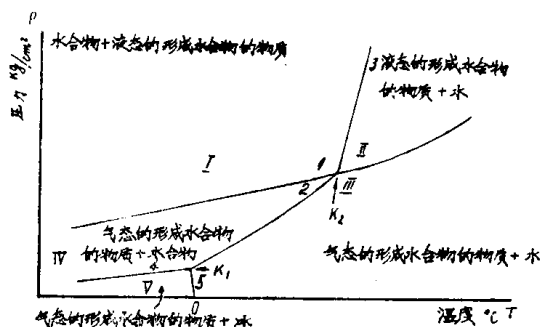


图1 烃的水合物 P-T 相图

从图中可看出，系统的性质受压力、温度影响并受平衡曲线1、2、3、4、5所划定的区域(I、II、III、IV、V)所规定。这些曲线是：

1. 被水蒸汽饱和的烃M的蒸汽压。在这条线以下，M为气态，在这条线以上，M为液态；
2. 在“气——水”系统中，水合物生成的平衡条件；
3. 在“生成水合物的液态烃——水”(“液——水”)系统中，水合物生成的平衡条件；
4. 在“气——冰”系统中，水合物生成的平衡条件；
5. 烃M溶于水的过程中，水的冰点降低。

这些平衡曲线划出的区域是：

- I、生成水合物的液态烃和水合物共存区域；
- II、生成水合物的液态烃和水共存区域；
- III、生成水合物的气态烃和水共存区域；
- IV、生成水合物的气态烃和水合物共存区域；
- V、生成水合物的气态烃和冰共存区域。

由图1明显可见，与水合物共存的区域为I和IV。各条平衡线相交于 K_1 和 K_2 点，这两点的特征是四相共存。 K_1 点共存有生成水合物的气态烃、液态水、水合物和冰； K_2 点共存有水合物、生成水合物的液态烃、气态烃及水。从图中可见，在等于或高于四相点 K_2 的压力下，水合物的生成遵循方程式3。

二、粗冷凝液稳定的实验室和半工业研究的方法与设备

让我们考察一下饱和烃冷凝液稳定的某些实验结果。实验是用苏联库特——赛威尔斯基油田的不稳定冷凝液来进行的。将冷凝液样品装入容积100米³的专用容器中。分离压力为28公斤/厘米²，分离温度定为21°C。

实验室实验的目的是：

1. 研究使溶于未稳定冷凝液的轻质烃结合为水合物以获得稳定冷凝液的可能性；
2. 研究从水——水合物的混合物中分离出所得到的稳定冷凝液的可能性；
3. 研究所获冷凝液馏出物的成分；
4. 研究上述过程的动力学机理。

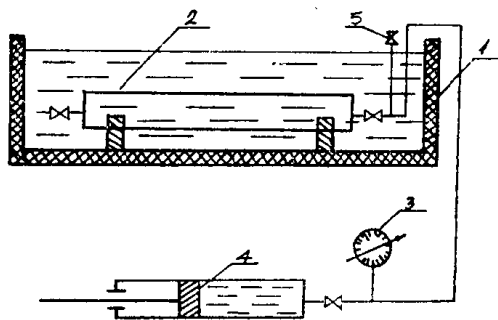


图2 冷凝液稳定的实验室装置图

1. 恒温槽 2. 采样器 3. 压力计 4. 注满水的划分刻度活塞 5. 样品抽出阀

图2是借助于水合物的生成使冷凝液稳定的实验室装置的原理流程图。恒温槽1内装有采样器2，采样器内注入未稳定的冷凝液。采样器与容积200厘米³带刻度的活塞

箱4相连结。压力由压力计3测量。实验程序如下：将装有未稳定冷凝液的采样器与充水的活塞箱相连通。借助于活塞将连接管和加料管中的空气通过阀门5排出。于是系统（从活塞箱到采样器）中的压力与样品的抽出压力不平衡。然后打开采样器与活塞箱之间的节流阀。恒温槽内装有水和冰的混合物。由于注入的未稳定冷凝液的温度降低，系统压力也因体积缩小而降低。压力计指示出压力变化。压力平稳后，用活塞将水注入到采样器中。注入水量通过活塞箱上的刻度来计量。为使采样器中的冷凝液和水更好的混合，要进行搅拌。水合物生成过程停止后，将采样器竖放。静置十分钟，使冷凝液与水——水合物混合物相分离，然后将冷凝液抽出。盛有水合物和水的采样器加热到30℃，使水合物分解。分解过程得到的烃和稳定后的冷凝液取出供实验分析。

将实验结果制成表，并以图表示。图3为系统压力降低的实验曲线。这种压降是由于在未搅拌的情况下装有未稳定冷凝液的采样器由21℃冷却到0℃的结果。曲线1表示未加水的情况；曲线2表示加入5毫升水的情况；曲线3表示加入16毫升水的情况。

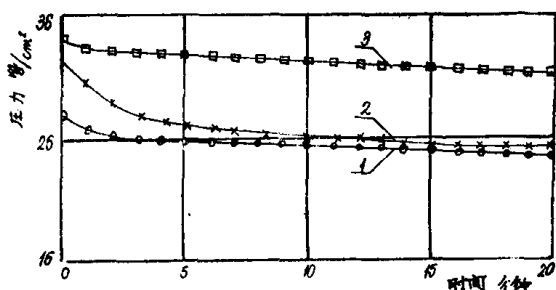


图3 采样器由21℃冷却到0℃过程的压力变化

从图3可见，加水引起系统起始压力增高。在头两三分钟内，系统压力急剧下降，然后只微小地变化。加水时压降速率较高。在5~15分钟内，曲线1的压降速率是0.5大气压，而曲线3是1大气压。其理论根据

是：曲线1表示采样器中未稳定的冷凝液在冷却时体积缩小使系统压力降低。当加水时，由于扩散作用，不用机械搅拌水合物就可生成，从而使压力降低的速率增加。

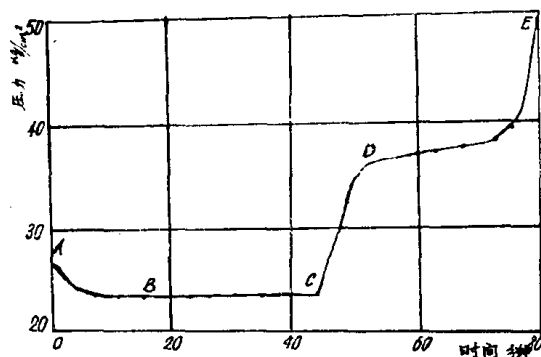


图4 水合物生成过程采样器中的压力变化

图4表明水合物生成过程的压力变化。这一图线有4个显著不同的部分。曲线AB表示在冷却过程中体积缩小引起的压力降低；曲线BC表示未稳定的冷凝液冷却到0℃而未继续降温时的稳定压力；曲线CD表示开始向采样器中加水，水合物开始生成，这部分曲线是上升的，表明加水速度较高；曲线DE压力变化的特征表示水合物很快生成，由于加水量不变，这段曲线的压力不变；压力急剧增加到DE的终点，说明水合物生成过程的结束。

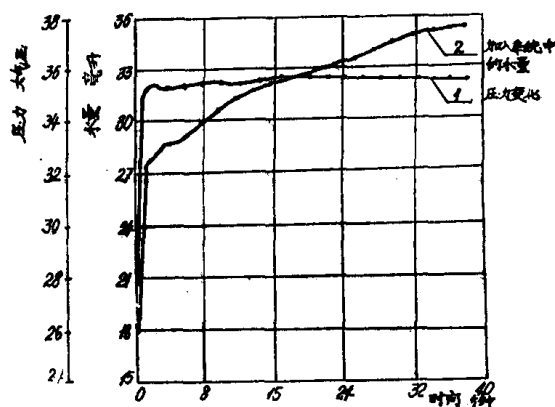


图5 水合物生成过程的压力变化和加入采样器中的水量

图5表示水合物生成过程的压力变化和加入到采样器中的水量。可清楚地看出，相

对于水合物的迅速生成(压力从 28 大气压提高到 36.5 大气压), 起始的加水速率是足够高的(12.5 毫升/分钟, 曲线 2)。水合物开始生成后, 加水速率降低, 并在整个过程中保持恒定(0.24 毫升/分钟), 压力也保持稳定在 37~37.5 大气压(译注: 此数字与图 5 不符, 但原文如此)。此图为“未稳定的冷凝液——水”系统中水合物生成的一般动力学说明。

在试验期间, 除给定的动力学依据外, 通过取样分析对水合物的生成进行控制。表 1 给出用水处理后稳定冷凝液的克分子组成、水合物分解后生成的气体和冷凝液的克分子组成。

表 1 水合物分解后稳定冷凝液和气体的组成

成 分		水处理后的稳定冷凝液	水合物分解后	
			冷凝液	气 体
CH ₄	甲 烷	0.00	0.00	52.49
C ₂ H ₆	乙 烷	0.00	0.00	21.89
C ₃ H ₈	丙 烷	4.18	0.73	11.73
nC ₄ H ₁₀	正 丁 烷	2.23	1.36	1.46
iC ₄ H ₁₀	异 丁 烷	5.96	3.96	1.92
nC ₅ H ₁₂	正 戊 烷	5.46	4.56	0.57
iC ₅ H ₁₂	异 戊 烷	6.06	5.71	0.68
nC ₆ H ₁₄	正 己 烷	7.27	7.85	0.68
iC ₆ H ₁₄	异 己 烷	6.62	6.90	6.38
C ₇ ⁺	庚烷以上	62.22	69.03	
CO ₂	二氧化碳	0.00	0.00	2.16
N ₂	氮	0.00	0.00	0.78
合 计		100.00	100.00	100.00

分析结果表明, 稳定过程很好。稳定过的冷凝液中没有甲烷、乙烷、二氧化碳和氮。由水合物分解产生的气体中, 轻组分大大增加。

图 6 为半工业试验装置的工艺流程图。分馏柱 3 由直径 168 毫米、厚 14 毫米的铸钢管制成, 高 4 米, 柱内填有拉西环, 外有循环冷却水夹套 4。容器 1 和 2 分别用于收集稳定冷凝液和未稳定冷凝液, 容器 6 用于

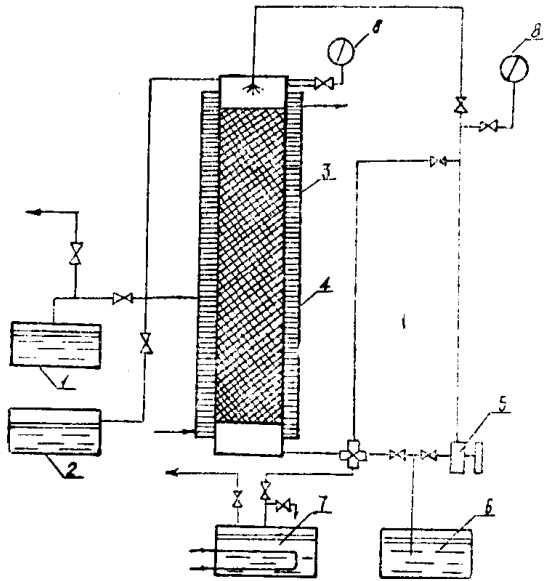


图 6 冷凝液稳定试验装置流程图

1. 稳定冷凝液容器 2. 未稳定冷凝液容器 3. 分馏柱填料塔 4. 夹套 5. 泵 6. 盛水容器 7. 水合物分解室 8. 压力计

盛水。带蛇管加热器的小室 7 用于水合物分解。泵 5 用来打入生成水合物和维持分馏柱内压力所需的水。系统的压力由专用压力计 8 控制, 温度由水银温度计测量。装置循环操作。

用泵 5 将水从容器 6 注入分馏柱 3。同时夹套 4 充满冷却水。然后将分馏柱顶部充满未稳定冷凝液(分馏柱处于分离压力)。分馏柱用水冷却到适当温度。用泵 5 将容器 6 中的水打到柱顶的专用喷头, 水沿着陶瓷填料下流到装置底部。由于接触面大并配合一定条件, 稳定与未稳定冷凝液和水之间达到很好的传质。水合物生成过程产生的热量, 借助于夹套 4 被循环冷却水带走。用压力计 8 控制水合物的生成。当未稳定冷凝液的温度达到所要求的数值时, 填料柱内压力降低到分离压力以下。当柱内稳定在适当的温度时, 泵 5 开始运行, 以维持所需压力。停止加水后, 随着水合物生成的继续, 压力不断降低。

然后重复处理粗冷凝液。图 7 是用水处理未稳定冷凝液的典型曲线。实验曲线 AB

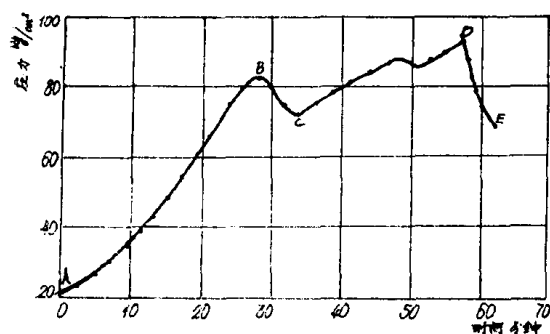


图7 冷凝液稳定过程柱内压力的变化

和CD表示水加入柱内。曲线BC和DE所示压力降低可用水合物的生成来解释，它引起系统总体积减小。必须指出，水合物的生成发生在加水过程中。过程的全部终止伴随着压力的急速增加。过程结束后，稳定的冷凝液从柱顶抽出，余下的水和水合物的混合物被新进来的未稳定冷凝液排送到水合物分解室。温度为30~40℃时发生分解，同时容器7内压力升高，且与收集容器的压力相等。冷却水温度由2℃升到12℃。压力从2大气压升到400大气压（柱内充满未稳定冷凝液）。为评价冷凝液稳定方法的效率，对用三段脱气法稳定的冷凝液和用水合物处理过的冷凝液的成份进行分析。分析的结果见表2。

从表中可见，冷凝液组成很不相同。用水合物生成法获得的稳定冷凝液和用三段脱气法获得的冷凝液相比较，丙烷低10倍，丁烷低4倍，戊烷低1.8倍。这一借水合物生

表2 冷凝液的组成

成 分	稳 定 冷 凝 液	
	三 段 脱 气	水 处 理
CH ₄	0.00	0.00
C ₂ H ₆	0.00	0.00
C ₃ H ₈	2.32	0.23
iC ₄ H ₁₀	2.28	0.49
nC ₄ H ₁₀	7.34	2.06
iC ₅ H ₁₂	6.58	3.44
nC ₅ H ₁₂	7.28	4.42
iC ₆ H ₁₄	8.14	7.13
nC ₆ H ₁₄	5.42	4.97
C ₇ ⁺	60.64	77.26
合 计	100.00	100.00

成而使冷凝液稳定的方法，使未稳定冷凝液脱掉从甲烷到戊烷的烃类成为可能。

结 论

1. 溶于不稳定冷凝液中的甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和部分戊烷，有水存在时要生成水合物。
2. 获得的稳定冷凝液易于与水合物和水的混合物分离。
3. 借助于水合物生成而获得的稳定冷凝液中，没有甲烷、乙烷、二氧化碳和氮。
4. 所提出的方法开辟了在石油和煤气工业中应用生成水合物方法的广阔前景。

天津市建筑设计院 译

IGU/A11-73 固态天然气沉积物

苏 B. Γ. 瓦西里也夫 等

提 要

已经查明,在地球的寒带,大量天然气是以固态水合物形式存在的。天然气水合物沉积物(Desposit)局限于约占陆地面积 23% 的冻土带以及海底下 200~400 米处。代表区域有西伯利亚、加拿大、阿拉斯加。

从天然气水合物沉积物中采得天然气还需要解决很多重要的工程问题,苏联已研究过各种方法,在其北方已开始应用。这些方法都是很有有效的。

引 言

在一个半世纪前人们就知道了气体水合物,但 120 年来,还仅限于科研部门感兴趣。随着天然气开发工业的发展,天然气水合物已被公认为有实际意义了。为防止天然气生产和输送过程中水合物的形成,开始了工业研究。

许多文献表明,在冻霜带和海底可能有大量天然气沉积物。

在不久的将来,海底储存天然气水合物将成为动力资源的重要问题。天然气水合物很可能存在于陆地的 25% 和海洋的 90% 的区域内。可以肯定,大部分天然气以固态水合物形式存在。

近来已开始研究地球外壳的气体转变成水合物的条件和影响因素,确定了在陆地和海洋中可能存在天然气水合物的位置及这种沉积物中含有的天然气量,并提出勘测和开发的有效措施。

下面简要介绍天然气水合物沉积物的有关问题。

一、概 述

如所周知,天然气水合物是一种水分子将气体分子包围的核状结构物。水分子和气体分子的位置是固定的,即呈固体结晶状态。水合物中气体和水的分子比率根据分子

式 $C \cdot nH_2O$ 决定,气体分子直径为 4~5.9 埃的水合物(结构 I), $n=5.75 \sim 8$; 气体分子直径增大到 6.9 埃时(结构 II), $n=5.66 \sim 17$ 。

水合物的形成过程取决于气体的组成、水的状态、出口压力和温度。水合物的生成条件通常由 P-T 坐标的多相状态图确定。图 1 为甲烷的状态图。单体水合物的平衡曲线由许多部分组成。曲线 AB 是 $t < 0^\circ C$ 时的曲线。点 A 是系统测定中的第一个四相点(即存在气体甲烷、液态甲烷、冰、水合物)。点 A 的特点是低温低压,只具有理论意义。

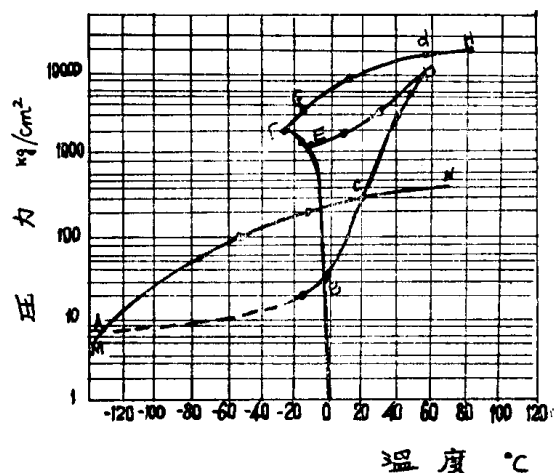


图 1

曲线 BCD 为气体和水生成水合物的平衡条件。点 B 是系统中第二个四相点 (存在气体、水、冰和水合物)。OF-GH 为取决于压力的水冰点线。ED 是水合物中甲烷分子的压力受水合物生成温度影响的曲线, BCD 和 ED 相交于 D 点, 此点即水合物生成温度的临界点。甲烷相应于 D 点的温度 $t = 55^{\circ}\text{C}$, 压力 $P \approx 7500$ 大气压。甲烷-水系统的第三个四相点是 d, 在此点气体、水、冰和水合物处于平衡状态。由液态水生成水合物的条件确定的区域 (这一区域在水的冰点曲线的右面) 对天然气生产很有用, 因为这种区域有利于水合物的大量生成和沉积。

在地表形成水合物的条件受多孔介质的影响, 与气体和水自由接触形成和沉积水合物的条件大不一样。

水合物的形成条件可根据经验用平衡常数分析法或图表法来确定。常用公式如下:

$$\ln \frac{P_{\omega} \pm \Delta P}{P_{\omega}} = \frac{m}{(1+m)n} \cdot \ln(1 - \sum \theta_I) + \frac{1}{(1+m)n} \cdot \ln(1 - \sum \theta_{II}) \quad (1)$$

式中:

- P_{ω} ——自由水表面的饱和蒸汽压;
- $\pm \Delta P$ ——水蒸汽压力 (指雾滴、溶液或多孔介质毛细孔中的水) 的增减量;
- P_{ω} ——水合物晶格中假想“真空” (即未填充) 的水蒸汽压力;
- m ——水合物晶格中大穴和小穴的比率 (结构 I, $m=3$, 结构 II, $m=2$);
- n ——每一个生成水合物的气体分子基本核所含水分子的数目 (在水合物晶格排满的情况下, 结构 II 的 $n=5.666$)。

在多孔介质中, 水饱和蒸汽压的减少可用下式来表示:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \cdot \frac{\rho_v}{\rho_L} \quad (2)$$

式中:

- σ ——气-水界面的表面张力;
- ρ_v ——水蒸汽的密度;
- R ——孔的平均半径;
- ρ_L ——液体密度。

P_{ω} 可由下式求出:

$$\lg P_{\omega} = a + b \lg T - \frac{c}{T} \quad (3)$$

在水合物结构 I 时:

$$a = -47.35, \quad b = -20.2241, \\ c = 299.8335$$

在水合物结构 II 时:

$$a = -52.7149, \quad b = -22.0973, \\ c = 84.0985$$

θ_I 、 θ_{II} ——水合物中小穴和大穴的充满程度, 随压力和温度变化。其值可由下式确定:

$$\theta_I = \frac{C_{A1} \cdot P_A}{1 + C_{A1} \cdot P_A + C_{B1} \cdot P_B + \dots}; \\ \theta_{II} = \frac{C_{A2} \cdot P_A}{1 + C_{A2} \cdot P_A + C_{B2} \cdot P_B + \dots} \quad (4)$$

式中:

- C_{A1} 、 C_{B1} ……——小穴水合物中 A、B……组分的郎格谬常数;
- P_A 、 P_B ……——气体混合物中 A、B……组分的分压;
- C_{A2} 、 C_{B2} ……——大穴水合物中 A、B……组分的郎格谬常数。

单体的郎格谬常数决定于温度, 可由下式计算:

$$C = e^{A-BT}$$

式中: A 和 B 是常数, 结构 I 和 II 的 A、B 值分别列于表 1 和表 2。

表 1

组 分	小 穴		大 穴	
	A	B	A	B
CH ₄	6.9153	0.3155	6.0966	0.2792
C ₂ H ₆	9.4892	0.4058	11.9410	0.4180
C ₂ H ₄	18.1735	0.7287	20.2959	0.07281

表 2

组 分	小 穴		大 穴	
	A	B	A	B
CH ₄	6.0499	0.02844	6.2957	0.02845
C ₂ H ₆	9.4892	0.04058	11.9410	0.04180
C ₂ H ₄	18.1735	0.07287	20.2959	0.0787
C ₃ H ₈			18.2700	0.04613
C ₃ H ₆			9.6250	0.01816
C ₄ H ₁₀			13.6948	0.02773

多孔介质中水合物形成的开始温度通常比气体和水自由接触时低几度。图 2 为多孔介质中甲烷形成水合物的压力和温度的特性曲线。

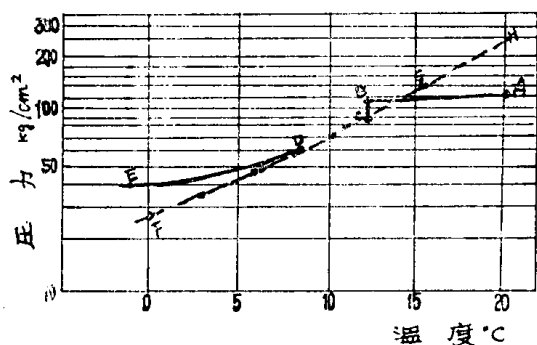


图 2

天然气水合物可能生成的地区常位于地球的低温地带(终年冻土带)。

终年冻土带约为 3450 万平方公里,约占地球陆地面积的 23%。但气体水合物沉积物区域要超过这个范围。

冻土面积在阿拉斯加占 75%,在加拿大占 63%,在苏联超过 1000 万平方公里,约占 47%。冻土深度达 500~700 米,而在某些地方超过 1000 米。

在很深的冰冻层和低温底层会导致物理

性质的变化,在解决物理、热力学和气体动力学等问题时应考虑。

显然,在冰冻层以及厚的底部岩层,天然气均可能以气态和固态存在。急待解决的问题是弄清天然气水合物在陆地和海底的存在与分布情况。其量甚大,可达数千亿立方米。

固态天然气具有特殊的物理性质,探查、勘测和开发固体气田时必须考虑。当气体转变为固态时,天然气水合物沉积物的压力可降到液体静压的 50~70%。在气-水接触不变的条件下,甚至降的更多,然而在此情况下,沉积物面积将减少。

天然气水合物生成的条件决定于压力和温度、组成流体的特性、孔隙情况、天然气和水的组成。热场和温度场分布对于估价某一地区开采和勘测固态天然气沉积物是很重要的。

图 3、4 所示的几何图形是以苏联雅库斯克钻深井时收集的实际数据作出的。图中

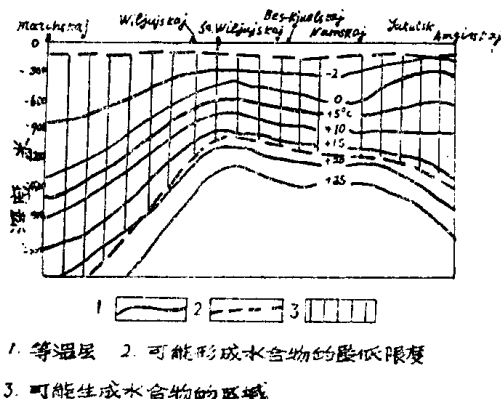


图 3

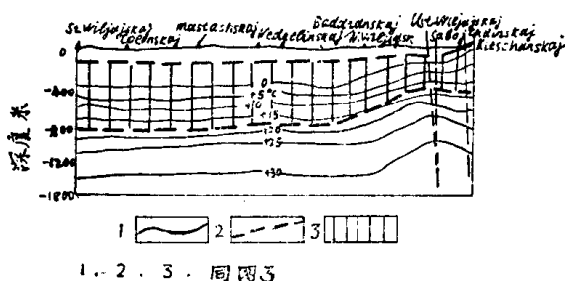


图 4

表示了终年冻土的深度和产生气体水合物的最低限度地区。从图可见，在雅库图，0℃以上深度达到400~600米；而在某些地区，气体水合物产生的深度可能超过1000米，有的甚至达2000米以上。对其它地区也可以绘出类似的图。

二、天然气水合物沉积物储量的估计

“气-水”体积关系之测定，对估计天然气水合性气田的储存情况是很重要的。从井中引出这些沉积物时，可能产生大量损失。沉积物体积的减小或压力的降低在估计水合性气田的储量时都需加以考虑。

如果水合物以沉积物方式存在，则其储量由自由孔空间的自由气体 Q_G 、水合物中含有的束缚气体 (bound gas) Q_H 和溶解气体 Q_L 确定。

$$\sum Q = Q_G + Q_H + Q_L \quad (5')$$

自由气体的储量由自由空间的总体积、压力及温度所决定，并可从下式求得。

$$Q_G = V \cdot m \frac{P T_0}{P_0 T Z} [1 - S_w + S_w (S_H \cdot v_H - S_H)] \quad (5)$$

水合物束缚气体的含量，由束缚在水合物中的孔隙水容量所决定，反应系数为 φ 。

$$Q_H = V \cdot m \cdot S_w \cdot S_H \cdot \varphi \quad (6)$$

溶解气体的含量为：

$$Q_L = V \cdot m \cdot S_L (1 - S_H) \lambda \quad (7)$$

在(5)~(7)式中：

V ——沉积物体积，米³；

m ——沉积物最终孔积率；

P ——气田压力，公斤/厘米²；

T ——气田温度，°K；

P_0 、 T_0 ——常压、常温；

Z ——沉积物中自由气体的压缩系数；

S_w —— m 孔隙中水的最终含量；

S_H ——单位 S_w 中束缚水合物的孔隙水；

φ ——反应系数，即正常条件下1克分子水合物中气体与水的体积之

比。

$$\varphi_1 = \frac{V_G \cdot 10^3}{18 \cdot n \cdot V_H} \text{ 米}^3/\text{米}^3 \quad (8)$$

式中：

V_G ——正常条件下气体的克分子体积，米³；

n ——水合物中水和气体的克分子比率；

V_H ——水合物状态下，水的比容，米³/公斤。

反应系数也能用米³/公斤为单位来表示，得到下式：

$$\varphi_2 = \frac{V_G \cdot 10^3}{n \cdot 18} \text{ 米}^3/\text{公斤} \quad (9)$$

实际上，常常是 $\varphi_2 > \varphi_1$ 。故 φ 系数是气体组成、压力及温度的函数。

三、海洋中的气体水合物沉积物

能否在海底发现大量气体水合物沉积物，是值得认真研究的。海底的热力学特性变化不大，符合气体水合物形成的条件。南北极海洋中水温的变化很小，水温通常接近于0℃。在一公里深的海洋中，温度不超过5℃，在2000米深度时，保持于1~3℃。海底压力相当于流体静压。

图5为根据压力和温度测得的海洋中某些气体形成水合物的深度。有二根温度曲线： t' ——太平洋亚热带地区的温度变化， t'' ——北冰洋地区的温度变化。气体水合物形成的平衡曲线和温度变化曲线的交点即是气体形成水合物的深度。从图5还可看出，硫化氢气体在亚热带海洋的70~100米或北冰洋的20~30米深处能形成水合物。二氧化碳则分别在250或70米深处形成水合物。甲烷在亚热带区500米深度以上形成水合物，而在北冰洋，则在300米深度以上。氮分别在1700米或1250米形成水合物。相对密度为0.6的天然气，形成水合物的深度分别为300和120米。

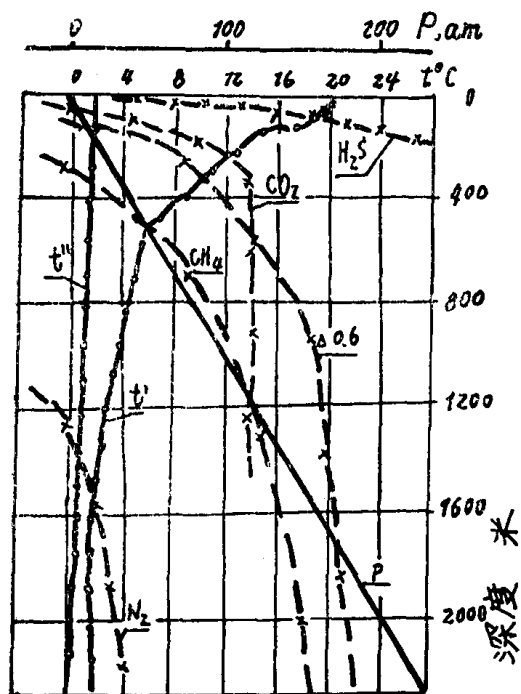


图 5

类似于图 5 这样一些原始数据和形成海底沉积岩的热力学梯度值是很有用的，由此可以推算出在海底所形成的水合物的区域。

图 6 为在海底形成水合物的原理图，图 7 为西经 170° 太平洋海底的实际剖面图，由这二个图可以得到(1)水深等温线，(2)沉积物深度，(3)在海底甲烷形成水合物的平衡温度。

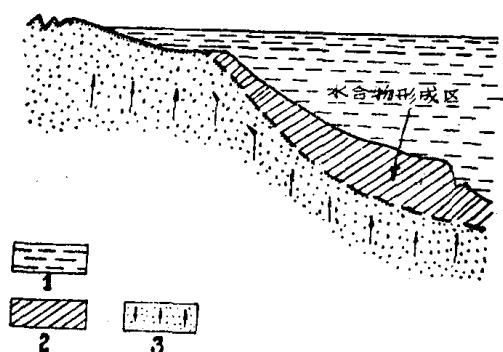


图 6

1. 海洋 2. 水合物形成区 3. 含气岩层

由上图可知，各种纬度的海底形成水合物的条件是实际存在着的。

水合物形成区的深度根据热力学性质不同

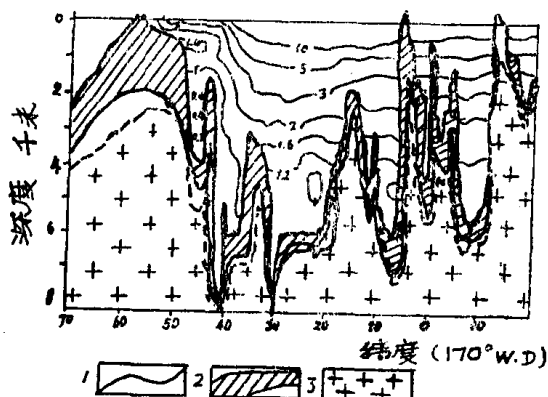


图 7

1. 等温线 2. 水合物形成区 3. 岩层

可达几百米甚至几千米。气体水合物的特点是紧贴附于海底。在海底保持气体水合物不需要不透水的“罩”，因为结晶水合物能将孔隙封住，防止气体逸至表面，所以实际上形成一个理想的集气井。水合物形成区向下可达海底以下几百米，这决定于地热梯度和海底静压。

如果转化发生在水合物形成区，固态天然气单体组分的聚积，也许在有机物质生物化学转化的最初阶段便开始了。这些烃类以水合物的形式保留于沉积物表面几百厘米的深处，而不是象以前设想的那样由于达到表面而散开。

如果海底水合物形成区在高地热梯度时可能比较浅，从气体储量角度看没有什么开采价值，那么这个地区在自由气形成大量沉积物(自由气是可靠的“罩”)方面起很大的作用。根据这个观点，可以预见在北冰洋沿海将有大量自由气体聚积。

苏联陆地的东北部是常年的深层冻土，具有水合物形成区的特点。在这些地区，还能觉察出海洋的影响来，但冰冻层的深度已经减小，水合物形成区的深度也已减小，不渗透性的“结晶”罩沿着这些纬度的海岸线在增长。北冰洋沿岸钻井的热力学数据表明，伸向海底和沿海岸线的冰冻区深度为 300~400 米，而沿海气体水合物形成区的深度为

500 ~ 700 米。实际上, 海洋热力学特性是和气体水合物的生成条件相对应的。水合物生成的最低深度随着距海岸距离的增加而增加。

在沿海地区, 大陆和海底的水合物形成区连在一起, 沿着海岸形成明显的隆起, 这种隆起是自由气体最理想的“罩”。“罩”中产生的气体积聚于其下, 不管是否暗色岩, 都

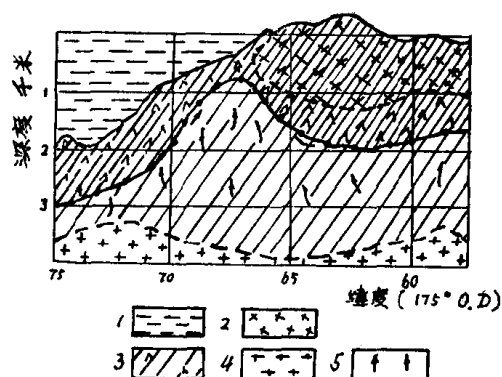


图 8

1. 海洋 2. 冰冻区 3. 水合物形成区 4. 岩层
5. 气体聚集区

能形成巨大的气体聚积区。图 8 为东经 175° 处的剖面图。图示的冰冻区深度达 1000 米。图中还表明了陆地和海洋中气体水合物形成区的最低深度。这个区域沿着北冰洋海岸形成大面积的背斜结构。天然气和石油的勘测必须集中于这种背斜结构的顶部。

在陆地上, 从气体水合物沉积物中采出气体, 并不存在什么困难。但是在海洋中, 水合性气田的气体必须用水下管线输送到沿海工厂; 远距海岸的沉积物采出的天然气要用固定的水下自动液化天然气站收集, 定期送至储罐。

可以认为, 经过地质学家、海洋学家、物理学家的各种努力, 海洋中巨大天然气沉积物的开采, 在理论上和实际上都会获得解决。

(编者注: 本篇原文图注不全, 所加图注仅供参考。)

天津市建筑设计院 译

IGU/A12-73 天然气在冷冻 液化石油气溶液中储存

意大利 A. 基里列 等

提 要

一种新的用冷冻液化石油气溶液储存天然气的系统已在第十一届国际煤气会议上介绍过了, 同时也概述了费拉拉煤气厂第一套装置的主要特性。设计数据是用本尼迪克特-韦布-鲁宾方程(简称 B. W. R 方程)计算出来的, 适用于 $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ 和 $\text{CH}_4/\text{正 C}_4\text{H}_{10}$ 两元系统。

费拉拉装置自 1971 年 12 月开始运行以来, 其设计数据都得到了验证, 特别是有关储存容量、气相和液相混合物组分、溶解热和蒸发热以及装置需要的总能量等数据。简化操作循环和使温度、压力最佳化的研究使效果有了改进。这套装置的设计运行参数是 -40°C 和 40 公斤/厘米², 而建在拉凡那煤气厂的第二套装置的设计运行参数是 -50°C 和 50 公斤/厘米²。

以丙烷为溶剂时, 储罐的比储量提高近一倍, 每米³几何容积可储 194 标米³天然气, 储罐型式也由球型改为圆筒型。

现已实现的在冷冻液化石油气溶液中储存天然气, 可满足煤气公司的如下要求: ①储存容量大; ②液化石油气储备量大, 可在供气高峰以后罐内压力降低时与天然气汇合供出; ③设备及其操作简单; ④动力消耗很小。

引言

天然气储存于冷冻液化石油气溶液, 起源于将通常的天然气干式储存(储罐、管道)与液化石油气/空气的混合联合于单一设备的需要, 同时也是为了在不增加储罐几何容积的情况下提高储存能力。这里利用了天然气在液化石油气中的很高的可溶性, 其溶解度随压力增高和温度降低而提高。

建在费拉拉煤气厂的第一套 RSS 装置已于 1971 年 12 月开始运行, 其基本参数是 40 公斤/厘米²(表压)和 -40℃; 建在拉凡那煤气厂的第二套装置的基本参数是 50 公斤/厘米²(表压)和 -50℃。

分配管网按中等压力运行时, 为了保持较高的储存容量, 最好是降低温度。基本参数就是温度和压力。

溶剂的选择也是很重要的, 丁烷或丙烷或两者的混合物都可作为溶剂。

在冷冻溶剂中储存天然气除可使储存能力比干式储存系统提高 4~6 倍外, 还有许多其他优点。

首先, 供应的天然气中可掺入能加控制的烃类溶剂蒸汽, 这种蒸汽仅当储罐内压力很低时才产生。当高峰用气时这种掺合很有用, 它可使天然气管道在整个冬季均衡供气。

致冷溶剂的巨大热焓, 可保证系统中温度变化缓慢, 使致冷设备平稳运行, 并减少动力负荷的高峰。

费拉拉装置的运行验证了全部设计数据, 操作简便而安全。另外某些有关数据例如蒸发率和溶解率, 可由实验核对。

尽管天然气储量很大, 但其吸收的总能量很小。冷却可使一种物质获得很高的溶解度, 但并不发生气相向液相的转化, 因为这种转化需要消耗巨大的能量。天然气溶解在液态液化石油气中使液态体积增加, 其增量等于所溶天然气量的液态体积。但是, 天然气在液态液化石油气中储存所需的能量要比天然气变成液态时少若干倍。

一、计算

为了设计这种装置, 我们研究出一种计算方法来确定甲烷在丙烷和正丁烷中的溶解度和溶解热。由于实际上液化石油气可视为丙丁烷二元混合物, 得到的平衡态是处于计算出的甲烷——丙烷和甲烷——正丁烷系统的中间状态。B. W. R 方程可用于计算烃类混合物平衡态的热焓和熵以及混合物组分的逸度。由逸度可计算平衡条件, 由焓和熵可导出热力状态。这个方程式比较简单, 是专为烃类混合物制定的。

1. 混合物的平衡组成

为确定在给定压力和温度下的液—气平衡组成, 取逸度作为特性常数(平衡时组分的液相和气相逸度相同)。确定压力和温度后, 通过连续逼近法可确定甲烷和丙烷(或正丁烷)在两种逸度相同的混合物的组成。

分两步计算逸度: 用第一个公式算出重度(克分子/升), 再代入第二个公式算出逸度。公式如下:

计算重度:

$$(1) \quad P = RTd + (B_0 \cdot RT - A_0 - C_0/T^2)d^2 + (bRT - a)d^3 + a\alpha d^6 \\ + \frac{cd^3}{T^2} \left[(1 + \gamma d^2) \exp(-\gamma d^2) \right]$$

计算逸度:

$$(10) \quad RT \ln f_i = RT \ln(d \cdot RT x_i) \\ + [(B_0 + B_{0i})RT - 2(A_0 A_{0i})^{\frac{1}{2}} \\ - 2(C_0 C_{0i})^{\frac{1}{2}}/T^2]d + \frac{3}{2} \left[RT(b^2 b_i)^{\frac{1}{3}} - (a^2 a_i)^{\frac{1}{3}} \right] d^2 + \frac{3}{5} \left[a(a^2 a_i)^{\frac{1}{3}} \right. \\ \left. + \alpha(a^2 a_i)^{\frac{1}{3}} \right] d^5 + \frac{3d^2(c^2 c_i)^{\frac{1}{3}}}{T^2} \\ \left[\frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} - \exp(-\gamma d^2) \right] \\ - \frac{2d^2 c}{T^2} \left(\frac{\gamma_i}{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} \right. \\ \left. - \exp(-\gamma d^2) - \frac{\gamma d^2 \exp(-\gamma d^2)}{2} \right]$$

式中:

P —— 压力, 大气压;

R —— 气体常数 = 0.08207 大气压/克分子 · °K;

T —— 温度, °K;

d —— 重度, 克分子/升;

f_i —— i 组分的逸度, 大气压;

x_i —— i 组分的克分子数;

B_0 、 A_0 、 C_0 、 b 、 a 、 c 、 α 、 γ 是混合物的特性系数, 按下列公式计算:

$$(2) B_0 = \sum_i x_i B_{0i}$$

$$(3) A_0 = [\sum_i (x_i A_{0i})^{\frac{1}{2}}]^2$$

$$(4) C_0 = [\sum_i (x_i C_{0i})^{\frac{1}{2}}]^2$$

$$(5) b = [\sum_i (x_i b_i)^{\frac{1}{3}}]^3$$

$$(6) a = [\sum_i (x_i a_i)^{\frac{1}{3}}]^3$$

$$(7) c = [\sum_i (x_i c_i)^{\frac{1}{3}}]^3$$

$$(8) \alpha = [\sum_i (x_i \alpha_i)^{\frac{1}{3}}]^3$$

$$(9) \gamma = [\sum_i (x_i \gamma_i)^{\frac{1}{2}}]^2$$

式中, B_{0i} 、 A_{0i} 等是 i 组分的特性常数, 其值取自表 1 (译注: 原文中无此表)。将方程 (1) 的全部项称为 P_0 , 使 $P_0 = 0$ 的 d 值即是方程的根, 我们只考虑正根。用计算机试算从 0 到 100 克分子/升之间的数值, d 常高于 0 而比 100 低很多。上限取得高是为了确保求出方程的根。

2. 热力现象

求焓的公式:

$$(11) H = \sum x_i H_i^0 + (B_0 RT - 2A_0 - 4C_0 / T^2) d + (2bRT - 3a) d^2 / 2 + 6a\alpha d^5 / 5 + \frac{cd^2}{T^2} \left[3 \frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} - \frac{\exp(-\gamma d^2)}{2} + \gamma d^2 \exp(-\gamma d^2) \right]$$

求熵的公式:

$$(12) S = \sum x_i [S_i^0 - R \ln(dRTx_i)] - [(B_0 R + 2C_0) / T^3] d - bRd^2 / 2$$

$$+ \frac{2cd^2}{T^3} \left[\frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} - \frac{\exp(-\gamma d^2)}{2} \right]$$

式中:

H —— 实际状态下混合物的焓, 大气压/克分子;

H_i^0 —— 理想状态下 i 组分的焓, 大气压/克分子;

S —— 实际状态下混合物的熵, 大气压/克分子 · °K;

S_i^0 —— 理想状态下 i 组分的熵, 大气压/克分子 · °K。

(以上焓与熵的单位原文有误, 分子项上应是热量单位——译者注)

用焓可算出定压时冷却气体所需的热量; 用熵可算出天然气(甲烷)在丙烷和正丁烷中的溶解热。第一次逼近时假定为等温吸收。先算出气相甲烷的熵与吸收液的熵的总和, 然后算出甲烷溶解后的液相混合物的熵。二者之差乘以绝对温度, 即得出甲烷吸收时放出的热量。

二、费拉拉厂和拉凡那厂

1969 年费拉拉煤气厂的一套干式储气装置投入运行, 总容量为 47000 标米³天然气, 还有一套液化石油气混空气高峰负荷供气装置, 其最大能力为每小时供应 6000 标米³与天然气等热值的混合气。这些装置可使天然气干管在整个冬季稳定供气, 可保证平均供气量 200000 标米³/日, 最高供气量 240000~250000 标米³/日。其运行非常简便。

十年计划的冬季日耗气量增长情况如下:

	1972~1973	1975~1976	1978~1979
平均	300000	500000	700000
最大	360000	600000	850000

由于造价及可用场地的限制, 上述计划