

沉积物中水合物形成机理及分解动力学研究进展*

李清平¹ 张旭辉^{2,†} 鲁晓兵²

¹ 中海石油研究中心, 北京 100027

² 中国科学院力学研究所, 北京 100190

摘要 对沉积物中水合物形成机理的研究进展作了述评。简述了纯水合物生成的机理及研究进展, 包括成核机理、铠甲效应、记忆效应等现象和机理; 阐述了低可溶气体如甲烷生成水合物的难点, 以及主要因素如孔隙尺寸对沉积物中水合物生成的影响研究进展; 简要介绍了目前关于水合物形成和分解动力学的代表性数学模型; 并对今后的研究方向进行了阐述。

关键词 水合物沉积物, 成核, 毛细效应, 分解动力学

1 引言

当前全球能源供应紧张, 对能源战略储备要求高, 碳排放和环境污染已成为国际政治、经济和外交的焦点问题。天然气水合物作为 21 世纪的高效清洁储量大(粗略估计全球水合物能源的总量约为 $2 \times 10^{16} \text{ m}^3$ ^[1])的新型能源, 引起了各国的高度重视, 美国和日本分别制定了 2015 年和 2016 年水合物的商业开采计划。随着我国国民经济的发展, 国家能源供应和战略储备问题形势严峻, 根据 2009 年 7 月发布的(英国 BP 石油公司)世界能源统计年鉴^[2], 2007 年~2008 年我国煤炭、石油以及天然气(统称为化石燃料)3 大支柱性常规能源的消耗量超过生产量, 截至 2008 年底, 可开采储量按 2008 年的消耗量计算, 使用年限仅有几十年甚至几年(煤: 80 年, 天然气: 30 年, 石油: 6 年), 核能和水力发电等新能源在能源消耗中的比例增长又较缓慢, 对国外石油和天然气资源的依赖程度越来越大。初步勘探表明, 我国水合物这种新型能源储量丰富(估计我国南海水合物资源总量可达 7.72×10^{12} 吨油当量^[3,4], 青藏高原冻土带水合物资源量达 3.5×10^{10} 吨油当量^[5]), 水合物开发将成为解决国家能源重大需求的最有效途径之一, 开展水合物研究具有战略意义, 我国也把水合物开发列入了“国家中长期(2006 年~2020 年)科

技发展规划”中的重大专项“大型油气田和煤层气开发”中。

2 天然气水合物

天然气水合物(简称水合物)是一些具有相对较低分子质量的气体如甲烷、二氧化碳、氮气等在一定温度和压力条件下与水形成的内含笼形孔隙的冰状晶体, 如图 1。

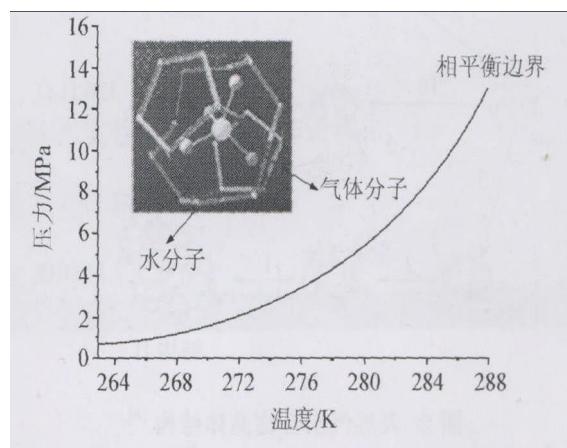


图 1 甲烷水合物组成^[6] 及相图^[7]

水合物沉积物是指蕴含固态水合物的砂、黏土及混合土等土质的沉积物质, 常存在于低温和高压下的海洋和湖泊的深水环境及大陆永久冻土

收稿日期: 2009-05-04, 修回日期: 2010-11-18

* 大型油气田及煤层气开发国家科技重大专项(2008ZX05026-004-10)、国家高技术发展研究专项(863)、中国科学院三期创新方向性项目(KJCX2-YW-L02)和国家自然科学基金项目(1077218)资助

† E-mail: zxh424@163.com

带中, 成分主要以甲烷为主。自然界的天然气水合物具有能量密度高、分布广、规模大、埋藏浅、成藏物化条件优越等特点, 是一种具有巨大潜在开发价值的海洋新型能源。水合物按结构分为 I 型、II 型和 H 型等几种类型^[8], 如图 2。结构 I 型水合物为立方晶体结构, 结构 II 型水合物为菱型晶体结构, H 型水合物为六方晶体结构, 一般前两种为多见。I 型和 II 型水合物的理想结构公式分别是 $S_2L_6 \cdot 46H_2O$ 和 $S_{16}L'_8 \cdot 136H_2O$ 。其中 S 代表一个有 20 节点的多晶体笼子, L 代表一个有 24 节点的笼子, L' 代表一个有 28 节点的笼子。笼子(以下用 cage 表示)的体积比分别为 20-cage: 24-cage: 28-cage=1.91 : 1.43 : 1, 笼子的等效球直径分别为 0.418 nm, 0.379 nm, 0.337 nm。在 100 K 时, 平均晶体体积分别为 0.1588 nm^3 , 0.2278 nm^3 , 0.3038 nm^3 。甲烷分子直径为 0.4~0.5 nm。一般来说, 对于 20-cage 的晶体, II 型的较 I 型的大(丙烷氧化物除外)。从 200 K 开始, II 型 20-cage 晶体体积光滑单调减小, 而 I 型 20-cage 晶体开始膨胀, 到 160 K 时, 很快减小, 并一直持续到 10 K, 总的来说, I 型 20-cage 的体积较 II 型的大^[9]。

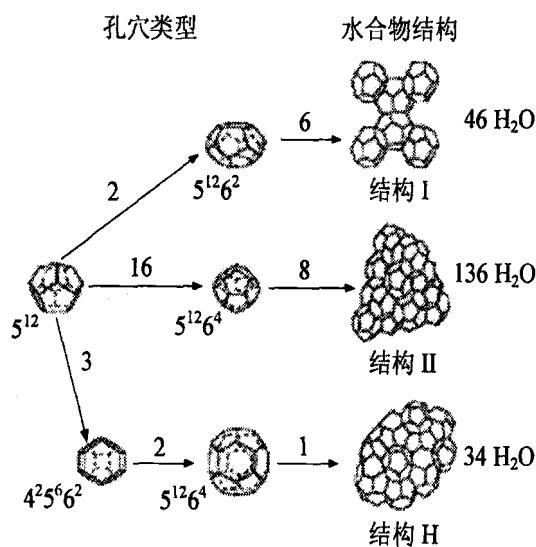


图 2 天然气水合物晶体结构^[8]

3 水合物的形成

水合物的形成过程包括气液溶解、核化、生长和稳定 4 个阶段, 即气体溶解于水中, 在过冷或过饱和时引起亚稳态结晶; 水合物的成核是指形成达到临界尺寸的稳定水合物核的过程; 水合物的生长是指稳定核的成长过程; 水合物逐步生成后, 将进行一定的变形以减小表面积和自由能, 即稳定阶段。水合物晶核的形成有一定的诱导期, 诱导

期具有很大的随机性, 其成核和生长的过程和机理非常复杂。

研究水合物形成动力学具有如下的工程意义:

(1) 寻找抑制水合物形成的方法, 即找到高效的防止因水合物形成而堵塞油气输送管道的方法; (2) 寻找促进水合物形成的方法, 以满足水合物储天然气、水合物储氢、水合物二氧化碳埋存、实验用水合物沉积物制样等方面关于快速高效合成水合物及沉积物的需求; (3) 将气体水合物形成应用于空调蓄冷技术和水合物成藏评估等。

3.1 纯水合物的形成

合成水合物一般有两种方法, 一种是将气体(气态或液态)与水混合, 调节温度和压力至水合物形成; 另一种是将冰的粉末与气体反应。两种方法各有优缺点: 前者满足充足的气源条件下水合物形成条件, 不能反映气体完全溶解于水中的形成条件; 后者可以使水合物快速形成, 但不能反映海底水合物形成的实际情况。

3.1.1 水与气体形成水合物

水合物的生成过程可以这样来描述: 水分子与溶解在水中的气体分子不断积聚, 直到积聚集团的大小和浓度达到临界成核条件, 水合物才开始生成, 这段时间就是水合物晶体生长的诱导期。在水合物核化过程中, 饱和溶液中的晶核不断生长, 当达到某一稳定的临界尺寸时, 水合物进入快速生长区。由于一般气液界面最先达到成核浓度条件, 因此水合物通常首先在界面生成。随着水合物层的增大, 水合物层后部的液体最终被水合物层与供气层隔离, 静态体系的生成速率随之减慢, 气体和液体的反应速率则受气体穿过水合物层的质量扩散速率的控制, Stern^[10]称这个过程为铠甲效应。由于水合物合成时铠甲效应的存在, 水在样品中的过冷度(即偏离理论平衡压力时的温度值)可达 10°C 以上。

水合物成核的最基本问题是关于驱动力的定义。目前一般有 3 种定义: (1) 水和其他基于逸度差的客体分子间的化学势差, 即老相和新相间的化学势差; (2) 过冷度, 即操作温度与水合物形成时平衡温度间的差; (3) 系统的 Gibbs 自由能的变化^[8]。目前, 比较广泛采用的是将新老相间的化学势差定义为过饱和度 $\Delta\mu$, 即 $\Delta\mu = \mu_{gs} + n_w \cdot \mu_w - \mu_h = \mu_{hs} - \mu_h$, 当 $\Delta\mu > 0$, 水合物成核或生长; $\Delta\mu < 0$, 水合物分解相变; $\Delta\mu = 0$, 水、气、水合物处于三相平衡体系, 见图 3。其中, μ_{gs} , μ_w 和 μ_h 为

溶液中气相、水相和水合物相的化学势, n_w 为水合物分子中一个气体分子对应的水分子数.

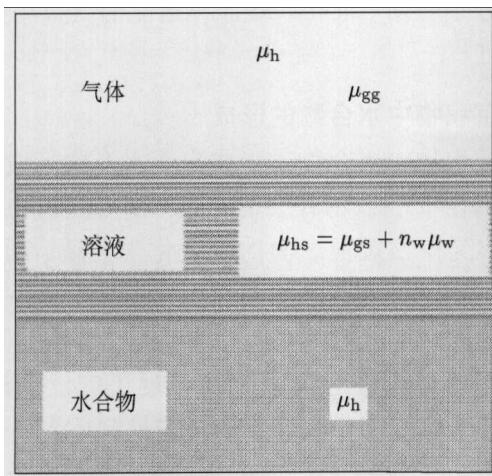


图 3 气、水(饱和气) 和水合物三相体系^[11]

在完全纯的系统中, 即悬浮液中没有任何杂质时, 成核是均匀的. 当预制有悬浮颗粒表面或壁面或即使两相间由于 Gibbs 自由能减少的激发也可导致成核而出现新相, 这个过程称为非均匀成核. 考虑到微细颗粒完全从溶液中排除是很难的, 因此非均匀成核是更普遍存在的. 在非均匀成核中, 水合物与预存界面间的接触角控制着溶液 - 水合物界面间的比表面能的减少, 即控制降低水合物形成所需要的功. 在低溶解度气体如碳氢化合物形成水合物时, 这些物质在水中的溶解量很少, 成核最可能在气液界面产生. 这不仅是由于降低的水合物与溶液间的比表面能, 而且主要是由于此处形成水合物的分子的高度集中和更高的过饱和条件. 但是实验表明, 当在摇动的反应器中, 水合物成核会均匀地产生. 不仅驱动力决定成核时间, 而且即使加入少量解冻的水 (5%~35%), 也会大大减少成核的时间 (即到成核开始需要的时间), 这种现象称为记忆效应. 目前关于这种记忆效应的最可接受的解释是冰或水合物分解后液态水中还保持有残余的结构. Sloan^[12] 对此用水合物形成前与分解后的粘度实验进行了验证, 结果表明水合物分解后的黏度大. 但是 Buchanan 等^[13] 用中子散射实验, 发现水合物形成前和分解后的水的结构没有什么明显不同, 故这方面的问题还需要进一步探索. Kini 等^[14] 用冰磨成粉加甲烷 - 丙烷混合气体在不同压力 ($0.34 \text{ MPa} \leq P \leq 0.84 \text{ MPa}$) 和 269 K 条件下进行 II 型水合物形成实验, 并用 ^{13}C NMR 射线测量, 发现存在 3 种尺度的冰颗粒 (从 $150\text{--}180 \mu\text{m}$); 尽管一个 II 单胞中大笼子只是小笼子的一半数量, 但是由丙烷占据的大

笼子 (用 $5^{12}6^4$ 表示 12 个 5 面体, 4 个 6 面体) 的形成速度是甲烷占据的小笼子 (5^{12}) 的两倍.

为了能够支持核的增长, 水和气体分子必须能够连续地达到水合物晶体表面, 释放一定的能量, 即水合物生成热, 如果这部分能量不能有效地在晶体附近排出, 局部的温升就会产生, 降低进一步形成水合物的驱动力而有利于分解; 如果液体没有饱和气体或气体分子达到晶体附近的速率不够大, 气体局部的集中度就会降低, 从而影响水合物的进一步增长. 因此局部的非均匀性因素会影响甚至控制水合物晶体的增长速率. 在含气泡或液滴的情况下, 在整个液滴表面形成的水合物层消除了反应相的直接接触, 将导致进一步反应的附加阻力^[15].

由于甲烷溶解度低, 一般条件下甲烷水合物生成速度很慢, 如果采用改变温度升降模式、添加催化剂等方法则可加快速度. 黄犊子等的实验表明^[16], 当系统温度在 $-10^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 中振荡时, 原本停滞的反应在水的相变温度附近又会开始进行. 在经过几个温度变化周期后, 反应会 100% 完成. 李刚等^[17] 的实验研究表明, 在相同初始条件下, 降温模式对水合物生成的热力学平衡影响小, 但对水合物生成动力学影响显著. 快速降温模式下水合物的生长速度明显快于缓慢降温模式. 与缓慢降温模式相比, 快速降温时核化速度较快, 进入水合物生长区的初始速度较大, 由于在水合物生长区内存在“核化惯性”的影响, 导致水合物生长较快.

实验表明, 十二烷基磺酸钠 (SDS) 是非常好的水合物生成促进剂, 但也不能实现水合物 100% 生成率. 涂运中等^[18] 的实验表明, 如果同时添加两种催化剂, 既可促进快速成核, 又可增加水合物生成量, 效果比加单相的好.

纯水合物的形成需要适当高的压力和适当低的温度条件, 还需要有足够的气源供应以达到过饱和条件. 对于溶解性低的气体, 添加剂、搅拌和温度震荡是提高水合物生成率的有效方法. 到目前为止, 对于水合物生成机制, 尤其是溶解量小的条件下的机制还不清楚, 相平衡条件的预测模型还不能完全与实际相符合. 这些方面还需要深入研究, 尤其要加强对微观尺度进行研究.

3.1.2 冰与气体形成水合物

冰与气体形成水合物的研究一方面可以提供新的探索水合物形成动力学的途径和合成方法,

另一方面对于冻土区天然气水合物的成藏机理研究和勘探具有重要的指导意义。

目前, 对冰与气体形成水合物的研究还较少, Sloan^[19] 提出了冰转化为水合物的融溶的反应模型, 解释了冰与气体转化为水合物的诱导时间和反应特征, Hwang 等^[20] 认为融溶冰表面甲烷水合物的形成与气体供应速度和表面热传导有关。Schultz 等^[21] 提出了冰与甲烷和二氧化碳反应形成水合物的模型, 考虑了气体向水合物层的扩散控制整个反应过程。

刘芙蓉等^[22,23] 通过实验分析了冰与气反应形成水合物的影响因素, 包括温度、压力、搅拌速率、冰的粒径与状态等, 在此基础上提出了冰转化为水合物的收缩核反应动力学模型(如图 4), 认为冰是密实固体, 水合物形成只能在水合物层和未反应冰核界面的狭窄边界区域进行, 因此, 冰转化为水合物是一个气体与固体反应的界面推移过程, 由气体外扩散、产物层内扩散和在界面化学反应控制。

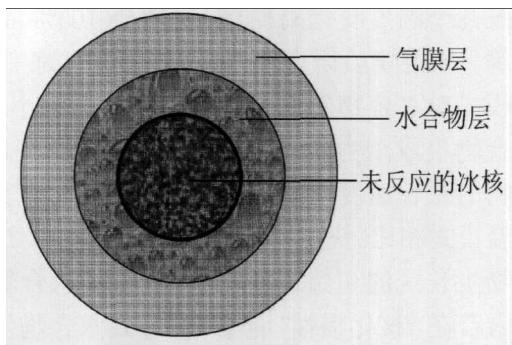


图 4 冰转化为水合物的缩核反应示意图

樊栓狮等^[24,25] 通过实验研究了多孔介质中冰与气体形成天然气水合物的规律。他们利用不同粒径的冰粒和石英砂进行混合, 原位形成水合物。研究结果表明: 水合物在冰粒和石英砂的混合物中表现出表层聚集效应; 多孔介质中, 冰与气体可形成稳定均匀的水合物; 压力越高, 冰粒转化成

水合物的速率越大, 且石英砂提高了冰粒的转化速度和效率。他们认为冰转化成水合物的过程是气体分子吸附、催化、络合和结晶的气体-固体反应过程。

3.2 沉积物中水合物的形成

沉积物中水合物的形成与纯水合物形成的主要区别在于沉积物骨架的存在, 使得沉积物孔隙尺度、沉积物颗粒表面的物理化学性质、颗粒级配、形状、渗透性等因素对水合物的相平衡条件产生较大的影响。

尽管近年来对纯水合物开展了广泛的研究, 但是关于沉积物中水合物的形成机制还需要研究。其中第 1 个问题是低可溶性气体与水结合形成水合物的机制。理论上讲, 水合物可以完全由溶解于水中的气体形成而不需要气相存在, 但是这种情况在实验室中很难实现, 这对于分析海底沉积物中天然气水合物的形成非常重要。第 2 个问题是孔隙尺度和沉积物颗粒的表面物理化学性质等因素对水合物形成、增长和分布的影响。

3.2.1 低可溶性气体与水结合形成水合物

采用甲烷水合物(自由气)进行实验时, 是先将容器中充入甲烷气和蒸馏水直到气泡和水的混合物形成; 然后将温度和压力分别调整为设定的位于相平衡曲线上或以下, 如在 -4.0°C 和 5.5 MPa 时, 12 h 后水合物开始形成并迅速发展。晶体开始出现于气-水界面, 将气泡包围形成一个水合物壳。水合物壳最后随着里面气体形成水合物而向里塌陷, 如图 5。在水合物完全形成后放置一段时间, 则水合物会重新分布。这种重分布是为了减小表面积和表面能。当升温分解时, 水合物在开始阶段面积减小, 断成自由块体, 然后气泡出现。其间, 小的水合物晶体可以在高于平衡温度几度时仍然存在, 说明水合物分解的自调节(self-regulation)现象的存在^[26]。

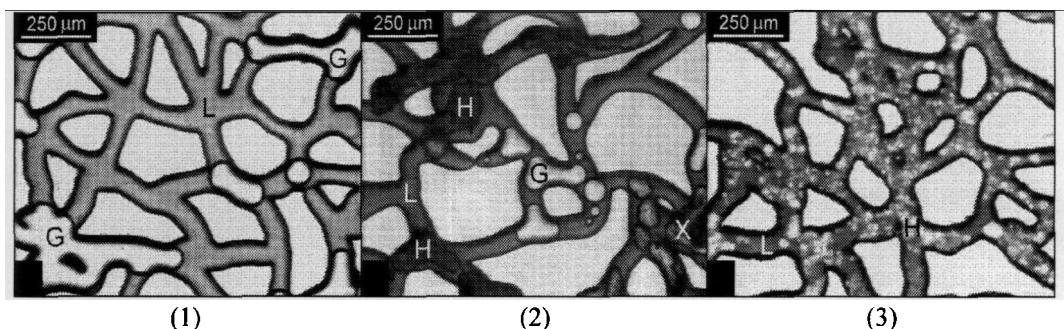


图 5 甲烷水合物在玻璃刻蚀微模型孔隙中的形成 (L: 水, G: 气体, H: 水合物)

用二氧化碳(溶解气)进行实验时, 是首先将蒸馏水和二氧化碳放于高压容器中静置 24 h 使其达到平衡; 然后将其温度和压力调节为相平衡曲线上或以下, 如在压力 6.2 MPa, 温度降到过冷度达 9 K 时, 静置 48 h 还没有水合物生成; 然后使溶液流动, 4 h 后水合物就开始形成。水合物晶体形成的前锋速度为 $55 \mu\text{m}/\text{s}$ 。在一些点, 水合物前锋通过孔隙区域但不形成水合物, 原因可能是该区域的溶解气体被消耗掉了。如果升温到 293.15 K 使水合物完全分解, 则只有当压力降到 0.69 MPa 时, 才有气泡出现。

在用四氢呋喃水合物溶液进行试验时, 一般采用 40% 质量比的溶液以减小质量迁移效应。由于四氢呋喃在水中是高溶解的, 因此试验放大了关于水合物形成的速率和模式的热转换和表面力效应。在试验中, 环境条件保持 4°C 和常压下, 如 0.5°C 和 1 MPa 即可。水合物完全形成后, 在同样的温度和压力条件下放置 48 h, 这期间水合物将经历一个在不同区域的不同的重排列过程。在大而圆的颗粒(0.313 mm)区, 绕颗粒角发展出多面体, 在更小颗粒(0.07 mm)区, 水合物形成大质量的包围颗粒, 有胶结效应; 在更大的颗粒区, 水合物只在孔隙中间形成, 孔隙壁上有可见的水膜。当升温分解后, 开始形成细晶体浆, 最后返回液体状态^[26]。

对于沉积物中低可溶性气体与水形成水合物, 由于不能采用搅拌方法, 合成较纯水合物很困难; 同时由于土体颗粒的存在, 形成过程与纯水合物的也存在较大区别, 如与颗粒间的胶结性等。

3.2.2 孔隙尺度和沉积物颗粒表面性质对水合物增长和分布的影响

沉积物中水合物的稳定性主要取决于压力、温度、气体的组成和孔隙水的盐度, 同时深海沉积物的物理和表面化学性质也影响水合物的热动力学状态、增长动力学、空间分布、增长形式等^[27]。水合物在细颗粒沉积物中的增长受到减小的亲水矿物附近的孔隙水活性和限制在小孔隙中的小晶体的超额内能的作用。超额内能可以认为是水合物晶体中的毛细压力, 与沉积物骨架的应力状态和孔隙尺度分布有关。测量到的水合物生成的实际温度较用纯水合物热力学平衡条件计算的要低, 即毛细效应或盐度可以扩展水合物和自由气体的相边界。从海底取得的样品的增长形式如团块状、黏土中透镜状、砂土中胶结状等就可以用毛细

效应解释。部分封闭系统中集中的水合物形成将导致水的消耗而干燥, 这种冻结-干燥现象可以引起沉积物物理性质的改变(低含水量和超固结)、水化学特性异常等^[28]。许多研究人员发现生长于细颗粒土中分隔分布的透镜状水合物; 而在粗砂中, 水合物则存在于孔隙中并将骨架颗粒紧密胶结以至于松砂也变成冷冻固体, 力学性质也随之发生了较大的变化。随着过冷水在热动力学驱动下从沉积物孔隙中向成核增长区转移, 土体中强烈的地热梯度会导致冰透镜体和冰冻隆起的形成。在深海沉积物中温度梯度为 $(0.02\sim 0.08)^\circ\text{C}/\text{m}$ 时, 由于过量的甲烷或过冷条件导致的过饱和而形成集中的水合物。

Clennell 等^[28,29]提出了一个毛细管-热动力学模型以解释观察到的孔隙尺度和沉积物类型对水合物分布影响的现象。模型假定水合物在孔隙内形成与孔隙结冰类似, 一方面存在毛细作用的影响, 一方面在孔隙边壁有未反应水膜, 这使得水合物相平衡曲线改变, 如图 6, 图中, r_b , r_p , r_{iw} , r_c , r_l , θ_{iw} , γ_{iw} 分别表示孔穴内径、外径、冰水界面形成半径、喉道内径、外径、冰水接触角和冰水界面张力。但是没有孔隙尺度的观测证据, 使得各相物质如何在孔隙中分布的假设不能证实。尤为重要的是水合物对沉积物胶结的影响。鉴于此, 他们做了一些微观可视化试验以观测孔隙尺度下水合物的行为, 研究了水合物的胶结性和分布等特性。

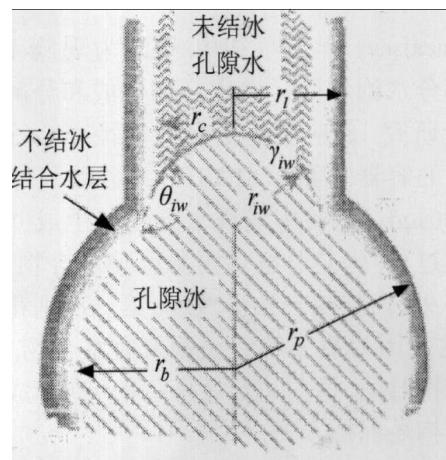


图 6 孔隙结冰毛细作用

随着孔隙水活性的降低, 水合物形成的压カ增加或温度降低。小孔隙中水的冰点也显著降低, 水合物的温度也相应降低。

Nagashima 等^[30]进行的四氢呋喃水合物实验表明, 可以形成一种周期分层的水合物形式(见

图 7), 每层的厚度和间距是增长速率的函数。从取样也发现, 水合物生成模式的尺度呈自组织特性, 其周期与增长率、温度梯度和溶液成分重量比等有关。

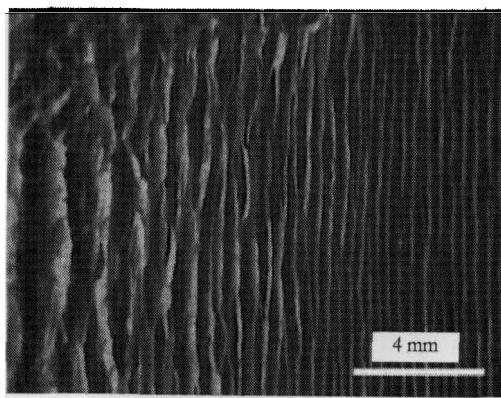


图 7 周期分层形成的水合物

实验发现用 Handa 的方法^[31] 在石英砂 (quartz sand) 中制成的水合物沉积物样品, 水合物与砂颗粒是胶结的^[32], 而 Mallik 地区的天然样品显示水合物与骨架无胶结^[33]。这个问题也是值得深入研究的问题。在实验过程中还会出现一些没有预料到的现象: 随着水合物合成或分解前锋的变化, 孔隙水的饱和度发生变化, 孔隙水饱和度的变化对样品密度的变化影响最大; 当降低驱动力, 即在当时温度下将压力降低到平衡压力或在当时压力下将环境温度向平衡温度升高时, 水合物生成速率大大加快。

Kneafsey 等^[34] 利用 CT 为观测工具, 进行了部分水饱和砂样中水合物形成和分解动力学的实验研究。反应釜为铝制的内径 7.62 cm, 外径 8.9 cm 的容器, 净长 31.75 cm。砂粒尺寸主要为 100~200 μm。试验中发现水合物的生成并不是一个匀速过程; 当热分解后再降温使水合物形成, 则水合物 2 h 内很快开始形成, 而第一次则花了超过 20 h; 这是因为热分解后还残余有水合物, 因此不需要成核时间, 这与记忆效应 (第一次形成水合物的水结构还保持未变) 不同。

Uchida 等^[35] 通过实验发现在 4 nm 直径的孔隙中的甲烷水合物在定压下分解温度的偏移达 12.3 K, 100 nm 时只有 0.5 K。如果所有的温度偏移都用 gibbs-thomson 方程拟合, 则可以得到甲烷、二氧化碳和乙烷的水合物 - 水间的界面能分别为 $1.73 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$, $1.43 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$, $2.51 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$, 同样条件下冰 - 水的界面能为 $2.96 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$,

这说明由于气体类型对气体水合物和水之间的界面张力影响很小, 因此孔隙对相平衡条件的影响主要是水的活性的改变。水的活性在给定温度下随压力增加而降低, 在给定压力下随温度降低而增加, 盐度增加时, 水的活性也会降低。

Xu 等^[36] 用一个解析方法分析了耦合动量、质量和能量方程的海底沉积物中天然气水合物的演化和积聚的控制方程, 得到了关于海底水合物稳定区的顶界和底界、实际水合物产生地带的最低和最高端、海底沉积物中水合物积聚的时间尺度和积聚速率等的表达式。从分析中主要得出的结论如下: (1) 水合物实际存在的区域的底界和水合物稳定区域的底界不是一致的, 而是要比水合物稳定区域的底界浅一些。对水合物稳定地带的顶界和水合物发生地带的顶界的不一致也给出了清楚的物理解释。(2) 如果拟海底反射层 (BSR) 标志着游离气地带的顶界, 那么 BSR 就应该出现在比水合物稳定地带的底界更深的位置。(3) 在甲烷气体水合物的压力 - 温度稳定地带并不能保证天然气水合物的形成, 天然气水合物只有在甲烷在孔隙流体中的溶解量超过了甲烷的溶解度且甲烷气体的流量超过了与其扩散速度相关的临界值时才会形成。

Wilder 等^[37] 基于修正的 Waals-Plateeuw 模型, 考虑有孔隙分布情况下沉积物中水合物形成条件的偏移。Ostergaard 等^[38] 进行了小孔隙 (30.6 nm, 15.8 nm, 9.2 nm 平均直径) 硅化玻璃珠模拟的沉积物中的水合物生成实验。结果表明, 在水合物形成和分解过程中抑制剂和溶解气的质量在孔隙中的迁移对水合物平衡有重要作用。当沉积物为小孔隙时, 如海底的常为平均孔隙直径约 0.1 μm, 有明显的毛细效应, 故小孔隙沉积物中的毛细效应将阻止水合物的生成和稳定, 如图 8。

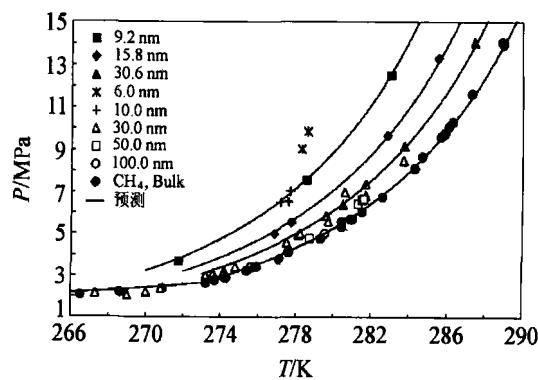


图 8 孔隙大小对水合物相平衡的影响

Uchida 等^[39] 在水合物形成和分解的循环过程中测量了沉积层中甲烷水合物的分解条件。应用硅砂、砂岩和粘土这些含水合物的沉积层的典型材料来组成实验的沉积层。为了更好地了解实验结果, 还用了统一大小的玻璃珠子进行实验。分析了这些材料的孔隙空间分布和变化对分解的影响。砂土和砂岩试样的结果显示, 在相同的压力下的分解温度要比纯水合物试样的分解温度低。在相同的颗粒大小情况下, 这些结果和玻璃珠试样

的结果是一致的。由此得出影响水合物生成与分解条件的主要因素是孔隙的大小, 而表面纹理和矿石成分对结果影响是次要的。

Gupta 等^[40] 在实验中用颗粒冰形成水合物, 通过 CT 发现, 样品和铝模壁之间有气隙, 导致径向非均匀的热传导。从图 9 可以看出, 由于水合物形成过程中液体相从中心向边界移动, 导致样品密度在最后沿径向的分布不均匀。这个现象将对室内制样测试水合物性质的结果带来误差。

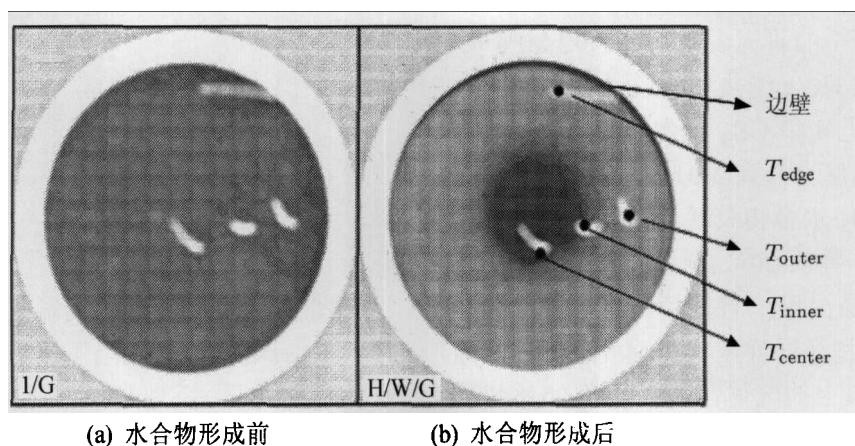


图 9 水合物沿径向非均匀形成 (edge, outer, inner, center 分别表示边壁, 偏外部, 偏内部, 中心)

Henry 等^[41] 用一个水合物形成的热力学模型计算了以气体甲烷或甲烷水合物或二者均有的在平衡态时在孔隙水中的溶解度。研究表明, 天然条件下的孔隙尺度分布广, 产生毛细效应的有效孔隙依赖于孔隙中的充填水合物或气体的百分比。故水合物 + 水 + 气体的平衡条件依赖于水合物和气体的百分比。在大洋钻探计划项目中 Leg164 (blake ridge) 的现场数据表明, 水合物平衡条件相对预计的基线偏移了 -2 K 甚至更多, 这正是由于毛细效应的作用。这个现象发生在很小的有效孔隙直径条件下 (20 nm , 30 MPa)。

Handa 和 Stupin^[31] 的研究表明, 甲烷和丙烷水合物在 7.0 nm 直径硅胶孔隙中的分解压力比没有孔隙的胶体中的更大。在分析水合物生成或分解条件时, 孔隙空间几何、孔隙网络拓扑和各向异性、孔隙空间的可达到性的效应必须考虑。Tsimpanogiannis 等^[42] 通过建立的基于逾渗的二维孔隙网络模型研究了微观尺度特征对水合物形成和分解的影响, 提出了临界饱和度的概念。研究表明, 大的孔隙和吼道、大的压差和高初始饱和度是分解的激发因素, 对于典型的小孔隙的深水沉积物和低水合物含量情况, 由水合物分解产生甲烷

较困难。

Circone 等^[43] 的研究表明, 当升高温度到冰点以上, 水合物就在略低于冰点的自调节温度范围内释放出气体。这个现象在 I 型和 II 型水合物, 以及 H_2O , D_2O 作为主体分子的情况下均可观察到。当温度高于 H_2O 或 D_2O 的融点时, 水合物分解可以产生水 + 气而不是冰 + 气; 水合物的吸热分解反应降低了样品的温度, 导致水冻结, 这种相变缓冲了样品的温度使其保持在一个窄的低于冰点的范围直到完全分解; 温度低于纯冰融点来源于水合物生成气的溶解且与平均分解速率相关; 另外, 对于水合物在更低温度下部分分解成冰 + 气然后升温到冰点以上的情况, 所有保留的水合物分解为气 + 液态水将加快, 这是由于水的生成导致更快的气体传输。

Stern 等^[44] 用扫描电镜进行了微观颗粒结构和孔隙结构对水合物生成过程影响的研究。研究表明, 发展到密实的微观水合物的前锋广泛分布在样品中, 在冰点及以下时, 发生有限反应后受到抑制。随着温度越过冰点, 颗粒表面继续形成离散 $5\text{~}30\mu\text{m}$ 的水合物壳。随着壳的微破裂, 融化体移动到邻近的形成了水合物的颗粒边界, 然后核与

其共同融化。随着渐进温暖的条件，这种反应继续进行而形成密实的有孔隙的水合物颗粒区域，其中颗粒的典型尺寸是几毫米。空的球形的水合物壳、耦合广泛分布的反应相和生成相，表明扩散控制的收缩核模型不适合描述从融化的冰维持水合物的增长。在峰值合成条件下的完全反应可形成额外的多面的自形的沿暴露的孔隙壁增长的晶体。进一步的重结晶和重增长可形成伴随短期暴露的水合物晶体到类似天然海床情况，以至于最后的结构非常接近天然样品。

Circone 等^[45]的研究表明，当在 0.1 MPa 时，从 210 K 开始以 13 K/h 绝热加热通过水的融点时，I 型 CO₂ 水合物与 I 型 CH₄ 水合物的分解行为有明显不同。当温度上升到 240 K，高于水合物相平衡点 22 K 时，CO₂ 水合物只释放 3% 的气体含量；上升到 270 K 时，释放 20%；剩余的在 (271±0.5) K 时释放，此时样品温度一直保持到水合物分解停止。当 CH₄ 水合物在同样压力下温度以同样的速率上升时，95% 以上的气体在平衡温度 25 K 以内释放 (193 K, 0.1 MPa)。

Handa 等^[31]在 7.0 nm 孔隙直径的硅胶孔隙中对甲烷和丙烷水合物的水合物–冰–气体和水合物–液体水–气体的相平衡条件进行了测量。观测发现，当从 100 K 加热到室温时，平衡压力较纯水合物的高 20%~100%。当开始分解成冰和气后，水合物附在孔隙壁上和孔隙开口处形成的冰帽中。因此陷于孔隙内部的水合物在孔隙中冰的融点处保持稳定，致孔隙中水合物的稳定性较纯水合物的高。7.0 nm 孔隙直径中的组成为 CH₄·5.94H₂O (5.94 是水合物数即一个甲烷分子结合水分子的数目)，分解成孔隙水和气的分解热为 45.92 kJ/mol；而纯水合物相应的值分别为 6 kJ/mol 和 54.19 kJ/mol。

水合物沿着相边界的温度压力条件分解的热量的自调节现象被 Circone 等^[46]的试验所证实。这种现象对水合物的生产有重要的意义。当周围环境温度还高于冰点时，分解区的温度由于热供应不足而下降，温度下降到水合物完全分解或到达另一个相边界。在压力高于四分点 Q 时（水合物相平衡边界线、冰+液态水的稳定边界线的交点）(图 10)，温度限制的相边界是分解反应本身。在更低的压力下，最低的温度由冰–水相边界限制。这种温度限制的相边界的变化限制了四分点的温度压力条件到 (2.55±0.02) MPa 和 (272.85±0.03) K。

在压力低于四分点时，水合物分解随着冰融化的液态水而进行。这种自调节温度一般在 268 K。

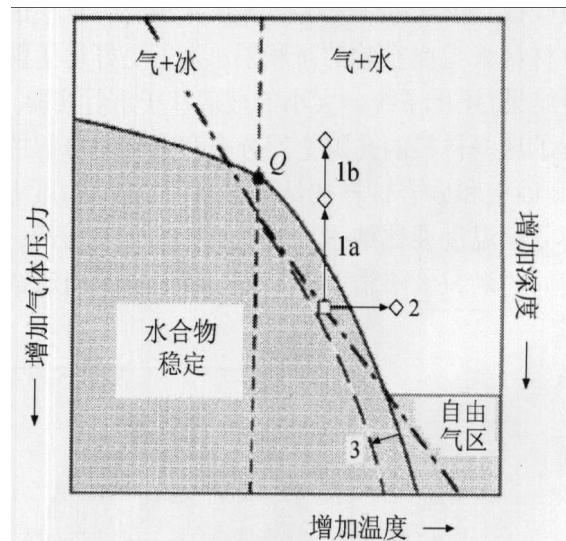


图 10 CH₄-H₂O 系统的相图示意

图 10 中，横坐标代表温度，纵坐标代表向下增长的海床深度，即相当于压力。实线 (—) 表示水合物稳定边界，短划线 (—) 表示冰 + 液态水的稳定边界，这两根线的交点成为四分点。点 - 短划线 (- · -) 表示地热梯度线。“1”表示降低压力过程，“2”表示升高温度过程，“3”表示加压降温过程。

水合物分解中的热自调节现象可以这样来描述：在压力高于平衡点分解时即在液态水稳定区，随着水合物分解，温度稳定在水合物相平衡边界。在加热分解条件下，如注入高温液体时，一旦到达边界，分解就开始，且只要有足够的热量提供，分解就一直继续。在降压分解时，水合物分解且温度降低到相平衡边界，并保持在这个温度压力条件下直到分解结束。这两种情况下均假设分解的气体能快速排除而不会产生孔隙压力。在自然条件下，只有在渗透性很好的情况下才会发生，在永久冻土带较海底易发生。

3.2.3 沉积物中水合物的饱和度

水合物沉积物是由沉积物骨架和沉积物孔隙中的水溶液或冰、气、水合物等多组分组成的混合物，水合物在孔隙中所占的比例，即水合物的饱和度是水合物资源量评估、水合物沉积物热学性质和力学性质的关键参数之一，因此沉积物中水合物饱和度的测量方法十分重要。若将水合物的饱和度 S_H 定义为孔隙中水合物体积 V_H 占总孔隙体积 V_p 的比例，即

$$S_H = \frac{V_H}{V_p} \quad (1)$$

另外, 还有一种说法是水合物的体积分数 ε_H , 表征水合物体积所占水合物沉积物总体积的比例, 与饱和度的关系为: $\varepsilon_H = \phi \cdot S_H$, 其中 ϕ 为孔隙度.

在现场调查一般采用的探测技术有地震波法、钻孔取芯法和测井法等, 也通过声波法、电阻法等手段测试沉积物中水合物饱和度.

地震波法主要是通过测量水合物沉积物的波速和衰减特性, 结合理论公式反演水合物地层的弹性模量、阻尼以及水合物的饱和度等参数 [47~50]. 一般来说, 由于地震波法是对水合物大范围沉积层平均测量, 因此测试的饱和度是平均的和粗糙的.

钻孔取芯法是直接通过钻孔, 将水合物沉积物地层的岩芯取出, 然后在现场调查船上或运回实验室内进行水合物组分和饱和度的测试分析 [51,52]. 由于水合物对温度和压力敏感, 如果取芯过程中水合物发生分解, 实验获得的数据就不能反映实际情况, 这就要求在水合物取芯过程中有严格的压力和温度控制 [52].

地球物理测井法是根据在井筒中的测试获得地球物理资料来提取钻孔剖面中可能含有的水合物沉积物稳定带的物理力学参数, 然后反演得到水合物的饱和度 [53,54]. 测井方法能探测到的范围受到波长、发生能量的限制, 一般较常规地球物理勘探的范围小. 研究证实, 电阻率测井和声速测井特性曲线最为有用. 测井法需要现场打井, 在目前海底水合物地层中钻井技术不成熟的情况下, 该方法受到限制.

目前在实验室内测试水合物沉积物的主要手段有: 水合物沉积物称重法、水合物分解生成气体排水法、时域反射技术 (TDR 技术)、电阻法探测技术、超声探测技术、CT 技术、核磁共振技术 (NMR 技术) 等.

水合物沉积物称重法 [55] 是实验室内测定水合物饱和度的有效方法, 通过沉积物重量与水合物沉积物重量的对比, 来计算水合物的饱和度. 但需要进行沉积物孔隙度的测定, 而且对水合物在称重过程中对空气中水分的吸附, 以及水合物在常压下放置过程中水的蒸发或者水合物的分解进行合理校核.

水合物分解生成气体排水法 [56] 是根据沉积物中水合物完全分解产生气体排出水量, 来计算标准状况下气体的量, 从而换算成水合物饱和度的方法, 这个过程必须保证整个系统的密封性和

释放水合物沉积物中未反应的气体, 从而需要校核释放气体过程中, 水合物分解产生气体的量.

TDR 技术 [55] 是在不用考虑 $P-V-T$ 关系的情况下, 通过测试体系表观介电常数的变化估算沉积物中游离水的量, 从而计算水合物的饱和度. 加拿大地质调查局实验室的实验表明, 液体水较干土壤和冰有很高的介电系数.

电阻法是基于溶液中离子含量的变化引起导电率变化的测试方法, 目前已成功应用到二氧化碳水合物的形成饱和度探测过程, 由于甲烷在水溶液中难电离, 正考虑采用有一定电离性质的水溶液代替纯水实验.

超声探测技术是根据声波在水合物、水、沉积物骨架等各组分中的传播速度和主频变化不同的检测方法, 分辨率很高, 但在松散沉积物中, 超声频率的选定是关键和难点. 目前, 这些技术的应用还需要更深入的弄清楚介电系数、波速等与水合物饱和度的反演关系, 从而精确的测量水合物沉积物中的水合物饱和度.

CT 技术 [34,40]、NMR 技术 [57]、扫描电镜 [44] 等作为微观观测手段在水合物沉积物的孔隙结构、水合物的孔隙分布等方面的应用有了初步的探索, 但水合物沉积物属于多组分混合物, CT 和 NMR 技术受到了分辨率不够高的限制, 扫描电镜技术的精确度有待于高压低温控制技术的发展. 但这些很有可能成为精确测量水合物饱和度手段.

综上所述, 纯水合物的形成主要取决于温度、压力、气体的组成和孔隙水的盐度等因素, 沉积物中水合物的形成除了纯水合物形成的因素以外还要考虑沉积物孔隙尺度、颗粒表面的物理化学性质、颗粒级配、形状、渗透性等因素对水合物的热动力学状态、增长动力学、空间分布、增长形式等的影响, 在沉积物的孔隙尺度很小时, 毛细力作用明显.

4 水合物形成与分解动力学

4.1 水合物形成动力学

Glew 等 [58,59] 最早建立了水合物生长的动力学模型. 他们基于实验结果假设水合物增长速率正比于实验温度与相平衡温度之差. 近年来, 在水合物形成的动力学模型方面的研究取得了一些进展, 下面从模型特点和适用性等方面介绍 5 种典型的水合物形成动力学模型.

Englezos 等 [60,61] 在前人工作基础上, 提出了

一个较广泛采用的模型。该模型认为水合物形成分成 3 个步骤，即气体通过水—气界面向水中的扩散、溶解气向晶—液界面的扩散、水和气体的反应形成水合物，并假设水合物形成的驱动力为溶解气在实验温度和压力条件下的逸度 f 与实验温度下的三相平衡逸度 f_{eq} 之差。这样，表面积为 A_p 的水合物颗粒的增长速率就表示为

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = K^* A_p (f - f_{\text{eq}}) \quad (2)$$

其中， n 为水合物形成中消耗的气体摩尔数， K^* 为动力学常数。

但是 Englezos 等的模型考虑均匀成核，而大量实验观测表明水合物的成核是非均匀的。

Skovborg-Rasmussen^[62] 对 Englezos 等的模型做了简化，假定不存在二次成核，只考虑质量传递影响，而不考虑结晶动力学的影响；认为液相薄膜传递系数偏差的影响，使得动力学常数偏大。基于以上假定，提出如下模型

$$\frac{dn}{dt} = k_L A_{\text{GL}} C_w^0 (x_{\text{int}} - x_b) \quad (3)$$

其中， k_L 为气液界面的质量传递系数， A_{GL} 为气液界面面积， C_w^0 为水的初始浓度， x_{int} 为气液平衡界面气相摩尔分数， x_b 为水合物存在时液相主体水中的气相摩尔分数。

Skovborg-Rasmussen 模型容易推广到多组分气体水合物形成，且适合数学处理，但该模型没有考虑成核时间，同时对驱动力的误差很敏感，且用单膜理论描述界面传质，使得理论特征弱于经验特征。

Herri 等^[63,64] 认同 Skovborg-Rasmussen 模型中水合物形成过程中气液界面的假设，认为水合物形成应该基于结晶理论且需要考虑粒数计算方程。他们提出的模型考虑了成核和生长过程，且成核在界面的假设与实验结论是一致的。但模型不能预测搅拌速度对水合物平均粒径和粒子浓度的影响，也未能将模型预测结果与实验结果的差别定量化。

前面提到的水合物生长动力学模型适用于搅拌反应器中水合物的形成，Gnanendran 和 Amin^[65] 提出了喷雾反应器中水合物生长动力学模型，但模型仅考虑了单一气体组分形成水合物，且还未考虑液滴周围水合物膜对水合物生成速率的影响。

另外，Llamedo 等^[66] 提出了小孔隙沉积物中水合物形成条件中考虑毛细效应的统计热动力学

模型。在小孔隙沉积物中，高的毛细压力导致高的不稳定性与化学势，结果导致沉积物中水合物形成条件变化（相对于纯水合物条件）。变化幅值与沉积物性质、孔隙直径、相接触角、孔隙形状、表面性质等有关。

Klauda 等^[67] 在海底沉积物水合物相平衡条件中考虑了沉积物类型、地热梯度和海床深度的影响，从而使得预测的水合物最大稳定深度与 ODP 得到的值的误差仅 5%。用反应—质量传质方程评估孔隙中水合物含量。因为气态甲烷与液态水之间的界面张力几乎是冰—水间的两倍，故甲烷气将优先填充大的孔隙，结果使孔隙中的水合物结晶发生在与连续水相直接接触处而形成孔隙中的一个颗粒。假设结晶时，水合物逐渐地以球形帽状凸进孔隙，则直径为 r 的孔隙中的水合物的压力 $P_{\text{pore}}^H(r)$ 较纯水合物的静水压 P_{hydro} 高。即

$$P_{\text{pore}}^H(r) = P_{\text{hydro}} - \frac{\xi_{\text{HL}} \sigma_{\text{HL}}}{r} \cos \theta_{\text{HL}} \quad (4)$$

其中 ξ_{HL} 为形状因子， σ_{HL} 为表面张力， θ_{HL} 为水合物与液态水间的接触角。

4.2 水合物分解动力学

4.2.1 降压分解动力学模型

Kim 等^[68] 在半间歇式搅拌容器反应室中研究了甲烷水合物的减压分解动力学，认为水合物分解是一个可以忽略质量传递的动力学过程。分解过程包括：水合物粒子表面笼型主体晶格的破裂；粒子收缩，客体分子从表面解吸逸出。在高速搅拌的条件下，忽略气相主体到粒子表面的传质阻力和水相主体到粒子表面的传热阻力，同时假设水合物的分解速率与粒子总表面积和推动力成正比，提出了分解动力学的数学方程为

$$\frac{\partial n_H}{\partial t} = K_d A_s (f_g - f_e) \quad (5)$$

式中， n_H 为水合物的摩尔数； K_d 为本征分解反应速率常数； A_s 为甲烷水合物分解的总表面积； f_g 为实验条件下甲烷气体逸度； f_e 为三相平衡条件下甲烷气体逸度。

Clarke 和 Bishnoi 等^[69~71] 基于 Kim 提出的水合物分解动力学模型和结晶理论，推导出了水合物分解的一维动力学方程

$$G = \frac{K_d M (f_{\text{eq}} - f_{g,V})}{3\rho} \frac{\pi}{\phi_V \psi} \left(\frac{6\phi_V}{\pi} \right)^{2/3} \quad (6)$$

式中, G 为一维水合物分解速率; K_d 为本征分解反应速率常数; M 为分子质量; f_{eq} 为平衡逸度; $f_{g,V}$ 为水合物中气相的逸度; ρ 为密度; ϕ_V 为形状因子; ψ 为球形度.

国内石油大学的孙长宇等^[72] 研究了甲烷和二氧化碳水合物的分解性质, 认为水合物的分解过程包括粒子表面笼型结构的化解和气体分子通过表面解吸的过程, 水合物的分解速度和剩余量成正比. 在参考 Kim 的动力学模型基础上建立了分解速率方程为

$$\frac{n_h}{n_{h,0}} = \exp \left[-k'_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{RT} \right) (f_e - f_g) \right] \quad (7)$$

式中, $n_{h,0}$ 和 n_h 分别为初始水合物的总量和剩余的水合物的量; f_e 和 f_g 分别为三相平衡条件下甲烷气体逸度和实验条件下甲烷气体逸度, k'_0 为水合物分解的本征分解反应速率常数; ΔE 为活化能, T 为温度.

4.2.2 热分解动力学模型

Kamath 等^[73,74] 研究了甲烷和丙烷水合物的热分解速率, 温度范围分别为 287~306 K 和 282~297 K. 研究认为水合物分解是一个受分解产生的水膜界面传热控制的过程, 和泡核沸腾(即流体在湿润的热表面上生成蒸汽泡的沸腾)有一定的相似性. 提出的模型方程为

$$\frac{\dot{m}_h}{\varepsilon_h \cdot A} = 6.46 \times 10^{-4} (\Delta T)^{2.05} \quad (8)$$

式中, \dot{m}_h 为水合物的稳态分解速率; ε_h 为水合物的体积分数; A 为水合物与流体界面间的表面积; ΔT 为流体和水合物界面的温度差.

Slim 和 Sloan 等^[75] 研究了甲烷水合物的热分解规律, 假定分解过程中产生的水被甲烷气体直接携带离开固体表面, 并认为水合物的分解是一个移动界面消融的过程. 根据一维无限长平壁的热传导规律, 提出了描述水合物分解传热规律的数学模型

$$\frac{5q_s X}{4k(T_s - T_i)} = \frac{\lambda}{\lambda + C_p(T_s - T_i)} \quad (9)$$

$$\left[\frac{5q_s^2 t}{4\rho_H \lambda k(T_s - T_i)} - \frac{C_p(T_s - T_i)}{\lambda} \right]$$

式中, X 为水合物分解界面位置; t 为时间; T_s 和 T_i 分别为系统压力下的平衡温度和系统初始温度; q_s 为水合物分解表面热通量; k 为水合物的导热系

数; ρ_H 为水合物的摩尔密度; λ 为水合物分解热, C_p 为水合物等压比热.

Jamaluddin 等^[76] 在 Kim 模型的基础上引入传质和传热速率方程, 提出了同时考虑传质和传热的水合物分解动力学模型. 模型方程分为两部分, 即:

传质方程

$$\frac{dn}{dt} = -\varphi K_0 \exp \left(-\frac{E}{RT_s} \right) (f_s - f_\infty) \quad (10)$$

传热方程

$$q_s = k \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right] + \rho_H \lambda \varphi K_0 \exp \left(-\frac{E}{RT_s} \right) (f_s - f_\infty) \quad (11)$$

式中, n 为水合物的物质的量; φ 为表面粗糙度; K_0 为常数; E 为甲烷水合物的活化能; f_s 为界面处甲烷的平衡逸度; f_∞ 为气相中甲烷的逸度.

Sun 等^[77] 建立了一个三维的模拟软件, 用于孔隙介质中甲烷水合物的形成和分解研究, 以及实验室实验和现场试验的设计和解释. 在模型中考虑了水合物、甲烷、水和盐 4 种成分和水合物、气体、水、冰和盐沉淀物等 5 相. 水合物的合成与分解动力学用的是 Kim-Bishnoi 模型. 研究发现, 水合物从气体和盐水状态 (G+A) 形成时, 可以清楚地看到形成过程中离散的不稳定过程, 意味着模型需要改进, 因为实验中是均匀发展的; 用气体和冰状态 (G+I) 形成时, 如没有盐分, 则有阻塞现象出现; 如有盐分, 则没有阻塞效应, 这是由于盐分的四分点温度效应, 形成的水合物则是均匀分布的. 在分解时, 增加初始温度而保持出口压力不变, 盐分的参与、减低边界热传导系数将加速水合物分解. 存在一个最适宜的初始有效气体饱和度, 此时水合物分解速度达到最大值.

综上所述, 水合物分解相变动力学可以描述有规则形状的水合物的瞬时分解速率. 但在实际的沉积物中, 水合物分解的表面积很难确定, 沉积物孔隙中的压力温度分布和演化也是非线性的, 因此, 水合物沉积物分解动力学参数如何选取非常复杂, 实验测定难度也很大, 如何描述沉积物中水合物热分解相变过程还需进一步进行探讨.

目前对于水合物形成动力学的研究大多还是在等温条件假设的基础上, 以后模型的发展方向应考虑水合物形成过程中传热和传质的相互作用、压力和温度对于成核驱动力的贡献以及粒径分布、聚集和分裂等对水合物形成动力学的影响^[15].

5 结语

水合物形成动力学研究对于水合物沉积层的成藏、水合物勘探与开采、油气输送、气体存储、气体分离、二氧化碳埋存等方面有着重要的意义。在成藏方面,根据水合物形成动力学与温度、压力、气体的组成和孔隙水的盐度、沉积物孔隙尺度、颗粒表面的物理化学性质、颗粒级配、形状、渗透性等,则可以更进一步估算现场水合物沉积层稳定带的上下边界位置和水合物资源量;对于勘探开采、油气输送方面,可以借鉴水合物形成机理采取措施(脱水、加热、降压、动力学抑制剂等)防控勘探、开采和输送过程中形成天然气水合物堵塞管道;在气体存储方面,由于水合物的能量密度大,那么对于水合物形成动力学机制的研究可以提供新型的气体存储方法;在气体分离方面,可以根据不同气体水合物形成动力学之间的差异,有效地将不同气体进行分离;在二氧化碳埋存方面,一方面可以根据天然气水合物和二氧化碳水合物的形成动力学区别实现二氧化碳水合物替换出天然气达到埋存与驱替双赢的目的,另一方面,也可以将二氧化碳埋入地层形成二氧化碳水合物,减少温室气体向大气的排放。

目前关于沉积物中水合物的形成机制还不清楚,需要开展进一步的研究^[78]。在沉积物中水合物形成研究方面,需要加强在小孔隙沉积物中水合物形成条件的研究、高压条件下(大于20 MPa)水合物的合成研究、实验室中合成符合现场条件的水合物沉积物的高效方法、沉积物中含冰条件下水合物的形成条件以及结晶成核生长方式的研究、二氧化碳水合物置换甲烷水合物的结晶成核生长过程研究、以及海底沉积物中水合物形成时与土颗粒孔隙的位置关系等。

由于水合物沉积物具有颗粒、孔隙等特征,不能直接观察内部结构,需要借助于黎曼光谱、核磁共振、X射线、中子散射等先进的微观仪器从微观尺度上研究沉积物中水合物的成核和生长过程和机制;以及利用分子动力学模拟技术研究水合物微观成核和生长的动力学机制。

参 考 文 献

- 1 陈光进,孙长宇,马庆兰. 气体水合物科学与技术. 北京: 化学工业出版社, 2007
- 2 Hayward T. BP Statistical Review of World Energy. <http://www.bp.com/statisticalreview>, June, 2009
- 3 姚伯初. 南海的天然气水合物矿藏. 热带海洋学报, 2001, 4: 73~78
- 4 朱秋格. 天然气水合物——21世纪的潜在能源. 特种油气藏, 2004, 11(1): 5~8
- 5 祝有海. 我国冻土带成功钻获天然气水合物实物样品报告. 国土资源部中国地质调查局, <http://www.cgs.gov.cn/ljwenjianjia/679.7341.htm>, 2009
- 6 USGS. Gas hydrate: What is it? <http://woodshole.er.usgs.gov/project-pages/hydrates/what.html>, 2009
- 7 Llamedo M, Anderson R, Tohidi B. Thermodynamic prediction of clathrate hydrate dissociation conditions in mesoporous media. *American Mineralogist*, 2004, 89: 1264~1270
- 8 Sloan E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrate. *Nature*, 2003, 426: 353~359
- 9 Chakoumakos B C, Rawn C J, Rondinone A J, et al. Temperature dependence of polyhedral cage volumes in clathrate hydrates. *Canadian Journal of Physics*, 2003, 81: 183~189
- 10 Stern L A, Kirby S H, Durham W B. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice. *Science*, 1996, 273: 1843~1848
- 11 Kashchiev D, Firoozabadi A. Driving force for crystallization of gas hydrates. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 241: 220~230
- 12 Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2nd edition. Boca Raton, FL: CRC Press. 1998
- 13 Buchanan P, Soper A K, Thompson H, et al. Search for memory effects in methane hydrate: structure of water before hydrate formation and after hydrate decomposition. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(164507): 1~7
- 14 Kini RA, Dec S F, Sloan D. Methane + propane structure II hydrate formation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108: 9550~9556
- 15 Ribeiro C P, Lage P L C. Modeling of hydrate formation kinetics: state-of-the-art and future directions. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63: 2007~2034
- 16 黄犊子, 樊栓狮. 甲烷水合物在静态体系中生成反应的促进. 化学通报, 2005, 5: 379~384
- 17 李刚, 李小森, 唐良广, 等. 降温模式对甲烷水合物形成的影响. 过程工程学报, 2007, 7(4): 723~727
- 18 涂运中, 蒋国盛, 张凌, 等. SDS 和 THF 对甲烷水合物合成影响的实验研究. 现代地质, 2008, 22(3): 485~488
- 19 Sloan E D, Fleyfel F. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice. *AIChE Journal*, 1991, 37(9): 1281~1292
- 20 Hwang M J, Wright D A, Kapur A, et al. An experimental study of crystallization and crystal growth of methane hydrates from melting ice. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2005, 8: 103~116
- 21 Hening R W, Schultz A J, Thieu V, et al. Neutron diffraction studies of CO₂ clathrate hydrate: formation from deuterated ice. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(21): 5066~5071
- 22 王胜杰, 郝妙莉, 沈建东, 等. 冰成天然气水合物的影响因素及实验研究. 天然气工业, 2004, 24(2): 91~93
- 23 郑平友, 王胜杰, 沈建东, 等. 冰转化为水合物地收缩核反应动力学模型. 化学工程, 2005, 33(4): 26~29
- 24 李明川, 樊栓狮. 多孔介质中冰成天然气水合物形成实验研究. 海洋石油, 2007, 27(1): 11~13
- 25 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. 武汉理工大学学报, 2007, 29(3): 86~89
- 26 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. *Geology*, 2001, 29(9): 867~870
- 27 Kono H O, Narasimhan S, Song F, et al. Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing. *Powder Technology*, 2002, 122: 239~246
- 28 Clennell M B, Hovland M, Booth J S. Formation of natural gas hydrates in marine sediments 1: Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties. *Journal of Geophysical Research B*, 1999, 104(B10): 22985~23003
- 29 Henry P, Thomas M, Clennell M B. Formation of natural gas hydrates in marine sediments 2: Thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments. *Journal of Geophysical Research B*, 1999, 104(B10): 23005~23022
- 30 Nagashima K, Suzuki T, Nagamoto M, et al. Formation of periodic layered pattern of tetrahydrofuran clathrate hydrates in porous media. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112: 9876~9882
- 31 Handa Y P, Stupin D. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70- \AA -radius silica Gel pores. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96: 8599~8603
- 32 Waite W F, Winters W J, Mason D H. Methane hydrate formation in partially water-saturated Ottawa sand. *American Mineralogist*, 2004, 89(8-9): 1202~1207
- 33 Winters W J, Pecher I A, Waite W F. Physical properties and rock physics models of sediment containing natural and laboratory-formed methane gas hydrate. *American Mineralogist*, 2004, 89(8-9): 1221~1227
- 34 Kneafsey T J, Tomutsa L, Moridis G J, et al. Methane hydrate formation and dissociation in partially saturated core-scale sand sample. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56: 108~126
- 35 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. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106: 820~826
- 36 Xu W Y, Ruppel C. Predicting the occurrence, distribution, and evolution of methane gas hydrate in porous marine sediments. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(B3): 5081~5095
- 37 Wilder J W, Seshari K, Smith D H. Modeling hydrate formation in media with broad pore size distributions. *Langmuir*, 2001, 17: 6729~6735
- 38 Ostergaard K K, Anderson R, LLamedo M, et al. Hydrate phase equilibria in porous media: effect of pore size and salinity. *Terra Nova*, 2002, 14(5): 307~312
- 39 Uchida T, Takeya S, Evgenie M, et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clay, and glass beads. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109: B05206
- 40 Gupta A, Kneafsey T J, Moridis G J, et al. Composite thermal conductivity in a large heterogeneous porous methane hydrate sample. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 16384~16392
- 41 Henry P, Thomas M, Clennell M B. Formation of natural gas hydrates in marine sediments 2: Thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(B10): 23000~23022
- 42 Tsimpanogiannis I N, Lichtner P C. Pore-network study of methane hydrate dissociation. *Physical Review E*, 2006, 74: 056303
- 43 Circone S, Stern L A, Kirby S H. The role of water in gas hydrate dissociation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 5747~5755
- 44 Stern L A, Kirby S H, Circone S, et al. Scanning electron microscopy investigations of laboratory-grown gas clathrate hydrates formed from melting ice, and comparison to natural hydrates. *American Mineralogist*, 2004, 89: 1162~1175
- 45 Circone S, Stern L A, Kirby S H, et al. CO₂ hydrate: synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I CH₄ hydrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107: 5529~5539
- 46 Circone S, Kirby S H, Stern L A. Thermal regulation of methane hydrate dissociation: implications for gas production models. *Energy Fuels*, 2005, 19(6): 2357~2363
- 47 Carcione J M, Gei D. Gas-hydrate concentration estimated from P- and S-wave velocities at the Mallik 2L-38 research well. Mackenzie Delta, Canada. *Journal of Applied Geophysics*, 2004, 56: 73~78
- 48 Willoughby E C, Latychev K, Edwards R N, et al. Resource evaluation of marine gas hydrate deposits using seafloor compliance methods. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2000, 912: 146~158
- 49 Andreassen K, Hart P E, Mackey M. Amplitude versus offset modeling of the bottom simulating reflection associated with submarine gas hydrate. *Marine Geology*, 1997, 137: 25~40
- 50 Lu S M, McMechan G A. Elastic impedance inversion of multi-channel seismic data from unconsolidated sediments containing gas hydrate and free gas. *Geophysics*, 2004, 69(1): 164~179
- 51 汤凤林, 张时忠, 蒋国盛, 等. 天然气水合物钻探取样技术介绍. 地质科技情报, 2002, 21(2): 97~99
- 52 Francisca F, Yun T S, Ruppel C, et al. Geophysical and geotechnical properties of near sea-floor sediments in the northern gulf of Mexico gas hydrate province. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(3-4): 924~939
- 53 Mathews M. Logging characteristics of methane hydrate. *The Log Analyst*, 1986, 27(3): 26~63
- 54 Murray D R, Fukuhara M, Osawa O, et al. Saturation, acoustic properties, growth habit, and state of stress of a gas hydrate reservoir from well logs. *Petrophysics*, 2006, 47(2): 129~137
- 55 刘昌龄, 业渝光, 张剑, 等. 海洋天然气水合物的模拟实验研究现状. 岩矿测试, 2004, 23(3): 201~206
- 56 张旭辉, 王淑云, 李清平, 等. 天然气水合物沉积物的力学性质的实验研究. 岩土力学, 2010, 31(10): 3069~3074
- 57 Minagawa H, Nishikawa Y, Ikeda I, et al. Characterization of sand sediment by pore size distribution and permeability using proton nuclear magnetic resonance measurement. *Journal of Geophysical Research*, B07210, 2008, 113: 1~9
- 58 Glew D N, Hagget M L. Kinetics of formation of ethylene oxide hydrate. Part I—experimental method and congruent solutions. *Canadian Journal of Chemistry*, 1968, 46: 3857~3865
- 59 Glew D N, Hagget M L. Kinetics of formation of ethylene oxide hydrate. Part II—incongruent solutions and discussion. *Canadian Journal of Chemistry*, 1968, 46: 3867~3877
- 60 Englezos P, Kalogerakis N E, Dholabhai P, et al. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science*, 1987, 42: 2647~2658
- 61 Englezos P, Kalogerakis N E, Dholabhai P D, et al. Kinetics of formation from mixtures of methane and ethane. *Chemical Engineering Science*, 1987, 42: 2659~2666

- 62 Skovborg P, Rasmussen P. A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49: 1131~1143
- 63 Herri J M, Gruy F, Pic J S, et al. Interest of in situ turbidimetry for the characterization of methane hydrate crystallization: application to the study of kinetic inhibitor. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54: 1849~1858
- 64 Herri J M, Pic J S, Gruy F, et al. Methane hydrate crystallization mechanism form in situ particle sizing. *AICHE Journal*, 1999, 45: 590~602
- 65 Gnanendran N, Amin R. Modelling hydrate formation kinetics of a hydrate promoter-water-natural gas system in a semi-batch spray reactor. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59: 3849~3863
- 66 Llamedo M, Anderson R, Tohidi B. Thermodynamic prediction of clathrate hydrate dissociation conditions in mesoporous media. *American Mineralogist*, 2004, 89: 1264~1270
- 67 Klauda J B, Sandler S I. Predictions of gas hydrate phase equilibria and amounts in natural sediment porous media. *Marine and Petroleum Geology*, 2003, 20: 459~470
- 68 Kim H C, Bishnoi P R, Heidemann R A, et al. Kinetics of methane hydrate decomposition. *Chemical Engineering Science*, 1987, 42(7): 1645~1653
- 69 Clarke M A, Bishnoi P R. Measuring and modeling the rate of decomposition of gas hydrates formed from mixtures of methane and ethane. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(16): 4715~4724
- 70 Clarke M A, Bishnoi P R. Determination of the intrinsic rate of ethane gas hydrate decomposition. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(21): 4869~4883
- 71 Clarke M A, Bishnoi P R. Determination of the activation energy and intrinsic rate constant of methane gas hydrate decomposition. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2001, 79(2): 143~147
- 72 孙长宇. 水合物法分离气体混合物相关基础研究. 北京: 中国石油大学, 2001
- 73 Kamath V A, Holder G D, Angert P F. Three phase interfacial heat transfer during the dissociation of propane hydrate. *Chemical Engineering Science*, 1984, 39(10): 1435~1442
- 74 Kamath V A, Holder G D. Dissociation heat transfer characteristic of methane hydrate. *AICHE Journal*, 1987, 33(2): 347~350
- 75 Selim M S, Sloan E D. Heat and mass transfer during the dissociation of hydrate in porous media. *AICHE Journal*, 1989, 35(6): 1049~1052
- 76 Jamaluddin A K M, Kalogerakis N, Bishnoi P R. Modeling of decomposition of a synthetic core of methane gas hydrate by coupling intrinsic kinetics with heat transfer rates. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1989, 67(6): 948~954
- 77 Sun X F, Mohanty K K. Kinetic simulation of methane hydrate formation and dissociation in porous media. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61: 3476~3495
- 78 孙长宇, 黄强, 陈光进. 气体水合物形成的热力学与动力学研究进展. *化工学报*, 2006, 57(5): 1031~1039

ADVANCES IN FORMATION MECHANISM AND DISSOCIATION KINETICS OF GAS HYDRATE IN SEDIMENTS*

LI Qingping¹ ZHANG Xuhui^{2,†} LU Xiaobing²

¹Research Centre, China Ocean Oil Co., Beijing 100027, China

²Institute of Mechanics, China Academy of Science, Beijing 100190, China

Abstract The study on the formation of gas hydrate in sediments is mainly summarized. Firstly, the formation mechanism and advances in bulk gas hydrate study, including nucleation mechanism, armor effect and memory effect etc., are briefly described. Secondly, the difficulty and advances in the formation of gas hydrate with low-solubility gases, such as methane, and the effects of chief factors, such as pore size, on the formation of gas hydrate in sediments are summarized. Thirdly, the major mathematical models on the kinetics of gas hydrate formation are presented. Finally, several issues to be further studied are highlighted.

Keywords gas hydrate sediment, nucleation, capillary effect, dissociation kinetics

* The project supported by the National High Technology Research (2008ZX05026-004-10) Development Program of China (863), Direction Program of Knowledge Innovation Project of the Chinese Academy of Sciences (KJCX2-YW-L02) and the National Natural Science Foundation of China (1077218)

† E-mail: zxh424@163.com