

## 多孔介质中甲烷水合物的生成特性研究进展\*

臧小亚, 梁德青<sup>†</sup>, 吴能友

(中国科学院广州能源研究所, 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广州 510640)

**摘要:** 天然气水合物是一种清洁高效的能源, 常常在自然界中的海底沉积物多孔介质孔隙中生成, 同时水合物在工业上还能与多孔介质材料一起作为储存及分离气体的一种方式, 因此开采利用水合物以及发挥水合物工业技术的前提都跟多孔介质有莫大的关系, 对多孔介质中天然气水合物生成特性的研究进行总结与分析具有重要的意义。本文总结分析了国内外关于不同类型多孔介质中甲烷水合物的生成过程及特性的研究文献, 将多孔介质根据其孔径大小进行划分。结果显示, 在微孔介质中, 甲烷水合物的生成侧重于气体的存储及运输方面; 在介孔介质中, 甲烷水合物的生成动力学受孔径影响较大; 在大孔的沉积物中, 甲烷水合物的生成及分布的机理性研究仍比较缺乏。因此, 需要进一步的研究来丰富甲烷水合物在多孔介质中的生成动力学理论, 本文将在文献调研的基础上为今后的研究方向提出一些展望和思路。

**关键词:** 甲烷水合物; 多孔介质; 生成

**中图分类号:** TK01+9      **文献标志码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.02.008

## Research Progress on Methane Hydrate Formation Kinetics in Porous Media

ZANG Xiao-ya, LIANG De-qing, WU Neng-you

(CAS Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion,  
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Natural gas hydrate is a clean and efficient energy source and it was found abundantly in natural sediment pores under the deep sea. Gas hydrate also can be used as a means of gas storage and separation technology. Therefore, hydrate formation in porous media is the foundations of hydrate exploitation and utilization in industrially. The study of gas hydrate formation kinetics in porous media has a very important significance. The research progress on methane hydrate formation kinetics and characteristics in different porous media were summarized in this paper. In micro pore size porous media, methane hydrate formation research focused on methane gas storage and transportation. Methane hydrate formation properties can be influenced significantly by porous diameter in mecro pore size porous media. Methane hydrate formation and distribution mechanism in sediment pore size were still invisible. Therefore, further studies are necessary to enrich the kinetic theory of methane hydrate formation in porous media. Finally, a number of prospects and ideas for future work were proposed according the previously research achievements.

**Key words:** methane gas hydrate; porous media; formation

## 0 前言

天然气水合物是由水和气体(主要指甲烷)组成的非化学计量的笼型晶体化合物, 它的形成需要较低的温度和较高的压力, 因此自然界中的天然气水合物广泛分布于陆地冻土带和大陆边缘海底之下 0~1 100 m 的沉积物中。目前全球已发现天然气水

合物 100 多处, 并在 20 多处获得了样品。全世界天然气水合物的储量巨大, 估计水合物中天然气资源量约为  $2 \times 10^{16} \text{ m}^3$ , 相当于  $2 \times 10^5$  亿 t 石油当量<sup>[1,2]</sup>。随着我国经济的快速发展, 对能源资源尤其是油气资源的需求正在急剧增加, 油气产量已远远不能满足经济发展的需求。2007 年 5 月, 我国在南海北部陆坡神狐海域 BSR 分布区实施了水合物钻探航次,

\* 收稿日期: 2015-01-21      修订日期: 2015-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(51206169); 国家海洋地质专项项目(GHZ2012006003); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGZD-EW-301); 国家高技术研究发展计划项目(2012AA061403-03)

<sup>†</sup> 通信作者: 梁德青, E-mail: liangdq@ms.giec.ac.cn

在三个站位成功获得含水合物的沉积物样品<sup>[3]</sup>。沉积物中水合物的含量有很大差别,自然界中水合物赋存区的条件一般比较复杂,多为沉积物多孔介质与水合物矿藏伴生的状况。天然气水合物具有较小的污染性,是 21 世纪理想的替代清洁能源,因此水合物的安全开采和利用是解决未来我国能源问题的希望。

天然气水合物除了作为一种清洁能源外,它极大的储气能力和特殊的笼型结构也常常在工业上得到利用,其中关键技术是天然气的固态储存和运输以及基于天然气水合物的气体分离。但是由于天然气水合物生成条件的局限性,在没有外来因素影响的情况下,水合物比较难以生成。多孔介质可以作为一种添加剂和吸附剂加入到水合物生成体系中,从而影响天然气水合物的生成。

多孔介质由于具有比表面积大的特征,界面现象极为突出,常表现出很强的界面张力作用和毛细管凝聚作用,使得多孔介质中天然气水合物的形成与自由平面有着极大的差别<sup>[4]</sup>,明显影响着天然气水合物的分布特征和形成规律。自然界中的水合物大部分赋存于沉积物孔隙中,生成条件比较复杂,而天然气水合物的工业技术应用也与多孔介质有莫大的关系,因此多孔介质中天然气水合物的生成特性及分布规律也成为了目前天然气水合物的主要研究内容之一。

## 1 多孔介质的分类

多孔介质中天然气水合物生成动力学的研究不仅要考虑到天然气本征动力学的特性,还要考虑到多孔介质的特性对水合物生成过程的影响以及二者的相互作用。多孔介质中水合物生成动力学受多方面因素的影响,除了热力学条件如温度和压力外,多孔介质的特性(如多孔介质表面特性,颗粒粒径等)的不同也会影响水合物的生成过程。同时,多孔介质中气体和水的运移途径以及迁移特性和多孔介质孔隙水的盐度等一系列条件都会影响水合物的生成特性<sup>[5]</sup>。

在过去的 20 年间,许多学者对沉积物中水合物生成动力学的问题展开了研究,重点主要集中在多孔介质的类型、孔隙水饱和度和初始温度压力等对水合物生成过程的影响等方面<sup>[5,6]</sup>。但是关于多孔介质对水合物生成过程的影响,目前并没有统一的定论,有学者认为多孔介质体系中水合物的生成过程

变得苛刻,而有的学者认为多孔介质的存在一定程度上能提高水合物的生成温度,降低生成压力,促进水合物的生成。

Yousif 等<sup>[7,8]</sup>对甲烷水合物在 Berea 岩心中的生成及分解进行了实验和理论研究。他们认为在多孔介质中内表面的增大导致了系统活化能的增大,而且表面的水分子需要克服毛细压力进行重排形成水合物胞腔晶体结构,所以在多孔介质中生成水合物的条件更为苛刻。他们假设多孔介质是由  $n$  个半径为  $r$ 、长为  $l$  的管集束而成的,根据表面张力和 Darcy 近似律估计了在特定温度下生成水合物所需的附加压力。

然而 Cha 等<sup>[9]</sup>在多孔介质亲水表面上得到的气体水合物相关实验结果与 Yousif 等<sup>[7,8]</sup>的结果正好相反,他们认为由于水分子在吸附表面上的有序排列,使其更容易形成水合物生成所需的初级结构单元,对气体水合物的热力学和动力学都有积极的促进作用<sup>[6]</sup>。他们认为在特定压力下,表面积的增大会提高水合物的稳定温度,使得含有第三界面的流体比纯水更容易形成水合物。实验结果也证实含有第三界面的水合物生成热要比纯水合物的高。据此,他们提出了关于含有第三界面的水合物热力学稳定性反应驱动力增加的两个假设:(1)热力学稳定性的增加可能是由于水分子有规律的吸附在第三界面上,使得第三界面成了水合物结构的一部分;(2)反应驱动力的增加可能是第三界面的存在为水合物的生成提供了更多的成核中心。以上两个假设说明了在特定的压力条件下,多孔介质中的水可以在比较高的温度下形成水合物,从而降低了水合物生成所需的相平衡条件。

之所以对多孔介质影响水合物生成特性出现不同的理解,对多孔介质没有进行清晰的分类是一个关键的因素。因此,应对不同的多孔介质材料进行分析,将孔径作为划分多孔介质材料的标准,分别从不同方面进行研究。多孔介质一般是由固体物质组成的骨架和由骨架分隔成大量密集成群的微小空隙所构成的物质,它的主要物理特征是空隙尺寸极其微小,比表面积数值很大。多孔介质内的微小空隙可能是互相连通的,也可能是部分连通、部分不连通的<sup>[10,11]</sup>。

按照国际纯粹化学和应用化学联合会的分类标准,按孔径大小将多孔介质划分成为微孔(孔径小于 2 nm)、介孔(孔径范围为 2~50 nm)、和大孔(孔

径大于 50 nm) 3 类。外来分子在孔隙中的行为方式与孔径大小有关, 大孔介质内表面上的分子吸附是逐层式模式, 介孔介质内则以发生毛细凝聚为主, 而在微孔中主要表现为二维方向上的填充作用<sup>[12]</sup>。因此孔径大小对孔隙中天然气水合物的生成过程及稳定性也有不同的影响, 在不同的多孔介质材料中, 天然气水合物的生成分解过程及分布规律也有不同的表现方式<sup>[13]</sup>。

## 2 微孔结构多孔介质中甲烷水合物生成特性研究现状

微孔结构的多孔介质由于其特殊性质, 比表面积非常大, 孔径比较细, 能够大量吸附直径小于孔径的外来分子。微孔材料的多孔介质本身就是一种很好的吸附剂, 它的吸附过程是吸附质填充孔隙的过程, 是一种物理吸附过程, 即便是在极低压力下也可以吸附大量的外来分子<sup>[14,15]</sup>。所以, 微孔材料的多孔介质常用来作为固体吸附剂吸附存储气体或者作为气体分离材料。

天然气水合物的笼型结构与多孔介质的孔隙结构类似, 也能储存直径小于水合物笼结构的客体分子, 因此, 天然气水合物也能作为气体分离的一种技术手段。同时天然气水合物的储气能力也非常可观, 1 m<sup>3</sup> 的甲烷水合物在理论上可以储存 150~180 m<sup>3</sup> 标准状况下的甲烷<sup>[1]</sup>。因此, 利用微孔材料和天然气水合物的结合来储存和分离气体也可以作为未来研究的重点。

Zhou 等<sup>[16,17]</sup> 实验发现吸附水的存在能够大大提升活性炭储存甲烷的能力, 甲烷在预先吸附水的微孔材料中吸收量显著增加。如图 1 所示, 当采用干的活性炭时, 吸附甲烷的过程是典型的物理吸附曲线, 但是当采用吸附水后的活性炭时, 甲烷的消耗量大幅度提升, 而孔隙中的甲烷由吸附态向水合物转变是储存量大幅度增加的原因。这就证实了在含水的微孔材料中, 由于甲烷水合物的生成, 其储存甲烷的能力大大提高。

Tohidi 等<sup>[18]</sup> 也曾对甲烷气体和天然气在干性活性炭和湿活性炭中的吸附过程进行了研究, 他的研究表明, 甲烷在活性炭中的吸附量要大于天然气在活性炭中的吸附量。同时, 在湿活性炭吸附气体的过程中, 当压力大于 4 MPa 时, 会有水合物的产生。但是, 最终的储气量反而小于干性活性炭吸附储存的气体量。

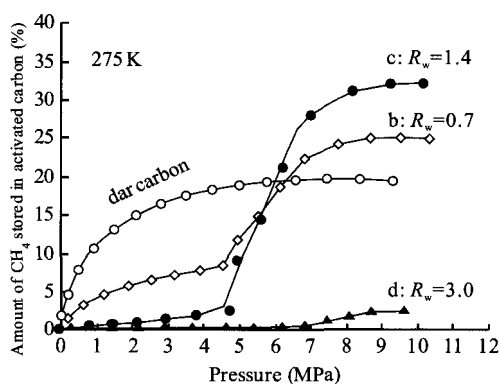


图 1 甲烷在吸水后的活性炭上的吸附曲线 ( $R_w$  为水炭比)<sup>[17]</sup>  
Fig. 1 Superficial adsorption isotherms of methane on wet activated carbon

臧小亚等<sup>[19,20]</sup> 也研究了碳纳米管和 A 型分子筛对甲烷水合物的生成特性的影响, 并将甲烷的消耗量与干的碳纳米管进行了对比, 结果表明碳纳米管-水合物体系储存甲烷气体的量可以分为两部分, 一部分是碳纳米管自身储存的甲烷气体, 另外一部分是甲烷水合物笼内储存的甲烷气体, 这两种效应综合起来就大大提高了碳纳米管的储气量。而 A 型分子筛为甲烷水合物的生成提供了晶核, 降低了成核的随机性, 从而缩短了水合物生成所需要的诱导时间, 大大促进了水合物的生成。而且甲烷水合物的水合过程比较缓慢, 从气相与水接触开始, 气体慢慢地与水发生水合反应, 整个水合物生成过程比较平稳。

目前, 关于微孔材料中天然气水合物的生成本征动力学的相关研究报道并未多见, 大部分是将微孔材料和水合物方法结合作为一种吸附气体的存储方式。由于微孔材料的尺寸过小, 当甲烷水合物在此类材料中形成时, 孔结构与水合物笼的结构会存在一种合作关系, 使甲烷在被孔结构吸附的同时更容易促进水合物笼的形成, 但是孔结构与水合物笼在储存气体方面则存在竞争关系, 当甲烷生成水合物后则不能被微孔材料吸附, 因此微孔介质与水合物体系其实是一个相辅相成的系统, 复合体系的消耗甲烷量是二者储存甲烷量的加和。

## 3 介孔孔隙中甲烷水合物生成特性研究现状

由于介孔材料的尺寸能够显著影响水合物生成过程中水的活性, 而且毛细现象不能忽略, 因此会对甲烷水合物的相平衡条件产生一定的影响。一般

认为,在介孔结构尺寸中,水合物的存在形式与块状水合物不同,水合物以比介孔尺寸还要小的纳米颗粒状存在于介孔结构中。经过大量的实验发现介孔介质使水合物分解的临界温度低于或临界压力高于块层状水合物的对应值<sup>[21,22]</sup>,如图 2 所示。而且在不同的温度和压力区间内,多孔介质孔径的影响具有不同的规律。但是当多孔介质孔径大于 100 nm 之后,多孔介质孔径对水合物相平衡的影响就基本可以忽略不计了。

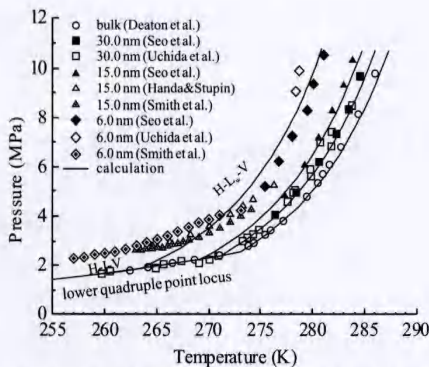


图 2 不同尺寸多孔介质中  $\text{CH}_4$  和水生成水合物的相平衡曲线<sup>[23-27]</sup>

Fig. 2 Phase diagram of binary  $\text{CH}_4$ -water in porous medium with different diameters

Anderson 等<sup>[28]</sup>研究了平均孔径为 9.2 nm、15.8 nm 和 30.6 nm 的介孔硅胶玻璃中 I 型水合物的相平衡条件和分解条件,研究结果表明由于孔径的不同,毛细压力对水合物的生成及分解温度有极大的影响,实验分别测得了冰-水界面、甲烷水合物-水界面以及二氧化碳水合物-水界面处的表面张力分别为  $32 \pm 2 \text{ MJ/m}^2$ 、 $32 \pm 3 \text{ MJ/m}^2$  和  $30 \pm 3 \text{ MJ/m}^2$ 。接着,他们又利用不同孔径范围的介孔硅胶材料研究了不同压力下甲烷水合物的生成及分解过程,实验结果表明在不同的狭窄的孔网格中,甲烷水合物的生成及分解过程具有明显的“磁滞现象”,这种现象表现为水合物生成及分解的  $P$ - $T$  曲线,具有重复性和不可逆性<sup>[29]</sup>。

Zhou 等<sup>[30]</sup>对吸附了水的介孔分子筛 SBA-15 体系中甲烷的吸附进行了试验研究。结果表明,在低温条件下,与干的分子筛体系相比甲烷吸附量有大大提升,这表明有大量甲烷水合物的存在,同时这种材料的结构能大大促进甲烷水合物的生成,研究还指出具有类似结构的材料都能在一定条件下促进甲烷水合物的生成。

Chakraborty 等<sup>[31]</sup>采用蒙特卡洛模拟方法研究了在类似活性炭孔结构中甲烷水合物晶体的结构、稳定性以及分解机理。研究表明,在低温条件下,水合物块状结构都能在实验的所有孔隙尺寸中存在;当温度升高时,甲烷水合物开始分解,甲烷气体占据孔径的壁面处,而水占据孔径中心处。水合物分解过程中部分甲烷在水合物笼中的解吸过程与水合物笼的分解同时进行。

Kim 等<sup>[32]</sup>转变思路,将中孔氧化硅材料作为水合物生成的促进剂加入到水合物生成过程中。研究表明,这些材料无毒无害且对环境比较友好,不仅能增进甲烷的吸附存储量,同时还能促进甲烷水合物的快速生成。

张郁等<sup>[33]</sup>研究了平均孔径为 9.03 nm、12.95 nm、17.96 nm 和 33.20 nm 的多孔硅胶中甲烷水合物的生成特性,结果表明,在这种多孔介质体系内,水合物生成速率与反应驱动力成正比,水合物的生成速度随着初始生成压力的升高与水浴温度的降低而增大,随着多孔介质粒径的增大与孔径的减小而降低。

介孔尺寸介于微孔和大孔之间,是对水合物的生成及分解条件产生影响的关键区间,在这个粒径范围内,关于孔径对水合物生成特性影响的研究比微孔介质稍多。一般认为,介孔孔径对水合物的生成条件影响比较大,会促使天然气水合物的生成所需要的相平衡条件向左偏移,使得在相同的温度或者压力下,相平衡压力升高和温度降低。孔径会影响吸附水的特性及表面张力,从而影响水合物的生成过程,但是具体的作用机理目前尚不清楚。

#### 4 大孔结构材料中甲烷水合物生成特性研究现状

自然界中赋存的天然气水合物大都在深海的海底以及陆地永久冻土带中,而含天然气水合物的沉积物主要为细碎屑沉积物,如图 3 所示,堆积形成

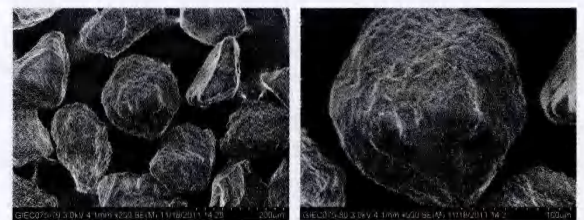


图 3 细砂颗粒的 SEM 图:沉积物颗粒(左),放大的沉积物颗粒表面(右)

Fig. 3 SEM photograph of sediment grains

的孔隙细小,平均孔径多大于100 nm。一般认为,处于大孔介质中的天然气水合物的稳定性与块层状水合物的差异不明显,特别是在 $\mu\text{m} \sim \text{mm}$ 级的大孔中更是没有区别<sup>[5]</sup>。在该孔径范围内,粒径对甲烷水合物的相平衡条件的影响没有微孔介质和介孔介质那么明显,但是沉积物的粒径对水合物生成动力学及特性的影响仍不可忽略。

#### 4.1 不同粒径大孔颗粒中甲烷水合物生成特性

Aladko 等<sup>[34]</sup>研究了具有孔隙结构的多孔硅胶(平均粒径为218~1014 nm)中天然气水合物的分解温度和压力,发现在相同压力条件下,孔隙中天然气水合物形成的温度高于块层状水合物形成的温度。随着硅胶孔径的减小,天然气水合物的分解温度相应下降,总体上低于块层状水合物的分解温度,由I型向II型结构转变的压力也相应上升。

Maddena 等<sup>[35]</sup>研究了在不同直径沉积物颗粒体系中的水合物生成过程,结果也说明沉积物粒径对水合物生成有一定的影响<sup>[5]</sup>。陈强等<sup>[36]</sup>研究了在不同粒径的海砂中甲烷水合物的生成过程,研究表明在粒径为250~355  $\mu\text{m}$ 的天然海砂中,当压力为5 MPa时,1℃的反应釜温度可以使甲烷水合物较快生成;在粒径为180~250  $\mu\text{m}$ 的天然海砂中,当温度为2.5℃时,5 MPa的压力即可使水合物较容易生成。

Prasad<sup>[37]</sup>分别采用颗粒粒径为50  $\mu\text{m}$ 、150  $\mu\text{m}$ 和200  $\mu\text{m}$ 沉积物研究,实验结果表明粒径对沉积物中水合物生成及分解的相平衡条件没有特别影响,但是,与纯水体系相比,沉积物能促进水合物的结晶和生长<sup>[38]</sup>,对水合物的生成具有一定的促进作用。

臧小亚等<sup>[39]</sup>也对粒径分布介于150~250  $\mu\text{m}$ 和250~380  $\mu\text{m}$ 之间的沉积物体系中无游离气体的甲烷水合物的生成过程进行了研究,结果表明在不同的温度和压力条件下,甲烷水合物在沉积物中的生成过程表现出了极大的一致性,水合物生成过程几乎不需要太长的诱导时间,但是沉积物的粒径对甲烷水合物的转化率有一定影响,粒径越大,水合物转化率越高。

#### 4.2 甲烷水合物在大孔颗粒中的生成及分布规律

大陆坡海底一般处于天然气水合物的热力学稳定区内,这些区域的水-天然气-水合物体系并没有完全达到热力学平衡状态<sup>[40]</sup>。水合物在生成及分解过程中会引起周围环境的变化,目前气体水合物在

沉积物多孔介质中的热力学和动力学研究主要集中在气体的运移方式、气体溶解度和初始温度压力条件等对水合物生成过程的影响方面。

Melnikov<sup>[41]</sup>详细研究了不同粒径的河砂及不同类型粘土对气体水合物的相平衡和生成动力学的影响,他们认为气体和水在多孔介质的表面生成水合物层,水合物向气相方向生长,同时毛细管中的水迁移到水合物生成表面<sup>[6]</sup>。多孔介质中的毛细压力是造成水在多孔介质中迁移的推动力,且迁移速率遵循Darcy定律,因此,根据他的结论,可以认为在大尺度沉积物体系内,毛细压力、迁移速率等因素决定了水合物的生成速率。

Xu 等<sup>[42]</sup>认为天然气水合物在海洋沉积层中形成时,气体的迁移过程加快了其在海水里的溶解和扩散,迁移速度的大小关系到水合物在沉积物中的形成。同时,在海底含水合物沉积层中,水合物在沉积物孔隙内的形成是一种典型的多相流输运现象,孔隙里的气、水、水合物及盐都处于热力学平衡状态。随着水合物的不断形成,孔隙水盐度增加,同时气相和液相之间产生压力差,这些都导致水合物-水-气-盐的相平衡条件发生改变,促使孔隙内进一步的相平衡<sup>[43,44]</sup>。Dickens<sup>[45]</sup>系统地研究了沉积物中甲烷的溶解以及循环运移过程,对甲烷是如何产生、如何传输、如何在沉积层中形成水合物的过程提出了疑问,他们的这些研究理论奠定了沉积物中水合物生成动力学的基础。

Clarke 等<sup>[46]</sup>结合了Handa 等<sup>[24]</sup>的实验结果,提出了一个预测水合物在多孔介质中生成的初期阶段的模型,在这个模型中,需要另外确定的信息是孔径、单位面积的表面能以及润湿角等。之后,研究学者们又提出了一些水合物形成和分解的动力学模型,将水合过程视为链式反应来研究生成动力学<sup>[38,47]</sup>。

Zatsepina 等<sup>[48-50]</sup>系统地开展了多孔介质体系中不同温压条件下甲烷气体在水合物成核以及生成过程中的溶解度变化,较真实地模拟了海洋环境中天然气水合物的生成过程。实验发现在没有游离气体的多孔介质中,气体以溶解态扩散作用进入孔隙流体生成水合物的现象,并建立了溶解气体生成水合物模型。实验结果说明气体溶解度在有无水合物生成时变化很大,同时,在条件适宜的情况下,无游离气的存在,孔隙水中的溶解气体可以直接结晶成核并生成水合物<sup>[5,38]</sup>。

Tohidi 等<sup>[51]</sup>证实了 Zatssepina 等的结论,得出在无自由气体存在的系统中同样可以生成水合物。他们还发现水合物比较容易在孔隙中心生成,当沉积物颗粒较细时,水合物容易将沉积物颗粒固结<sup>[5]</sup>。

Chuvilin 等<sup>[52,53]</sup>提出温度和冷冻周期能影响水合物的热力学条件和沉积物中的冰-水分布情况,由于条件的限制,沉积物中只有很少一部分的水能转化成水合物,其余的水仍存在于沉积物中<sup>[5]</sup>。Waite 等<sup>[54]</sup>通过富含甲烷沉积物和孔隙水沉积物的地震波研究说明了水合物在生成过程中逐渐包裹沉积物颗粒并将其固结<sup>[5]</sup>。水合物与沉积物颗粒的分布方式见图 4。图 4a 为水合物在沉积物孔隙流体中漂浮存在,图 4b 为水合物聚集在一起成为沉积物骨架的一部分,图 4c 为水合物将沉积物颗粒包围,图 4d 为水合物将沉积物固结起来。

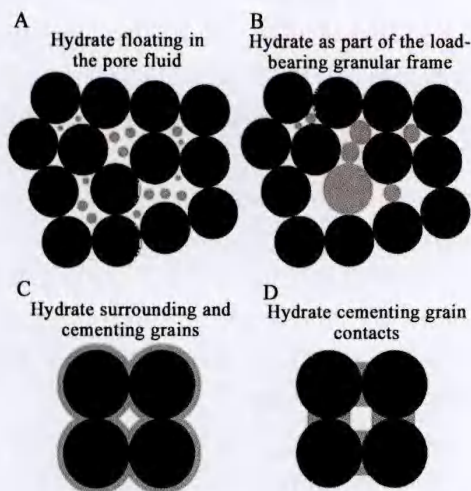


图 4 水合物在沉积物中的生成及分布规律,其中黑色圆球为沉积物,灰色为水合物<sup>[53]</sup>

Fig. 4 Pore-scale distribution of gas hydrate (gray) and sediment grains (black)

Spangenberg 等<sup>[55]</sup>设计了一套实验装置,研究了水合物在沉积物孔隙中的生成过程,实验结果证实了一个假设:在充满了孔隙水的水合物生成过程中,沉积物中上升流体的运动运输溶解甲烷气至水合物稳定区域,生成甲烷水合物<sup>[5]</sup>。

Kneafsey 等<sup>[56]</sup>通过扫描 CT 的方式研究了沉积物中水合物生成过程体系的变化,采用密度变化表征水合物的生成特性,其研究表明水合物生成或者分解会引起水的迁移,从而改变沉积物体系的热传递和相对渗透率,沉积物与反应釜之间会形成水合物膜,而水合物在沉积物中的生成速率不一定

与反应驱动力成正比。CT 观测给未来沉积物中水合物生成的研究提供了最直观的依据。他们还提出了一个理论模型,解释了沉积物孔隙中毛细压力梯度的存在,假定水合物是亲水的,从而导致水和气体所在的孔隙变小,于是压力大幅增加,如图 5 所示。

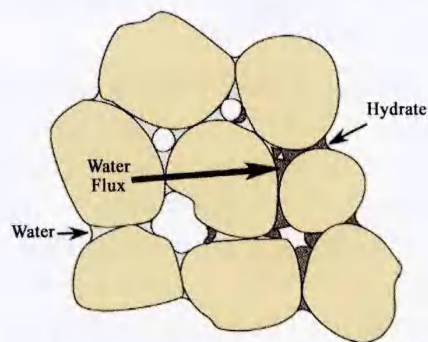


图 5 沉积物中毛细压力梯度模型<sup>[56]</sup>

Fig. 5 Conceptual model of a capillary gradient induced by the presence of hydrate in porous medium

Sun 等<sup>[57]</sup>提出一种精确预测海底环境中甲烷溶解度和甲烷水合物热力学稳定性的热力学模型,他们的模拟结果表明在水合物与液相的交界面处,甲烷的溶解度随着水盐度的增加而减小,随着沉积物孔隙的减小而增大。

Linga 等<sup>[58]</sup>也证明了沉积物孔隙内部气体的大量聚集可能导致水合物在沉积物中大量生成,同时,也第一次在沉积物孔隙内部的甲烷气泡的气-水界面上发现了薄片状的甲烷水合物<sup>[5]</sup>。

大孔介质中的水合物生成动力学目前研究较多,主要侧重于水合物在沉积物中的生成及分布特性。由于实际沉积物体系的复杂性,实验研究的尺度都偏小,而大尺度的研究都集中在宏观模型上,且影响因素大量简化。对甲烷水合物的研究又分甲烷为自由气和甲烷为溶解气,但是总体而言并没有大的突破,对很多机理尚未透彻研究。

## 5 结 论

对多孔介质中天然气水合物生成过程的研究主要集中在介孔和大孔介质中,较少涉及微孔介质,已有的几篇关于微孔介质的研究也都是着重在微孔材料的储气等功能,泛泛地提出一个结论,并未对微孔体系中水合物的生成过程有比较详细的研究。在诸多涉及大孔介质的研究中,由于沉积物中甲烷水合物生成过程的控制因素的复杂性,多数学者都把侧重点放在实验室的研究上,尺度严重偏小,且对

控制因素尽量简化,着重考虑的是不同控制因素下沉积物中水合物生成过程的共性,关于不同条件对沉积物大孔隙中水合物生成过程的影响并未过多涉及,这些研究结果不能代表自然界中沉积物体系的实际情况。而计算模拟的时间尺度和空间尺度又太大,对微观或者介观尺度上水合物的形成机理仍不清楚。因此未来的研究工作可以从以下几个方面进行加强:

(1) 将不同尺寸的多孔介质孔隙作为研究对象,研究孔隙与水、气以及水合物之间的相互作用关系,建立不同尺度的水合物生成动力学模型,更侧重于机理的研究;

(2) 多加强对微孔介质中水合物生成过程的研究,利用显微镜、拉曼以及核磁共振等观测手段,直观地观测水合物在孔隙中的生成特性及分布规律;

(3) 提高实验模拟的尺度,建立较大的实验装置,同时增加实验模拟的时间,力求还原自然界中沉积物环境,研究多孔介质中甲烷水合物生成过程;

(4) 计算模拟的尺度可以更加微观,利用分子动力学等微观计算模拟,从最基础的角度研究沉积物颗粒与甲烷水合物之间的作用关系;

(5) 在已有生成模型的基础上进一步改善,综合考虑各种因素的影响,形成多尺度、多场的甲烷水合物生成动力学模型,综合实验模拟及模型模拟结果,完善动力学理论。

## 参考文献:

- [1] Lee S Y, Holder G D. Methane hydrates potential as a future energy source[J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 71: 181-186.
- [2] Sloan E D, Koh C A. *Clathrate hydrates of natural gases*[M]. 3rd ed. Florida: CRC Press, 2007.
- [3] Wu N Y, Zhang H Q, Yang S X, et al. Gas Hydrate System of Shenhu Area, Northern South China Sea: Geochemical Results[J]. *Journal of Geological Research*, 2011, Article ID 370298. doi:10.1155/2011/370298.
- [4] 喻西崇, 赵金洲, 鄂亚玲. 地层多孔介质中水合物生成条件的预测[J]. *天然气工业*, 2002, 22(6): 102-105.
- [5] 臧小亚, 梁德青, 吴能友. 细砂沉积物中水合物生成过程研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(3): 360-367.
- [6] 阎立军, 刘翠, 陈光进, 等. 活性炭中甲烷水合物的生成动力学[J]. *石油学报(石油加工)*, 2002, 18(3): 1-6.
- [7] Yousif M H, Sloan E D. Experimental of hydrate formation and dissociation in consolidated porous media[J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1991, 6(4): 452-458.
- [8] Yousif M H, Sloan E D. Experimental and theoretical investigation of methane-gas-hydrate dissociation in porous media[J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1991, 6(1): 69-76.
- [9] Cha S B, Ouar H, Wildeman T R, et al. A Third-Surface Effect on Hydrate Formation[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92: 6492-6494.
- [10] Sheidegger A E. *The physics of flow through porous media*[M]. 3rd ed., Toronto Univ. Press, Toronto, 1974.
- [11] Muskat M. *Physical Principles of Oil Production*[M]. McGraw-Hill, New York, 1949.
- [12] Miyawaki J, Kanda T, Suzuki T, et al. Macroscopic evidence of enhanced formation of methane nanohydrates in hydrophobic nanopores[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(12): 2187-2192.
- [13] 陆现彩, 杨涛, 刘显东, 等. 多孔介质中天然气水合物稳定性的实验研究进展[J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 89-95.
- [14] Iiyama T, Nishikawa K, Otowa T, et al. An ordered water molecular assembly structure in a slit shaped carbon nanopore[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1995, 99(25): 10075-10076.
- [15] Iiyama T, Ruike M, Kaneko K. Structural mechanism of water adsorption in hydrophobic micropores from in situ small angle X-ray scattering[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 331(5/6): 359-364.
- [16] Zhou L, Sun Y, Zhou Y. Enhancement of the methane storage on activated carbon by preadsorbed water[J]. *AIChE Journal*, 2002, 48(10): 2412-2416.
- [17] 代森, 周理, 周亚平. 合成天然气水合物实验研究[J]. *化学进展*, 2004, 16(5): 747-750.
- [18] Najibi H, Chapoy A, Tohidi B. Methane/natural gas storage and delivered capacity for activated carbons in dry and wet conditions[J]. *Fuel*, 2008, 87: 7-13.
- [19] 臧小亚, 梁德青, 吴能友. 碳纳米管水合物法储甲烷性能研究[J]. *工程热物理学报*, 2010, 31(5): 725-728.
- [20] Zang X Y, Du J W, Liang D Q, et al. Influence of A-type Zeolite on Methane Hydrate Formation[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009, 17(5): 854-859.
- [21] Seshadri K, Wilder J W, Smith D H. Measurement of equilibrium pressures and temperature for propane hydrate in silica gels with different pore size distribution[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 2627-2631.
- [22] Uchida T, Ebinuma T, Ishizaki T. Dissociation condition measurements of methane hydrate in confined small pores of porous glass[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103: 3659-3662.
- [23] Seo Y, Lee H, Uchida T. Methane and Carbon Dioxide Hydrate Phase Behavior in Small Porous Silica Gels: Three-Phase Equilibrium Determination and Thermodynamic Modeling[J]. *Langmuir*, 2002, 18: 9164-9170.
- [24] Handa Y P, Stupin D. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-A radius silica gel pores[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96: 8599-8603.
- [25] Uchida T, Ebinuma T, Takeya S, et al. Effects of Pore Sizes on Dissociation Temperatures and Pressures of Methane, Carbon Dioxide, and Propane Hydrates in Porous Media[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106: 820-826.
- [26] Smith D H, Wilder J W, Seshadri K. Methane hydrate equilibria in silica gels with broad pore-size distributions[J]. *AIChE Journal*, 2002, 48(2), 393-400.
- [27] Deaton W M, Frost E M. Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines[M]. U.S. Bureau of Mines. *Monograph 8*, 1946.

- [28] Anderson R, Llamedo M, Tohidi B, et al. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(15): 3507-3514.
- [29] Anderson R, Tohidi B, Webber J B W. Gas hydrate growth and dissociation in narrow pore networks: capillary inhibition and hysteresis phenomena[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2009, 319: 145-159.
- [30] Zhou L, Liu X W, Sun Y, et al. Methane sorption in ordered mesoporous silica SBA-15 in the presence of water[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(48): 22710-22714.
- [31] Chakraborty S N, Gelb L D. A Monte Carlo Simulation Study of Methane Clathrate Hydrates Confined in Slit-Shaped Pores[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(7): 2183-2197.
- [32] Kim T W, Kim D H, Song C W, et al. Application of mesoporous silica powders to the kinetic formation of methane gas hydrates[J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2011, 12(3): S167-S170.
- [33] 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, 69(19), 2221-2227.
- [34] Aladko E Y, Dyadin Y A, Fenelonov V B, et al. Dissociation conditions of methane hydrate in mesoporous silica gels in wide ranges of pressure and water content[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 16540-16547.
- [35] Maddena M E, Ulrich S, Szymcekb P, et al. Experimental formation of massive hydrate deposits from accumulation of CH<sub>4</sub> gas bubbles within synthetic and natural sediments[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, 26(3): 369-378.
- [36] 陈强, 业渝光, 刘昌岭, 等. 多孔介质体系中甲烷水合物生成动力学的模拟实验[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(1): 111-116.
- [37] Prasad P S R, Chari V D, Sharma D V S G K, et al. Effect of silica particles on the stability of methane hydrates[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 318: 110-114.
- [38] 梁德青, 臧小亚, 吴能友. 介观孔隙中天然气水合物生成过程模拟[J]. *天然气工业*, 2013, 33(7): 24-28.
- [39] Zang X Y, Liang D Q, Wu N Y. Gas hydrate formation in fine sand[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2013, 56(4): 549-556.
- [40] Chen D F, Cathles L M. A kinetic model for the pattern and amounts of hydrate precipitated from a gas steam: Application to the Bush Hill vent site, Green Canyon Block 185, Gulf of Mexico[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(B1): 2058.
- [41] Melnikov V. Modelling of gas hydrate formation in porous media[C]. *Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates: Toulouse, France, 1996*.
- [42] Xu W Y, Ruppel C. Prediction the occurrence, distribution, and evolution of methane gas hydrate in porous marine sediments[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(B3): 5081-5095.
- [43] Clennell M B, Judd A, Hovland M. Movement and accumulation of methane in marine sediments: relation to gas hydrate systems[M]//Edited by Max M D. *Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments*. Rotterdam, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000. 105-122.
- [44] Milkov A V, Dickens G R, Claypool G E. Co-existence of gas hydrate, free gas, and brine within the regional gas hydrate stability zone at Hydrate Ridge (Oregon margin): evidence from prolonged degassing of a pressurized core[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 222: 829-843.
- [45] Dickens G R. Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 213: 169-183.
- [46] 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): 2485.
- [47] Clarke M A, Bishnoi P R. Determination of the intrinsic kinetics of CO<sub>2</sub> gas hydrate formation using in situ particle size analysis[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(3): 695-709.
- [48] Zatsepina O Y, Buffett B A. Phase equilibrium of gas hydrate: Implications for the formation of hydrate in the deep sea floor[J]. *Geophysical Research Letters*, 1997, 24(13): 1567-1570.
- [49] Buffett B A, Zatsepina O Y. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media[J]. *Marine Geology*, 2000, 164(1/2): 69-77.
- [50] Zatsepina O Y, Buffett B A. Nucleation of gas hydrate in marine environments[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(9): 1451.
- [51] Tohidi B, Anderson R, Clennell M B, et al. Visual observation of gas-hydrate formation and dissociation in synthetic porous media by means of glass micromodels[J]. *Geology*, 2001, 29(9): 867-870.
- [52] Chuvilin E M, Makhonina N A, Titenskaya O A. Petrophysical investigations of frozen sediments artificially saturated by hydrate[C]. *Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates, May 19-23, Yokohama, Japan, 2002*.
- [53] Chuvilin E M, Ebinuma T, Kamata Y, et al. Effects of temperature cycling on the phase transition of water in gas-saturated sediments[J]. *Canadian Journal of Physics*, 2003, 81(1/2): 343-350.
- [54] Waite W F, Winters W J, Mason D H. Methane hydrate formation in partially water-saturated Ottawa sand[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89: 1202-1207.
- [55] Spangenberg E, Kulenkampff J, Naumann R, et al. Pore space hydrate formation in a glass bead sample from methane dissolved in water[J]. *Geo-physical Research Letters*, 2005, 32(24): L24301.
- [56] Kneafsey T J, Tomutsa L, Moridis G J, et al. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56(1/3): 108-126.
- [57] Sun R, Duan Z H. An accurate model to predict the thermodynamic stability of methane hydrate and methane solubility in marine environments[J]. *Chemical Geology*, 2007, 244(1/2): 248-262.
- [58] Linga P, Haligva C, Nam S C, et al. Gas Hydrate Formation in a Variable Volume Bed of Silica Sand Particles[J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(11): 5496-5507.

#### 作者简介:

臧小亚(1983-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事天然气水合物生成动力学方向的研究。