

文章编号: 0254 - 5357(2013)02 - 0284 - 06

天然气水合物气体组成分析的样品前处理技术

贺行良^{1,2,3}, 刘昌岭^{1,2}, 王江涛³, 孟庆国^{1,2}

(1. 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 山东 青岛 266071;

2. 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;

3. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 天然气水合物仅在相对低的温度和高压条件下稳定存在,一旦脱离其稳定条件就将分解成气体和水而不复存在,因此水合物样品的储存与制备等相关前处理过程对其气体组成的准确测定十分重要。本文实验研究了天然气水合物在常压条件下的最佳储存温度、最佳分解方法、分解气的最佳收集与储存方式,以及非水合物气体的排除等样品前处理技术。结果表明:天然气水合物在常压下低于 -100°C 储存为妥;样品在进行分解脱气时,“顶空法”和“注射器法”适用性较广,“排水法”不适用于含 CO_2 的水合物样品,且样品分解前最好于 -80°C 放置片刻以去除表面吸附的非水合物气体。水合物分解气体的储存应尽量避免使用铝塑气袋,建议采用丁基橡胶塞密封的玻璃顶空瓶,并于5天内完成气体组成测定为佳。

关键词: 天然气水合物; 样品储存; 脱气分解; 气体收集与储存

中图分类号: TE122 **文献标识码:** A

天然气水合物(Gas Hydrate)是由水和天然气在低温和高压条件下形成的类似于冰的、非化学计量的、笼型结晶化合物^[1-3]。由于天然气水合物是在相对低的温度和高的压力条件下所形成,一旦脱离其稳定条件就将分解成气体和水而不复存在^[3],因而常规取样方法很难确保整个取芯过程中能保持样品的温度和压力,从而导致岩芯中所含天然气水合物样品会出现部分或全部分解^[2],使得其原始气体组成可能会发生较大的改变。因此,在岩芯钻取及后续处理、测试的整个过程中,水合物样品的保真、转移以及相关前处理技术与测试手段的整合应用尤显重要^[4-5]。

Gudmundsson等^[6]认为,为了储存天然气水合物实物样品用于实验室分析,在取芯及后处理过程中控制岩芯的温度是一个关键因素,因为保持低温有可能使天然气水合物形成自保护效应,可有效地阻止水合物样品的大量分解。另外,在进行天然气水合物气体组成测定时,国内外学者通常采用气密性注射器内常压分解^[7-9]、密封釜内真空分解^[10-11]

和常压排水分解^[12-13]等方法对水合物样品进行分解脱气,并将水合物分解气收集于玻璃顶空瓶^[8-9]、铝塑气袋^[10]、真空采血管^[7,10]或分解后直接保留于密封釜内^[10-11]直至上机测定。然而,我国对天然气水合物样品储存、样品分解与气体收集等前处理技术尚缺乏系统的研究与论证。

本文通过利用人工合成的天然气水合物样品,分别对块状和分散粉末状水合物的储存条件,以及样品分解与气体收集、游离干扰气体的排除等前处理技术进行了研究,以期对天然气水合物野外钻取与室内分析时样品的妥善处理提供技术参考。

1 实验部分

1.1 仪器与主要材料

高压可视化天然气水合物模拟实验装置,小型快开高压反应釜(青岛海洋地质研究所研制);氢火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD)并联气相色谱仪(美国Thermo公司)。

冰箱($-26 \sim 10^{\circ}\text{C}$)、超低温冰柜($-80 \sim$

收稿日期: 2012 - 07 - 15; 接受日期: 2012 - 10 - 31

基金项目: 国家自然科学基金项目(41072037); 国土资源部公益性行业科研专项(201111026); 中国地质大调查项目(1212011120271)

作者简介: 贺行良, 博士研究生, 助理研究员, 主要从事海洋有机地球化学研究。E-mail: qdhlx2008@126.com。

-20℃)、深低温冰柜(-150~-80℃):均为青岛海尔股份有限公司产品;玻璃顶空瓶(20 mL,美国Aglient公司);丁基橡胶密封塞(20 mm i. d.,美国Bellco公司);气密性微量注射器(美国Hamilton公司);铝塑气袋(大连海得科技有限公司);玻璃漏斗(漏斗颈端硅胶塞密封,自制);一次性医用无菌注射器(10 mL);液氮。

1.2 标准气体

标准混合气体 A:用作人工合成水合物用,其气体组成为(%):甲烷(C_1) 78.50、乙烷(C_2) 10.20、丙烷(C_3) 4.99、正丁烷($n-C_4$) 1.23、正戊烷($n-C_5$) 0.20、二氧化碳(CO_2) 4.88,均为上海伟创标准气体有限公司产品。

标准混合气体 B:用作考查水合物分解气的储存时效用,其气体组成为(%):甲烷(C_1) 83.50、乙烷(C_2) 10.01、丙烷(C_3) 4.98、正丁烷($n-C_4$) 1.00、正戊烷($n-C_5$) 0.51;均为山东瑞丰气体有限公司产品。

1.3 气体水合物的合成

因自然界中发现的天然气水合物其产出形状大致可分为块状(含结核状、脉状等)和松散状两大类^[14-15],因此本文主要合成该两种类型的水合物作为试验样品。其中,块状气体水合物利用标准混合气 A 和高纯水在高压可视化天然气水合物模拟实验装置内合成,实验装置及方法详见文献[16];松散粉末状气体水合物利用标准混合气 A 和高纯冰粉在小型快开高压反应釜内合成,实验装置及方法详见文献[17]。

1.4 分析测试方法

天然气水合物的气体组成利用气相色谱法测定,色谱柱为 HP-PLOT Q 毛细管柱(30 m×0.32 mm×20.0 μm);载气为 99.999% 高纯氦气;分流进样,分流比为 10:1,进样量 100 μL;进样口温度 250℃;柱流量为 3.0 mL/min;柱箱升温程序:50℃保持 2 min,以 20℃/min 升至 250℃,保持 2 min。FID 温度

260℃,氢气、空气、尾气流量分别为 30 mL/min、350 mL/min、30 mL/min;TCD 温度 200℃,灯丝电压 10 V,参考气和尾气流量分别为 12 mL/min 和 10 mL/min。详细分析方法参见文献[18]。

顶空瓶内的气体压力测试利用注射器推杆的活塞效应测定:注射器扎入真空顶空瓶内,若推杆被顶出,则表明瓶内压力大于 0.1 MPa(1 个大气压);若推杆抽气后会被倒吸,则表明瓶内压力小于 0.1 MPa,不被倒吸则表明瓶内压力约为 0.1 MPa。

2 结果与讨论

2.1 水合物样品的储存温度

2.1.1 松散状水合物

挑选合成好的松散粉末状水合物样品 6 份,装入于液氮中冷却好的玻璃顶空瓶内,密封并抽真空处理,然后分别迅速置于 4℃、-2℃、-15℃、-25℃、-50℃、-100℃ 冰箱中储存,并分别间隔 3 h、1 天、5 天、10 天对瓶内样品的形态变化进行观察,同时利用微量注射器对瓶内顶空气进行压力测试,以监测水合物样品在不同温度下随储存时间的分解情况。

从表 1 的分解情况可知,松散粉末状水合物在 4℃ 储存时,3 h 内便完全分解为气体和水,顶空瓶内气体压力明显大于 0.1 MPa。-2℃ 储存 3 h 后样品已大量分解,1 天后瓶内样品呈大块冰团状,瓶内压力明显大于 0.1 MPa。-15℃ 储存时样品分解速度较缓慢,3 h 后分解不显著,样品仍呈较干粉末状,但这种状态仅能维持 1 天,5 天后样品呈大块冰颗粒态,瓶内压力明显大于 0.1 MPa。-25℃ 储存时,1 天之前水合物的分解情况与 -15℃ 相似,且 5~10 天内仍分解较少,瓶内压力约为 0.1 MPa。在 -50℃ 和 -100℃ 温度下储存时,10 天后瓶内样品仍呈松散干粉末态,瓶内压力明显小于 0.1 MPa,未见明显分解。松散粉末状水合物样品在以上各温度下储存 10 天后的形态照片见图 1。

表 1 松散粉末状水合物在不同温度下的分解情况

Table 1 The decomposition of loose powdered gas hydrate at different temperature

储存时间	储存温度					
	4℃	-2℃	-15℃	-25℃	-50℃	-100℃
3 h	液体	半湿颗粒	较干粉末	较干粉末	松散干粉末	松散干粉末
1 天	液体	大块冰团	略湿粉末	略湿粉末	松散干粉末	松散干粉末
5 天	液体	大块冰团	大块冰颗粒	略湿小颗粒	松散干粉末	松散干粉末
10 天	液体	大块冰团	大块冰颗粒	略湿小颗粒	松散干粉末	松散干粉末
瓶内气压	>0.1 MPa	>0.1 MPa	>0.1 MPa	约 0.1 MPa	<0.1 MPa	<0.1 MPa
分解情况	完全分解	大量分解	少量分解	较少分解	未见明显分解	未见明显分解

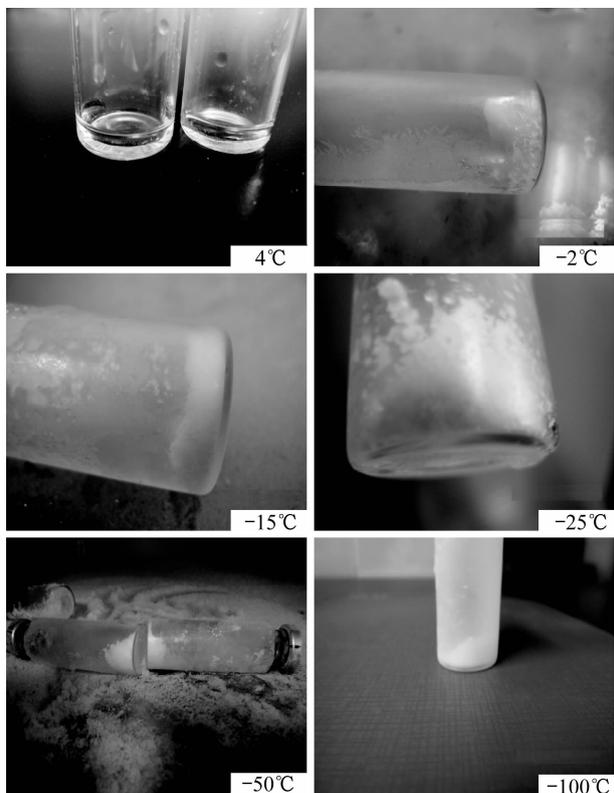


图 1 不同温度下松散粉末状水合物的形态
Fig. 1 The form of loose powdered gas hydrate at different temperature

2.1.2 块状水合物

块状水合物在可视化高压密封反应釜内合成好后,迅速降温至 -20°C 并将反应釜抽真空至 -0.11 MPa ,此时样品表面出现裂纹。然后,分别在 -20°C 、 -10°C 、 -5°C 、 0°C 温度下于釜内原位进行储存条件试验:分别在储存 3 天或 6 天后对釜内样品的形态变化进行观察(图 2),并利用精密压力传感器测定釜内的气体压力,以监测随水合物的分解釜内气体压力的变化(表 2)。从表 2 和图 2 不难发现,温度在 $-20\sim-5^{\circ}\text{C}$ 之间,釜内块状水合物未见明显分解,釜内压力仅提升 $0.03\sim0.05\text{ MPa}$;随着温度不断升高,块状水合物表面分解不断加剧,表面裂纹逐渐消失,但样品表面分解产生的水很快能形成冰包裹膜,形成“自保护效应”,有效地阻止了内层水合物继续分解。当釜内温度升至 0°C 时,块状水合物显著分解,表面呈现明显的水滴和气泡状,釜内压力增加至 0.58 MPa 。

总之,在常压条件下,针对纯净的天然气水合物,松散粉末状样品低于 -50°C 储存,块状水合物样品低于 -5°C 储存,即可有效地避免分解。但考虑实际样品来自不同的地质环境,可能会存在某些特殊情况,建议低于 -100°C 储存为妥。

表 2 块状水合物在不同温度下的分解情况

Table 2 The decomposition of massive gas hydrate at different temperature

储存时间	储存温度			
	-20°C	-10°C	-5°C	0°C
3 天	块状, 表面有裂纹	表面略微溶解, 裂纹逐渐消失	-	表面有大量气泡、液滴
6 天	-	-	表面略微溶解, 裂纹基本消失	-
釜内压力	-0.08 MPa	-0.08 MPa	-0.06 MPa	0.58 MPa
分解情况	未见明显分解	未见明显分解	未见明显分解	显著分解

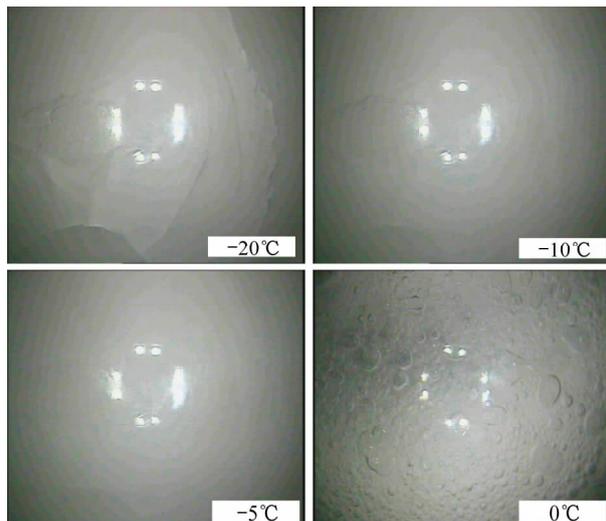


图 2 不同温度下块状水合物的形态
Fig. 2 The form of massive gas hydrate at different temperature

2.2 水合物样品分解与气体收集方法对比

本文参照文献方法^[7-13],将合成好的气体水合物样品,分别采用“排水法”、“真空顶空法”和“注射器法”进行分解脱气处理。排水法,是先将自制漏斗完全浸没并倒置于水中,确保漏斗内不含空气;再将样品从液氮中取出迅速放入水中,待其表面吸附的空气和液氮挥发完毕后迅速用漏斗罩住,利用排水集气法收集分解气于漏斗中;然后用注射器通过漏斗颈部密封塞抽取分解气,在水液面以下通过排水法将气体注入玻璃顶空瓶内,水封倒置储存。真空顶空法,简称“顶空法”,将样品从液氮中取出,装入事先浸泡于液氮中的玻璃顶空瓶内,压盖密封,并于 -80°C 下对其抽真空片刻以去除表面吸附的空气和残留液氮;然后在室温下使其分解一定的时间,分解气原位收集并储存于顶空瓶内。注射器法,将样品从液氮中取出,置于注射器内,于室温常压下使其分解,待其表面残留液氮和空气挥发完毕后(此

时,若将注射器针头浸没于水中,会有一个气泡冒停点),将水合物分解气导入事先抽好真空的玻璃顶空瓶内储存。

三种方法所得水合物气体组成测定结果列于表3。对比表3数据不难发现,“顶空法”和“注射器法”对各气体成分的测定结果差别较小,但“排水法”对CO₂组分的测定结果明显偏低,可能与CO₂溶于水有关。因此,在进行天然气水合物样品分解与气体收集时,“顶空法”和“注射器法”适用性较广;但若水合物样品中不含有CO₂组分,或不需要CO₂组成数据时,“排水法”亦可使用。

表3 不同分解方式所得水合物的气体组成

Table 3 Molecular compositions of hydrates-bound gases obtained from different decomposition methods

分析项目	不同样品分解方法测定的气体组成 $w_B/\%$		
	排水法	真空顶空法	注射器法
C ₁	69.97	68.78	68.44
C ₂	11.89	11.55	11.85
C ₃	16.49	14.97	14.74
<i>n</i> -C ₄	0.95	0.90	0.92
<i>n</i> -C ₅	0.05	0.05	0.07
CO ₂	0.64	3.74	3.98

2.3 水合物分解气的储存时效

在进行天然气水合物气体组成分析时,无论采用哪种分解方法,均需考虑其分解气的储存方式与时效。含气量较大的水合物可将其分解气导入气体密封袋或玻璃顶空瓶(丁基橡胶塞密封,下同)内储存;含气量较小的可储存于玻璃顶空瓶内,并将瓶口浸泡于水中(即外水封)。

本实验分别向事先抽好真空的玻璃顶空瓶和真空铝塑气袋内注入足量的标准气体B,以保证瓶内和袋内气体压力大于一个大气压,模拟考查含气量较大水合物的分解气在玻璃顶空瓶或铝塑气袋内的储存效果;同时,向事先抽好真空的顶空瓶内注入1 mL标准气体B,使瓶内为负压,并对瓶口进行外水封,模拟考查含气量较小水合物的分解气在外水封的顶空瓶内的储存效果。这些模拟样品分别间隔0、1、2、3、5、30天对其气体成分进行测试,30天内C₁~C₅气体组成相对于0天的变化率见图3A、3B、3C。对比图3A、3B不难发现,顶空瓶的气密性明显优于铝塑气袋。储存5天后,在顶空瓶和铝塑气袋内低含量C₄~C₅气体分别相对减少6%~13%和12%~24%,高含量C₁~C₃相对变化率相差不大,

介于1%~5%之间。但储存30天后,C₄和C₅在铝塑气袋内相对减少率分别高达80%和96%,在顶空瓶内仅分别相对减少14%和30%,而C₁在铝塑气袋和顶空瓶内分别相对增加12%和2%。从图3C可知,负压顶空瓶外水封条件下,所有高低含量气体(C₁~C₅)在储存5天后的相对变化率为0.3%~10%,与正压顶空瓶的气密性相当(图3B)。另外,从图3A、3B、3C还可发现,无论采用何种储存方式,在相同的储存时间内,含量低的C₄、C₅较含量高的C₁~C₃相对变化率均偏高,尤其是铝塑气袋储存的C₅气体,在储存30天后甚至降低了近100%。这与气体成分含量高低有关,还是由不同气体分子的物化性质差异决定,有待进一步研究。

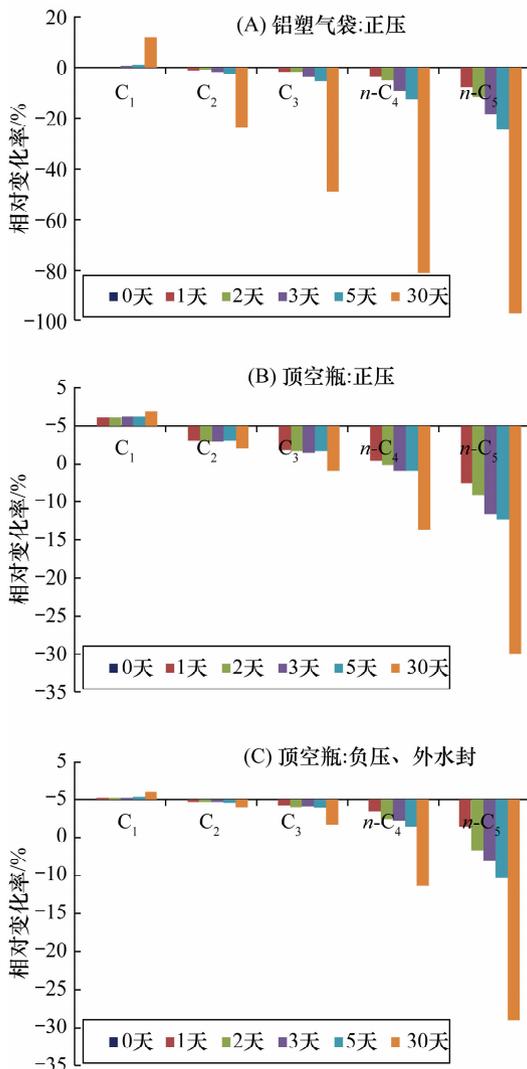


图3 分解气的组成随储存时间的变化

Fig. 3 Variation of the decomposed gases' composition with storage time

综上,气体水合物样品在分解脱气处理后,建议其分解气体采用玻璃顶空瓶密封储存,并于5天内完成气体组成分析为佳。但若水合物分解气仅包含 $C_1 \sim C_3$ 气体成分,5天内铝塑气袋和玻璃顶空瓶的储存效果相当,两者均可使用。

2.4 干扰气体(非水合物气)的排除

由于天然气水合物的样品处理过程(如运输、储存、破碎等)多在液氮中进行,因此样品表面难免会共存有被液氮冷冻的固态或液态游离烷烃气、空气(主要是 O_2 和 N_2)、液氮残留气等非水合物气^[10,14-15]。这些干扰气体的存在,将会严重影响天然气水合物气体组成测定的准确性,甚至导致某些气体组分(如 O_2 、 N_2)虽然时有检出,但难以确定其是否存在于水合物实物样品中^[10]。

据文献[19]可知,液态氮、液态氧、液态甲烷、液态乙烷和固态二氧化碳的沸点分别为 -196°C 、 -183°C 、 -161°C 、 -89°C 、 -79°C ;同时从2.3节还可知,在低于 -50°C 温度条件下,无论是松散状还是块状水合物样品均不会发生明显分解。因此,理论上只需将水合物样品于 $-80^\circ\text{C} \sim -50^\circ\text{C}$ 下放置时,便可有效地使得样品表面所吸留的液态氮、液态氧、液态甲烷、液态乙烷和固态二氧化碳等非水合物气体逐渐挥发,而水合物自身并不发生分解。但为减少水合物样品在排除干扰气体的过程中发生分解的风险,去除干扰气时建议尽量使用较低的温度,如 -80°C 。因此,水合物样品(尤其经液氮中储存、处理过的样品)在进行脱气分解前,可置于 -80°C 低温冰柜中放置片刻,使样品表面所吸附的干扰组分优先挥发完毕,以获得比较纯净的水合物分解气,这一结论与Charlou等^[11]的研究成果类似。

3 结语

本文探讨了纯净的块状和分散状水合物在常压条件下的最佳储存温度、最佳分解方法,以及分解气的最佳收集与储存方式等,结果表明:天然气水合物在常压下储运时,低于 -100°C 储存为妥;样品在进行分解脱气时,“顶空法”和“注射器法”适用性较广,“排水法”不适用于含 CO_2 水合物样品。样品分解前最好于 -80°C 放置片刻以去除表面吸附的非水合物气体,且水合物分解气的储存最好采用丁基橡胶塞密封的玻璃顶空瓶,并于5天内完成气体成分分析为佳。建议进一步探讨非纯净水合物(如含沉积物水合物等)样品的储存与分解方法,以丰富不同形式天然气水合物样品的前处理条件。

4 参考文献

- [1] Sloan E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases [M]. 3rd Edition. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [2] 赵祖斌,杨木壮,沙志彬.天然气水合物气体成因及其来源[J].海洋地质动态,2001,17(7):38-41.
- [3] 孟庆国.海洋天然气水合物模拟实验研究[D].青岛:青岛大学,2009.
- [4] 张凌,宁伏龙,蒋国盛,吴翔,窦斌,涂运中.海洋水合物钻探取心与处理现状分析[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2009(Z1):100-103.
- [5] 张凌,蒋国盛,宁伏龙,吴翔,窦斌,涂运中.国外天然气水合物岩心处理分析技术综述[J].地质科技情报,2009,28(1):123-126.
- [6] Gudmundsson J S, Parlaktuna M. Storage of Natural Gas Hydrate at Refrigerated Conditions [C]//Proceedings of AICHE Spring National Meeting,1992:27-32.
- [7] Milkov A V. Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings [J]. *Organic Geochemistry*, 2005,36(5):681-702.
- [8] Stern L A, Lorenson T D, Pinkston J C. Gas hydrate characterization and grain-scale imaging of recovered cores from the Mount Elbert gas hydrate stratigraphic test well, Alaska North Slope [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, doi:10.1016/j.marpetgeo.
- [9] Lorenson T D, Collett T S, Hunter R B. Gas geochemistry of the Mount Elbert gas hydrate stratigraphic test well, Alaska North Slope [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2010. doi:10.1016/j.marpetgeo.2010.02.007.
- [10] Vaular E N, Barth T, Haflidason H. The geochemical characteristics of the hydrate-bound gases from the Nyegga pockmark field, Norwegian Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2010,41(5):437-444.
- [11] Charlou J L, Fouquet Y, Donval J P, Auzende J M, Baptiste P J, Stievenard M, Michel S. Mineral and gas chemistry of hydrothermal fluids on an ultrafast spreading ridge: East Pacific Rise, 17° to 19° (Naudur cruise, 1993)—phase separation processes controlled by volcanic and tectonic activity [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101:15899-15919.
- [12] 贺行良,刘昌岭,孟庆国,祝有海,业渝光,夏宁.祁连山冻土区天然气水合物气体组分的气相色谱法测定[J].地质通报,2011,30(12):7-12.
- [13] 卢振权,祝有海,张永勤,文怀军,李永红,贾志耀,王平康,李清海.青海祁连山冻土区天然气水合物的气体成因研究[J].现代地质,2010,24(3):581-588.
- [14] Pape T, Bahr A, Rethemeyer J, Kessler J D, Sahling H, Hinrichs K U, Klapp S A, Reeburgh W S, Bohrmann G.

- Molecular and isotopic partitioning of low-molecular-weight hydrocarbons during migration and gas hydrate precipitation in deposits of a high-flux seepage site [J]. *Chemical Geology*, 2010, 269(3-4): 350-363.
- [15] Milkov A V, Claypool G E, Lee Y J, Bohrmann G, Borowski W S, Tomaru H. Gas hydrate systems at Hydrate Ridge Offshore Oregon inferred from molecular and isotopic properties of hydrate-bound and void gases [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(4): 1007-1026.
- [16] 业渝光,刘昌岭,贺行良,孟庆国,孙始财.水合物相平衡原位监测实验装置[P].中国:ZL 2011-2-0099338.9 [2011-01-07].
- [17] 孟庆国,刘昌岭,业渝光,陈强.不同体系中甲烷水合物储气特性实验研究[J].世界科技研究与发展, 2011, 33(1): 25-28.
- [18] 贺行良,夏宁,刘昌岭,王江涛,孟庆国. FID/TCD 并联气相色谱法测定天然气水合物的气体组成[J].分析测试学报, 2012, 31(2): 206-210.
- [19] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册(有机卷、无机卷)[M].北京:化学工业出版社,2002.

Sample Pre-treatment Technologies for Gas Composition Analysis of Natural Gas Hydrates

HE Xing-liang^{1,2,3}, LIU Chang-ling^{1,2}, WANG Jiang-tao³, MENG Qing-guo^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology,

Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China;

2. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;

3. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education,

Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Natural gas hydrate can only steadily exist at lower temperature and higher pressure, otherwise it will decompose into gas and water. Hereby, the pre-treatments (sample preservation, preparation, etc.) are very important to the accurate measurement of gas components of gas hydrate. Described in this paper are the pre-treatment technologies of gas hydrate that were studied experimentally, mainly including the optimal preservation temperature under atmospheric pressure, the optimal decomposition methods, the optimal ways of gas collecting and storing, and the removal methods of non-hydrate gases. The results indicate that the best temperature for gas hydrate storage is less than -100°C under atmospheric pressure. The headspace method and syringe method can be widely used in hydrate-bound gases' decomposition and collection, however, the drainage method was not suitable for hydrate samples containing CO_2 . It was more beneficial to place the sample at -80°C to remove the non-hydrate gases absorbed on the surface of the specimen. In addition, the use of a glass bottle with butyl rubber plug for storage of hydrate decomposition gases instead of aluminum-plastic air bag is preferential, and the optimum time to finish the analysis of molecular compositions is within 5 days.

Key words: natural gas hydrate; sample preservation; degasification and decomposition; gas collection and storage