

# 冰点下多孔介质中甲烷水合物的生成特性

张郁<sup>1,2,3</sup>, 李小森<sup>1,2,3</sup>, 陈朝阳<sup>1,2,3</sup>, 颜克凤<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东广州 510640; 2. 中国科学院广州能源研究所天然气水合物研究中心, 广东广州 510640; 3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东广州 510640)

**摘要:** 冰点下水合物在多孔介质的生成是一个复杂的多相转化过程, 为了研究冰点下多孔介质中水合物生成过程的水相转化率、气体消耗量与稳定压力等生成特性, 在定容条件下, 进行不同孔径与粒径的多孔介质中甲烷水合物在冰点下的生成实验。所使用的多孔介质平均孔径为 12.95 nm、17.96 nm 和 33.20 nm。研究表明: 水合物生成结束时水的转化率随着初始生成压力的增大而增大, 随着温度的升高而降低, 随着孔径的增大而增大; 在相同的孔径下, 多孔介质粒径的增大降低了水合物的生成速率但对最终气体消耗量没有影响; 在相同的温度下, 随着初始生成压力的增大, 实验最终压力、气体消耗量与最终水的转化率均随之升高; 温度越高, 不同的生成初始生成压力下体系的最终稳定压力与水的转化率相差越大; 在多孔介质的毛细管作用力与结合水的共同作用下, 冰点下水合物生成的水的转化率会大大地降低。在本实验条件下, 水相转化为水合物的比例最高为 32.39%。

**关键词:** 甲烷水合物; 生成特性; 冰点下; 多孔介质; 孔径; 转化率

**中图分类号:** TE132.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-8527(2016)04-0922-07

## Formation Behaviors of Methane Hydrate in Porous Media below Freezing Point

ZHANG Yu<sup>1,2,3</sup>, LI Xiaosen<sup>1,2,3</sup>, CHEN Zhaoyang<sup>1,2,3</sup>, YAN Kefeng<sup>1,2,3</sup>

(1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences,

Guangzhou, Guangdong 510640, China; 2. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research,

Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

3. Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

**Abstract:** The hydrate formation in porous media below freezing point is a complicated multi-phase transition process, including water, ice, hydrate and bound water. In order to study the formation behaviors of methane hydrate in porous media below freezing point, such as water conversion, gas consumption and stable conditions, the formation experiments of methane hydrate in porous media were carried out. The silica gels with the mean pore diameters of 12.95 nm, 17.96 nm and 33.20 nm were used as the porous media for the experiments. The experimental results indicate that the water conversion in the porous media after the hydrate formation increases with the increase of the initial formation pressure, the decrease of the bath temperature and the increase of the mean pore diameter. The particle size of the porous media reduces the formation rate of the hydrate but has a slight effect on the final gas consumption. At the same experimental temperature, the system pressure after the hydrate formation, the final gas consumption and the final water conversion increase with the increase of the initial formation pressure. The differences of final system pressure and water conversion in the different initial pressure experiments increase with the formation temperature. Due to the effect of the capillary force and the bound

收稿日期: 2015-06-03; 改回日期: 2016-05-11; 责任编辑: 潘令枝。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51476174, 51276182); 中国科学院重点部署项目(KGZD-EW-301-2); 中国地质调查局国家海洋地质专项(GHZ2012006003); 中国石油—中国科学院科技合作项目(2015A-4813)。

作者简介: 张郁, 男, 副研究员, 博士, 1982年出生, 热能工程专业, 主要从事天然气水合物热力学、动力学及开采关键技术研究。Email: zhangyu1@ms.giec.ac.cn。

water in porous media, the water conversion of the hydrate formation significantly becomes lower. At the experimental conditions in this study, the highest water conversion is up to 32.39%.

**Key words:** methane hydrate; formation behavior; below freezing point; porous medium; pore diameter; conversion

## 0 引言

天然气水合物广泛分布于大陆边缘海底以下的沉积带和陆地上的永久冻土带中<sup>[1-3]</sup>, 由于其巨大的储量, 被认为是一种潜在的清洁高效的新能源<sup>[4]</sup>。自20世纪90年代末以来, 部分学者开展了我国冻土区特别是青藏高原冻土区天然气水合物的调查研究, 主要涉及形成条件和分布预测等方面。研究表明青藏高原特别是羌塘盆地基本具备天然气水合物的形成条件<sup>[5-6]</sup>。2008年至2011年, 中国地质调查局组织实施了青藏高原冻土带天然气水合物调查评价项目, 在祁连山冻土区进行了勘探, 成功钻获天然气水合物实物样品, 采集到的水合物实物样品包括裂隙型和孔隙型两种<sup>[7-8]</sup>。祝有海等<sup>[9]</sup>对中国冻土区天然气水合物成矿条件及找矿选区进行深入讨论, 并初步评价了其资源潜力。根据形成天然气水合物的气源条件、温压条件, 初步估算出中国冻土区天然气水合物资源量约为  $38 \times 10^{12} \text{ m}^3$ , 相当于  $380 \times 10^8 \text{ t}$  油当量, 与中国常规天然气资源量基本相当。

天然气水合物矿藏的地质特征对天然气水合物的形成和发育过程具有重要的影响。冻土是多相和多成分的复杂体系, 冻土具有典型的多孔介质特性, 其基本成分为矿物或矿体骨架、冰、液态水和气体, 它们决定着冻土的结构、物理力学和热物理性质<sup>[9]</sup>, 同时也会对天然气水合物的形成分解过程产生重要的影响。针对冻土区天然气水合物的巨大资源, 许多研究者对冰点下的水合物相平衡与动力学特性开展了研究<sup>[10-11]</sup>。在此方面, ZHANG等<sup>[12]</sup>研究了多孔介质中冰-水合物-气系统的生成条件与多孔介质孔径的关系。SLOAN和FLEYFEL<sup>[13]</sup>提出了水合物冰面成核生长分子机理。KUHS等<sup>[14]</sup>在研究甲烷水合物在冰粉中生成动力学的基础上, 建立了水合物生成的收缩核模型。黄雯等<sup>[15]</sup>进行了冰点下甲烷水合物在石英砂中的生成实验, 实验采用将冰粉与石英砂进行混合的方式进行。研究表明石英砂体系中冰粉转化为水合物的速率和最终的冰粉转化率有明

显的提高, 转化率达到80%左右。目前对于冰点下水合物生成特性的研究, 实验室中多采用冰粉进行。多孔介质一般具有复杂的孔隙结构与较大的比表面积, 难以形成均匀稳定分布的水合物, 多孔介质的毛细作用也会影响水合物的形成条件与生成量, 而普通的石英砂也与自然界中的多孔介质特性有着较大的差别。因此对冰点下甲烷水合物在多孔介质中的生成特性展开研究, 对于冻土地区水合物的勘探、成藏机理研究以及资源评估具有重要的指导意义。

为此, 笔者采用人造硅胶为介质, 实验测定了甲烷水合物在不同粒径与孔径的多孔介质中的生成特性, 实验的温度范围为267.15~273.15 K, 初始生成压力范围为3.1~6.1 MPa, 以研究不同粒径与孔径的多孔介质中, 甲烷水合物在不同生成条件下体系最终稳定压力、气体消耗量、水相转化率等的生成特性。

## 1 实验

### 1.1 实验装置与材料

图1给出了实验装置示意图。如图1所示, 高压反应釜与储气罐置于恒温水浴中, 采用乙二醇溶液作为冷却液, 恒温水浴精度为 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。高压反应釜最大有效体积为416 ml, 底部布置有活塞, 可用于改变反应釜内有效体积。反应釜内布置有温度传感器和压力传感器, 分别实时记录反应釜内温度、压力随时间的变化。其中, 温度传感器为Pt1000铂电阻, 精度范围 $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ 。压力传感器的量程20 MPa, 精度范围 $\pm 0.25\%$ 。实验所用气体为体积含量为99.9%的纯甲烷气体, 由佛山华特气体有限公司提供。实验所用多孔介质为人造硅胶, 由青岛美高集团提供。实验采用的多孔介质详细的参数由表1给出, 图2给出了平均孔径为12.95 nm多孔介质的孔径以及孔隙体积分布。

### 1.2 实验过程

在实验中, 首先使用与多孔介质中孔隙体积相同的去离子水与多孔介质充分混合, 搅拌均匀

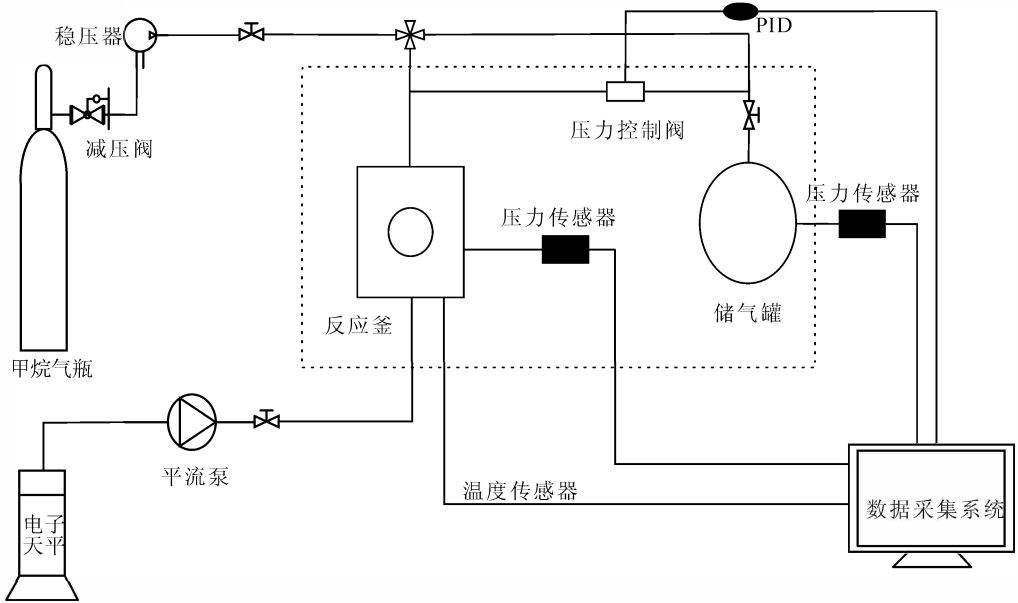


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

后封闭静置5天,以保证去离子水均被多孔介质吸收。对于不同孔径的多孔介质,实验过程中使用的多孔介质所含水量相同,同时移动反应釜底部的活塞保证反应釜中的气体体积相同。实验过程中,对于平均孔径为12.95 nm、17.96 nm和33.20 nm的多孔介质,用量分别为138.3 g、124.4 g和112.1 g。多孔介质中所含水的质量为148 g,反应釜中气体的体积为208.4 ml。

表1 多孔介质性质参数

Table 1 Parameters of the porous media

平均孔径/nm	孔容/(ml·g <sup>-1</sup> )	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
12.95	1.07	442.9
17.96	1.19	359.8
33.20	1.32	217.4

实验开始前,首先用纯甲烷气体对反应釜冲洗4~5次,以保证没有空气的存在。随后,将水浴的温度调整到预定值。向储气罐中注入甲烷气体到足够的压力,用于向反应釜中注入气体,以保证注入的气体与实验所需的温度相同。当系统的温度达到稳定之后,通过储气罐向反应釜注入甲烷气体到预定的压力。反应釜中的压力随着水合物的生成开始逐渐降低。当反应釜中压力不再发生变化时,认为水合物的生成过程结束。反应釜中的温度与压力随时间的变化由电脑采集并记录。

水合物生成过程中在 $t$ 时刻的气体累计消耗量

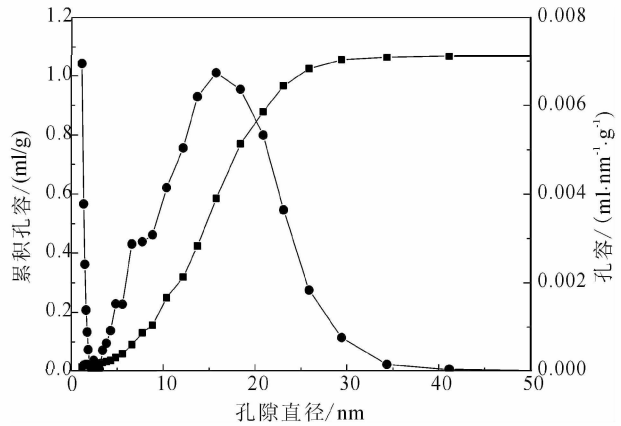


图2 多孔介质孔径与孔容分布

Fig. 2 Pore distributions of porous media used in the experiments

由下式给出:

$$n = \frac{P_c V_c}{ZRT} - \frac{P_0 V_c}{Z_0 RT} \quad (1)$$

其中: $P_c$ 为 $t$ 时刻反应釜中的压力,MPa; $P_0$ 为初始的生成压力,MPa; $T$ 为反应釜中的温度,K; $V_c$ 为反应釜中气体的体积,ml; $Z$ 为水合物生成过程中气体的压缩因子, $Z_0$ 为压力为 $P_0$ 时气体的压缩因子,由SRK方程计算<sup>[16]</sup>。

水合物生成过程中在水中的转化率 $x_1$ 可由下式计算<sup>[17-18]</sup>:

$$x_1 = \frac{n \times 5.75 \times 18}{m_w} \quad (2)$$

其中:5.75为水合物中甲烷与水的物质的量之比,

18 为水的摩尔质量， $m_w$  为多孔介质中水的质量。

## 2 结果与讨论

实验结果如图3至图8所示。

图3给出了重复性实验的结果，实验所用多孔介质粒径 0.105 ~ 0.150 mm，水浴温度 269.15 K，初始生成压力 4.1 MPa。当一次生成实验结束后，迅速放空反应釜压力将水合物分解，当水合物分解完毕并且反应釜温度达到稳定后随即开始新一次实验。如图3所示，实验开始后，反应釜中的压力开始迅速下降，下降的速度逐渐减缓直至稳定，说明当气体注入到反应釜中，水合物便立刻开始生成，没有观察到滞后效应的存在，这与冰点以上甲烷水合物在多孔介质中的生成实验所观察到的现象一致<sup>[17]</sup>。三次实验中体系压力的变化速度没有明显的区别，在压力接近稳定时，压力下降的速度略有差异，最终的稳定压力也没有明显的区别，表明水合物在多孔介质中的生成实验具有很好的重复性。图3还给出了第一次实验中体系温度的变化，由于水合物的生成是一个放热过程，随着水合物生成，体系的温度开始明显地升高，然后随着水浴的冷却作用而逐渐降低。同时实验开始时体系温度基本与初始水浴温度相同，说明在注气过程中水合物形成量很少，可以忽略不计。在注气过程中，当气体压力高于水合物的平衡生成压力时，水合物便有可能生成。在本实验中，首先通过储气罐对气体进行冷却，达到实验所需的温度，避免了高温气体注入对体系温度与生成过程的影响。同时，注气的速度很快，避免了水合物在注气过程中大量生成从而影响最终的实验结果。

从图3中可以看出，随着反应的进行，压力

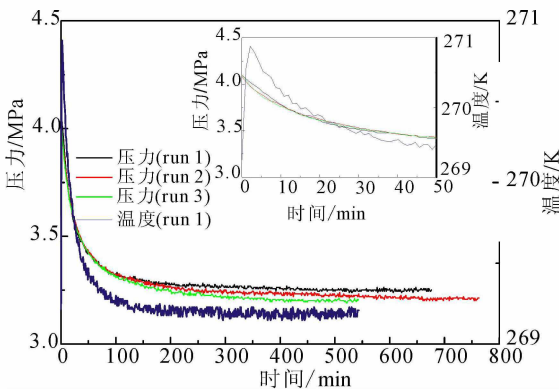


图3 重复性实验

Fig. 3 Result of repeated experiments

下降的速度逐渐地变慢，反应速度也逐渐地降低，最终压力达到稳定状态。为了验证生成结束时体系的温度和压力是否达到了稳定状态，还是由于压力与反应驱动力的降低造成生成速度非常缓慢，而生成过程并未结束，笔者还进行了水合物升温分解的实验。实验在水浴温度 271.15 K 下进行，图4记录了实验中压力 - 温度变化，同时给出了未考虑水合物分解时气体压力随温度变化的计算值( $P_m$ ，利用 SRK 方程<sup>[16]</sup>计算获得)。从图中可以看出，随着温度升高，体系的压力也逐渐地升高，同时压力值要高于未考虑水合物分解时体系压力随着温度变化的计算值。这说明随着温度开始上升，多孔介质中的水合物便立刻开始分解，生成结束时体系的压力已经达到了此状态下水合物的稳定状态，即使反应时间更长，水合物也不会继续生成。

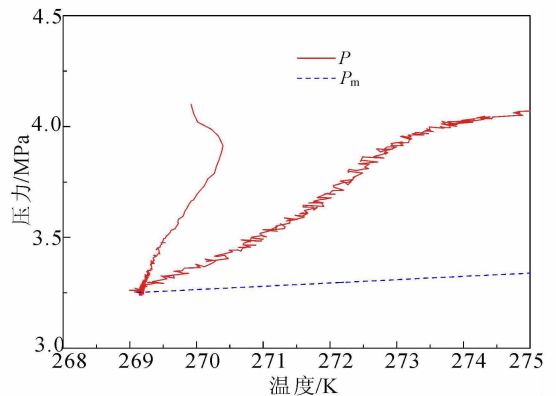


图4 升温分解实验中压力 - 温度变化

Fig. 4 Curves of pressure vs. temperature in the reactor during the hydrate dissociation

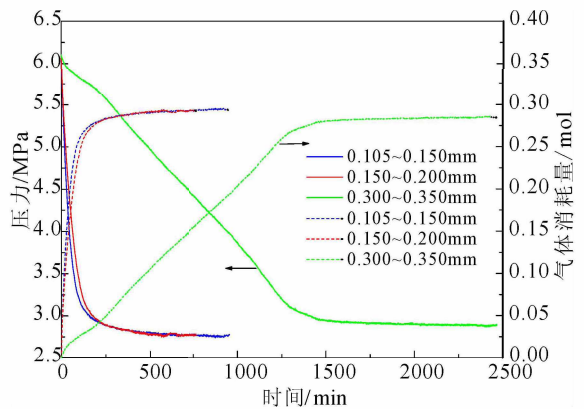


图5 不同粒径多孔介质下体系压力与气体消耗量随时间变化关系

Fig. 5 Change of cumulative gas consumption and pressure during hydrate formation in porous media with various particle diameter ranges

图5为不同粒径的多孔介质中甲烷水合物生成过程中压力与气体消耗量随时间变化的曲线,所使用的多孔介质平均孔径为12.95 nm,粒径范围分别为0.105~0.150 mm、0.150~0.200 mm、0.300~0.450 mm,实验温度为271.15 K,初始生成压力为6.1 MPa。从图中可以看出,随着多孔介质粒径的增大,水合物的生成速度明显地变慢,生成时间变长。这是由于随着粒径的增大,相同体积的多孔介质颗粒总表面积减小。而在本实验中,水饱和在多孔介质颗粒内部,气体需要扩散到多孔介质内部与水发生反应形成水合物,颗粒总表面积的减小使得气体扩散界面与水合物生成反应面积都明显减小,因而生成速度变慢。从图5中也可以看出,在相同的孔径下,不同粒径的多孔介质中最终的气体消耗量没有明显的区别,表明多孔介质的粒径不是影响水合物生成最终气体消耗量与稳定条件的重要因素。

图6记录了不同温度与压力的实验中水的最终转化率,实验所用多孔介质孔径为12.95 nm。表2给出了不同实验的结果,可以看出,在实验

的温度和压力范围内,水合物生成后水的最终转化率随着温度的升高而降低,随着初始生成压力的升高而升高。12.95 nm孔径的多孔介质中水相转化为水合物的比例为4.86%~28.65%。多孔介质中冰点下的水合物生成过程不同于冰点上多孔介质中水合物生成,也不同于纯冰体系的水合物生成。在多孔介质中,由于孔隙的毛细管力作用,水的冰点会降低,并随着孔径的减小降低的幅度越大。由于多孔介质的孔径分布特点,水合物生成前,在较大的孔隙中水的状态是固态,较小的孔隙中水的状态为液态。当温度越低时,多孔介质中冰的含量越高。在水合物生成过程中,同样由于毛细管力的作用,多孔介质中水合物的平衡生成压力显著升高。当水合物开始形成时,由于冰在多孔介质中形成水合物的相平衡条件不变,因此最先生成水合物。当冰完全转化为水合物后,孔隙水开始形成水合物。因此,冰点下多孔介质中的水合物生成过程是一个复杂的多相转变的过程。从表2中可以看出,12.95 nm孔径的多孔介质中水的相对转化率为5.90%~32.24%,水的

表2 实验条件与结果

Table 2 Experimental conditions and results

序号	孔隙直径/nm	$T/K$	$P_i/MPa$	$P_e/MPa$	$d_1/nm$	$V_1/(ml \cdot g^{-1})$	$n/mol$	$x_1/\%$	$x_2/\%$
1	12.95	267.15	4.1	2.77	7.70	0.879	0.149	11.14	12.68
2		267.15	5.1	2.83	7.51	0.881	0.265	19.82	22.45
3		267.15	6.1	2.89	7.34	0.888	0.383	28.65	32.24
4		269.15	4.1	3.17	8.26	0.865	0.111	8.30	9.60
5		269.15	5.1	3.31	7.82	0.876	0.203	15.18	17.34
6		269.15	6.1	3.38	7.62	0.877	0.315	23.56	26.87
7		271.15	4.1	3.56	9.20	0.824	0.065	4.86	5.90
8		271.15	5.1	3.94	8.00	0.871	0.136	10.17	11.67
9		271.15	6.1	4.02	7.80	0.876	0.233	17.43	19.89
10		272.15	6.1	4.39	7.90	0.874	0.203	15.18	17.38
11		273.20	6.1	4.79	8.06	0.869	0.154	11.52	13.24
12	17.96	267.15	6.1	2.49	8.80	0.883	0.424	31.71	35.90
13		269.15	3.1	2.49	12.50	0.854	0.066	4.94	5.78
14		269.15	4.1	2.59	11.50	0.864	0.166	12.42	14.38
15		269.15	5.1	2.72	10.40	0.877	0.270	20.19	23.04
16		269.15	6.1	2.87	9.50	0.868	0.375	28.05	32.31
17		271.15	6.1	3.30	7.03	0.911	0.324	24.23	26.60
18	33.20	269.15	4.1	2.31	18.20	0.833	0.181	12.66	15.20
19		269.15	5.1	2.43	13.30	0.881	0.306	22.89	25.97
20		269.15	6.1	2.51	12.40	0.888	0.433	32.39	36.48

注:  $P_i$  为实验的初始压力;  $P_e$  为水合物生成结束后体系压力;  $d_1$  为以反应结束后体系温度-压力作为相平衡条件计算获得的多孔介质孔径,利用Li等<sup>[16]</sup>的逸度模型进行计算;  $V_1$  为实验所用多孔介质中大于孔径  $d_1$  的孔隙体积,这里表示反应结束时多孔介质中应该被水合物占据的孔隙体积的理论计算值,也是水的消耗量的理论值;  $x_1$  为生成结束水的转化率;  $x_2$  为相对转化率,为实际水的消耗量与理论计算值的比值。

实际消耗量也同样远小于理论计算值。由于界面作用，多孔介质孔隙表面存在一定厚度的结合水，不能够形成冰或者水合物。由于实验所用多孔介质具有较大的比表面积，结合水的比例较大。因此在相同的温压条件下，水的转化率要明显低于仅考虑毛细管力影响的情况。这说明在估算实际情况下冻土带的水合物含量与水合物稳定条件时，不仅要考虑到多孔介质微孔毛细管力的作用，还要考虑到多孔介质的比表面积与结合水对水合物形成和分解条件与饱和度的影响。

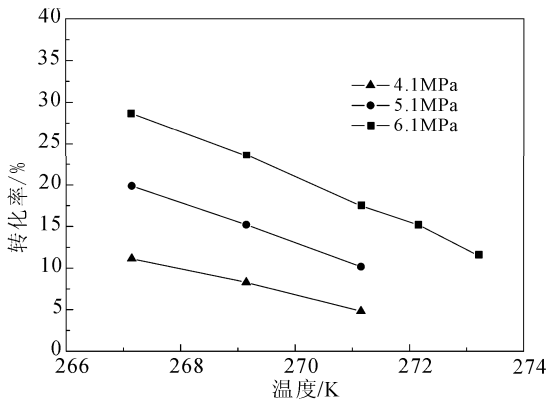


图6 最终水转化率与压力、温度变化关系

Fig. 6 Relationship between the final water conversion and the formation pressure under different temperatures

图7反映了不同孔径的多孔介质中最终水转化率的变化，实验温度为269.15 K，初始生成压力为5.1 MPa。由图7可以看出，随着孔径的增加，实验最终生成水合物的量增加。在本文的实验条件下，孔径为17.96 nm的多孔介质的实验中，水的最终转化率为4.94% ~ 31.71%；孔径为33.2 nm的多孔介质的实验中，水的最终转化率为12.66% ~ 32.39%。这是由于随着孔径的增大，多孔介质中水合物的平衡生成压力随之降低，在相同的初始生成压力与生成温度下，最终的稳定压力更低，生成的水合物量也更多。同时，从表1中可以看出，随着多孔介质孔径的增大，多孔介质的比表面积随之减小，因而多孔介质中结合水的比例也更低。因此，在孔径较大的情况下，水合物生成结束后，水的最终转化率更高。

图8记录了不同实验中水合物生成结束时反应釜的压力，实验所用多孔介质孔径为12.95 nm。结合表2可以看出，在相同的初始生成压力下，最终压力与最终气体消耗量随着温度的升高而升高。而在相同的温度下，随着初始生成压力的增

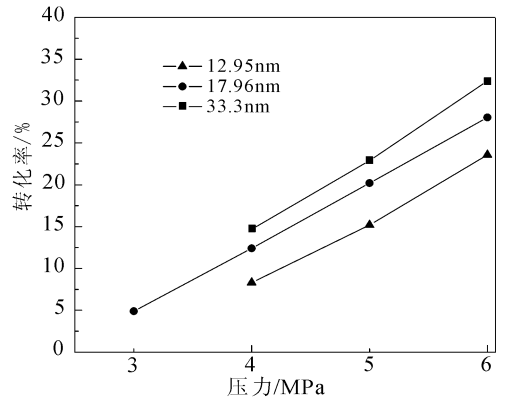


图7 不同孔径多孔介质中最终水转化率变化

Fig. 7 Final water conversion in the experiments in porous media with various pore diameters

大，实验最终压力、最终气体消耗量与最终水的转化率均随之升高。由图2可以看出，实验所用多孔介质具有较大的孔径分布，这也是实际多孔介质的普遍特性。由于毛细管力的作用，水合物在多孔介质中的平衡生成压力随着孔径的减小而升高。因此，在水合物生成过程中，水合物在较大的孔隙中更容易生成，水合物会首先在较大的孔隙中生成，当较大的孔隙中的水逐渐转化为水合物后，较小孔隙中的水再生成水合物。因此，在较高的初始生成压力下，在反应结束时，气体消耗量与水的转化率更大，水填充了更多的小孔隙，因此稳定的压力也更高。笔者计算了不同孔径下甲烷水合物的平衡生成压力，如图8中所示，可以看出，在实验中水合物生成结束后的稳定压力要高于纯水体系中水合物平衡生成压力，同时也要高于所用平均孔径的多孔介质对应的平衡生

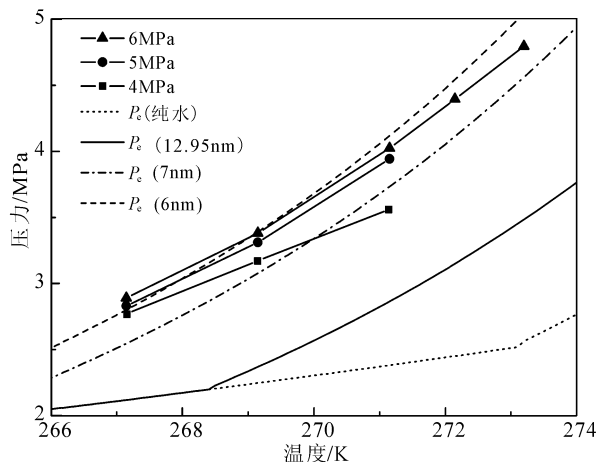


图8 最终压力随温度变化关系

Fig. 8 Relationship between the final pressure and the formation temperature

成压力。在相同的初始生成压力下, 较低温度下水合物生成结束时的温度、压力条件对应于较小的多孔介质孔径下的温度、压力条件。这也是由于在相同的初始生成压力下, 在较低的温度时, 生成的水合物量较多, 多孔介质中水的转化率较高, 水合物填充了较小的孔隙, 其原理与上述相同。

### 3 结 论

在定容的条件下, 进行冰点下甲烷水合物在多孔介质中的生成实验, 研究了不同孔径与粒径的多孔介质对水的转化率、稳定压力的作用。结果表明: (1)冰点下多孔介质中水合物的生成过程具有较好的重复性, 在相同的孔径下, 多孔介质的粒径影响水合物的生成速度但对最终气体消耗量没有明显影响; (2)在毛细管力与结合水的共同作用下, 多孔介质中的水合物生成过程中水的转化率会大大降低, 水合物生成结束时水的转化率随着初始生成压力的增大而升高, 随着温度的升高而降低, 随着孔径的增大而增大; (3)在相同的温度下, 随着初始生成压力的增大, 实验最终的压力、气体消耗量与最终水的转化率均随之升高, 在较高的温度下, 相同初始压力下的实验最终的稳定压力相差更大。

### 参考文献:

- [1] STERN L A, DAVID L H, DURHAM W B. Optical-cell evidence for superheated ice under gas-hydrate-forming Conditions [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1998, 102: 2627-2632.
- [2] 龚建明, 张莉, 陈建文, 等. ODP 204 航次天然气水合物的可能有利储层—浊积层 [J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 21-25.
- [3] 张郁, 李小森, 李刚, 等. 天然气水合物分解和开采的机理及数学模型研究综述 [J]. *现代地质*, 2010, 24(5): 979-985.
- [4] MAKOGON Y F, HOLDITCH S A, MAKONGON T Y. Natural gas-hydrates—A potential energy source for 21<sup>st</sup> century [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56(1/3): 14-31.
- [5] 黄朋, 潘桂棠, 王立全, 等. 青藏高原天然气水合物资源预测 [J]. *地质通报*, 2002, 21(11): 794-798.
- [6] 卢振权, 祝有海, 张永勤, 等. 青海省祁连山冻土区天然气水合物存在的主要证据 [J]. *现代地质*, 2010, 24(2): 329-335.
- [7] 祝有海, 刘亚玲, 张永勤, 等. 祁连山多年冻土区天然气水合物的形成条件 [J]. *地质通报*, 2006, 25(1/2): 58-63.
- [8] 庞守吉, 苏新, 何浩, 等. 祁连山冻土天然气水合物地址控制因素分析 [J]. *地学前缘*, 2013, 20(1): 223-239.
- [9] 祝有海, 赵省民, 卢振权, 等. 中国冻土区天然气水合物的找矿选区及其资源潜力 [J]. *天然气工业*, 2011, 31(1): 13-19.
- [10] CLARKE M A, POOLADI-DARVISH M, BISHNOI P R. A method to predict equilibrium conditions of gas hydrate formation in porous media [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(6): 2485-2490.
- [11] ANDERSON R, LIAMEDO M, TOHIDI B, et al. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2003, 107(15): 3507-3514.
- [12] ZHANG W, WILDER J W, SMITH D H. Interpretation of methane hydrate equilibrium data for porous media involving hydrate-ice equilibria [J]. *AIChE Journal*, 2002, 48(10): 2324-2331.
- [13] SLOAN E D, FLEYFEL Jr F. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice [J]. *AIChE Journal*, 1991, 37(9): 1281-1292.
- [14] KUHS W F, STAYKOVA D K, SALAMATIN A N. Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2006, 110: 13283-13295.
- [15] 黄雯, 樊栓狮, 李栋梁, 等. 甲烷水合物在冰粉石英砂混合物中的生成过程 [J]. *武汉理工大学学报*, 2007, 29(3): 86-89.
- [16] LI X S, ZHANG Y, LI G, et al. Gas hydrate equilibrium dissociation conditions in porous media using two thermodynamic approaches [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40: 1464-1474.
- [17] 张郁, 吴慧杰, 李小森, 等. 多孔介质中甲烷水合物的生成特性的实验研究 [J]. *化学学报*, 2011(9): 2221-2227.
- [18] 贾佳林, 张郁, 李刚, 等. 南海海泥中甲烷水合物生成特性的实验研究 [J]. *现代地质*, 2013, 27(6): 1373-1378.