



## 盐度影响下松散沉积物中甲烷水合物生成特征研究

纪云开, 王佳贤, 邱晓倩, 孟庆国, 张永超, 胡高伟, 蔡峰, 刘昌岭

### Effect of salinity on the formation of methane hydrate in unconsolidated sediments

Ji Yunkai, Wang Jiexian, Qiu Xiaolian, Meng Qingguo, Zhang Yongchao, Hu Gaowei, Cai Feng, and Liu Changling

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2024090901>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 水合物生成导致沉积物孔隙结构和渗透率变化的低场核磁共振观测

Sediment pore-structure and permeability variation induced by hydrate formation: Evidence from low field nuclear magnetic resonance observation

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(3): 193-202

#### 盐度影响沉积物抗侵蚀性的环形水槽试验研究

Influence of salinity on sediment erosion-resistance: evidence from annular flume studies

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(3): 222-230

#### 天然气水合物微观测试技术与应用进展

Advances in microscopic testing techniques and applications for natural gas hydrates

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(3): 136-148

#### 基于ERT技术的含水合物沉积物可视化探测模拟实验

An experimental study on visual detection of hydrate-bearing sediments based on ERT

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 206-212

#### 南海神狐海域水合物发育区浅表层沉积物甲烷周转定量模拟

Quantitative assessment of methane turnover in shallow surface sediments of hydrate-bearing areas in Shenhu area of South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(3): 99-108

#### 压缩加载条件下含水合物沉积物蠕变特性分析

Analysis of creep characteristics of hydrate sediments under compressive loading

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(6): 217-225



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

纪云开, 王佳贤, 邱晓倩, 等. 盐度影响下松散沉积物中甲烷水合物生成特征研究 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2024, 44(6): 71-81.

Ji Yunkai, WANG Jiaxian, QIU Xiaolian, et al. Effect of salinity on the formation of methane hydrate in unconsolidated sediments [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2024, 44(6): 71-81.

# 盐度影响下松散沉积物中甲烷水合物生成特征研究

纪云开<sup>1,2</sup>, 王佳贤<sup>1,3</sup>, 邱晓倩<sup>1,4</sup>, 孟庆国<sup>1,2</sup>, 张永超<sup>1,2</sup>, 胡高伟<sup>1,2</sup>, 蔡峰<sup>1,2</sup>, 刘昌岭<sup>1,2</sup>

1. 青岛海洋地质研究所自然资源部天然气水合物重点实验室, 青岛 266237

2. 青岛海洋科技中心海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237

3. 中国地质大学(武汉)工程学院, 武汉 430074

4. 中国地质大学(北京)海洋学院, 北京 100083

**摘要:** 深入认识含盐水松散沉积物体系中甲烷水合物生成特征, 对精准评价海域天然气水合物资源量有重要意义。本研究利用低场核磁共振原位探测技术研究了盐度对松散砂样中甲烷水合物生成特征的影响。结果表明, 松散砂样体系下不同大小孔隙中水合物生成诱导时间存在差异; 甲烷水合物更易在小孔隙中生成。随着孔隙水盐度增大, 水合物生成诱导时间呈现指数增长。在最初 20 min 内, 随着孔隙水盐度的增大, 水合物生成速率先升后降, 在盐度为 3.0 wt% 条件下生成速率最大。在松散砂样体系下的不同位置处, 甲烷水合物生成诱导时间的差异性以及孔隙水通过水合物膜的方式转变会引起水合物生成过程中生成速率的变化。沉积物表面影响和水合物的阻隔作用使砂样中部分孔隙水不能转化为水合物, 而孔隙水盐度的增加促使这种作用增强, 孔隙水最终转化率降低, 水合物饱和度减小。

**关键词:** 水合物生成; 松散沉积物; 低场核磁共振; 盐度

中图分类号: P774.4

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2024090901

## Effect of salinity on the formation of methane hydrate in unconsolidated sediments

Ji Yunkai<sup>1,2</sup>, WANG Jiaxian<sup>1,3</sup>, QIU Xiaolian<sup>1,4</sup>, MENG Qingguo<sup>1,2</sup>, ZHANG Yongchao<sup>1,2</sup>, HU Gaowei<sup>1,2</sup>, CAI Feng<sup>1,2</sup>, LIU Changling<sup>1,2</sup>

1. Key Laboratory of Gas Hydrate of Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266237, China

2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China

3. Faculty of Engineering, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

4. School of Ocean Sciences, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

**Abstract:** In-depth understanding of the characteristics of methane hydrate formation in unconsolidated sediments containing saline solution is of great significance for the accurate evaluation of hydrate resources in marine sediments. In this study, the effect of salinity on the formation characteristics of methane hydrate in unconsolidated sand samples was studied using the low-field nuclear magnetic resonance in-situ detection technology. Results show that there were differences in the induction time of hydrate formation in pores of different sizes in the unconsolidated sands; methane hydrate was more likely to form in small pores. As the salinity of pore water increased, the induction time of hydrate formation increased exponentially. In the first 20 minutes, the hydrate formation rate first increased and then decreased, and the formation rate was the highest under the salinity of 3.0 wt%. At different locations of the unconsolidated sediments, the difference in the induction time of methane hydrate formation and the mode change of water through the hydrate film caused changes in the hydrate formation rate. The large potential energy on sediment surface and the barrier effect caused by the presence of hydrates prevented some pore water in the samples from being converted into hydrates. The increase in the initial salinity of pore water could enhance the barrier effect, decrease the final conversion rate of pore water, and reduce the hydrate saturation.

**Key words:** hydrate formation; unconsolidated sediment; low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR); salinity

资助项目: 国家自然科学基金“南海北部高富集天然气水合物储层特征与成藏控制机理研究”(U2244224), “南海神狐海域水合物储层气-水-水合物三相共存微观机理研究”(42206233), “海洋沉积物中水合物生成过程的孔隙水转化规律及其控制机理研究”(42176212); 泰山学者工程项目(tsqn202312280)

作者简介: 纪云开(1990—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事多孔介质水合物相变与多相渗流研究, E-mail: jiyunkai@yeah.net

通讯作者: 刘昌岭(1966—), 男, 博士, 研究员, 主要从事天然气水合物模拟实验研究, E-mail: qdliuchangling@163.com

收稿日期: 2024-09-09; 改回日期: 2024-10-13. 张现荣编辑

随着常规化石燃料(煤、石油、天然气)开发程度的不断加深,其剩余储量不断减少。为了保证能源供应,天然气水合物作为一种具有极大应用前景的非常规资源备受关注<sup>[1-2]</sup>。天然气水合物是由天然气分子和水分子在低温高压条件下形成的固态结晶物质<sup>[3-4]</sup>。其中天然气分子的主要成分是甲烷,其总占比达到90%左右<sup>[5-6]</sup>。鉴于天然气水合物能量高、储量丰富、清洁利用等特点<sup>[7]</sup>,以及海域天然气水合物储量丰富(约占全球水合物总量的90%以上<sup>[8-9]</sup>),许多国家和地区的学者对海域水合物相变特征开展了大量研究。深入探究海洋沉积物中天然气水合物生成特征对准确获取储层水合物饱和度、精准评价水合物资源量有重要的理论意义和应用价值。

孔隙水中表面活性剂、盐和细小颗粒等物质可能会促进或抑制多孔介质体系中水合物生成<sup>[10-11]</sup>。其中,由于NaCl在海水环境中占含盐总量的80%而最受关注<sup>[12-13]</sup>。目前,关于NaCl对水合物生成过程的影响研究主要存在以下两种观点。其一,NaCl抑制水合物生成。Dholabhai等<sup>[14]</sup>最早提出了水中NaCl的引入会降低水合物生成速率。Mekala等<sup>[15]</sup>发现盐度(本文中指NaCl质量分数)为3.3 wt%的松散硅砂体系中水合物生成量比盐度为0时减少了6倍。而Chong等<sup>[16]</sup>在盐度为1.5 wt%和3.0 wt%的Toyoura砂体系中也证实了NaCl对甲烷水合物生成具有显著的动力学抑制作用,并且认为盐度越高,抑制作用越强。Wang等<sup>[17]</sup>发现在盐度为3.5 wt%的体系中,水合物生成诱导时间是盐度为0时的10.69倍。此外,一些实验还证明了NaCl对水合物生成具有热力学抑制作用<sup>[18-19]</sup>。其二,NaCl促进水合物生成。NaCl对水合物生成的促进作用同样体现在对水合物生成诱导时间和水合物生成速率、生成量的影响方面<sup>[20]</sup>。张金锋<sup>[21]</sup>开展了不同盐度(0.5~3.5 wt%)的NaCl溶液对天然气水合物生成过程的影响研究,发现低盐度下盐离子可以缩短水合物生成诱导时间。随后,Nguyen等<sup>[22]</sup>也通过实验验证了低盐度的NaCl溶液由于疏水水合作用促进了水合物生成。此外,Xv等<sup>[23]</sup>通过分子动力学模拟研究发现,低盐度的NaCl溶液促进水合物形成,高浓度的NaCl溶液抑制水合物生成。综上,目前关于NaCl对天然气水合物生成特征的影响认识并不统一,并且由于测试手段的局限性,以往的实验研究主要依据气体压力变化来确定气体消耗量,进而定量地描述水合物生成动力学特征,不能实现在温度与压力恒定条件下开展盐度对水合物生成动力学

影响的相关研究。

低场核磁共振(low-field nuclear magnetic resonance, or LF-NMR)技术是准确监测水合物生成过程中孔隙水含量变化的新手段<sup>[24-25]</sup>,可以通过“孔隙水消耗量”来定量表征恒温恒压条件下水合物生成特征,同时可以有效避免由于反应体系的管路复杂以及气体溶解相变等因素引起的“气体消耗量”计算不准确的难题,从而获得更真实的水合物相变演化规律。Wang等<sup>[26]</sup>利用LF-NMR技术研究了松散砂岩中甲烷水合物生成过程,并分析了初始含水量和石英砂粒径对孔隙水转化特征的影响规律,发现低含水量和小粒径有助于加快水合物生成。Ji等<sup>[27]</sup>采用同样的方法开展了在砂-黏土体系中的甲烷水合物生成实验,发现蒙脱土比高岭土对孔隙水转化的抑制作用更强。此外,Ren等<sup>[28]</sup>则采用LF-NMR技术探究了黏土-粉砂质沉积物体系中天然气水合物的微观生成过程,发现黏土的加入会减慢水合物生成速率。目前,LF-NMR技术在水合物生成过程的研究中已有较广泛应用<sup>[29-31]</sup>,但缺少借助其孔隙水的高精度测量优势开展关于盐溶液对多孔介质中甲烷水合物生成特征影响的研究。

鉴于此,本研究利用自主设计的水合物专用低场核磁共振测试装置,在4组含有不同盐度NaCl溶液的松散砂样中开展了甲烷水合物生成实验,基于LF-NMR技术分析不同盐度影响下的甲烷水合物生成与孔隙水转化特征,该研究成果有助于提高对含盐体系中甲烷水合物生成动力学特征的认识,为海洋天然气水合物成藏机制分析与资源储量评价提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器

本研究采用的实验仪器为自主研发的水合物专用低场核磁共振测试装置。该装置用于开展松散沉积物中气体水合物生成过程的低场核磁共振原位测试(图1)。装置主要由低场核磁共振测试仪、高压低温反应釜、围压跟踪泵、气体注入模块、温度控制模块以及数据采集模块等组成(图2)。

低场核磁共振测试仪(苏州纽迈分析仪器股份有限公司,中国)主要由永久磁体、线圈、射频单元与梯度单元组成,其检测对象为H原子核(<sup>1</sup>H),<sup>1</sup>H的进动频率约为21.3 MHz(磁场强度大约0.5 T),磁体温度为32 °C,磁体均匀区范围为 $\Phi 60\text{ mm}\times H 60\text{ mm}$ 。



图 1 水合物专用低场核磁共振测试装置照片  
Fig.1 Photograph of LF-NMR monitoring apparatus for gas hydrate

高压低温反应釜的主体材料为非磁性材料 PEEK, 其对低场核磁共振测试仪产生的射频场影响最小化, 其中样品室的尺寸为  $\Phi 30 \text{ mm} \times H 60 \text{ mm}$ 。围压跟踪泵用于维持恒定样品室内外压差, 防止内部气体压力过高引起样品室破裂。温度控制模块包括低温制冷槽、循环泵、循环恒温槽组成, 温度控制精度为  $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ , 其中低温制冷槽与循环泵用于控制样品室的环境温度, 循环恒温槽用于防止样品室所处的低温环境影响磁体温度。本装置中, 氟化液 (FC-40, 3M 公司, 比利时) 被用做围压控制液以及温度控制液, 氟化液作为一种碳氟化合物, 不含 H 的同时, 其低介电性能可以使射频损失最小化。

气体注入模块主要由甲烷气瓶、气体增压泵、空气压缩机、高压储气罐以及减压阀等组成, 能够实现在水合物生成过程中为反应釜定压供给甲烷气体。数据采集模块包括温度传感器、压力传感器、A/D 模块以及计算机组成。压力传感器 (Senex, 中国) 用于实时监测样品室内部压力, 其计量精度

为 0.25%。温度传感器 (PT100) 用于实时监测样品室所处环境温度, 其计量精度为  $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 1.2 实验材料

实验材料主要包括石英砂 (纯度大于 99.8%, 上海博飞美科化学科技有限公司)、去离子水 (自制)、氯化钠 (分析纯, 天津北联精细化学品开发有限公司)、高纯甲烷气体 (纯度为 99.99%, 青岛德海伟业科技有限公司)。

## 1.3 实验步骤

本实验采用“气过量法”在松散石英砂中生成甲烷水合物。在甲烷水合物生成过程中, 样品室的孔隙压力 (6.0 MPa) 和温度 (275.65 K) 保持恒定, 同时进行 LF-NMR 原位测试, 实验步骤如下。

(1) 利用去离子水和氯化钠配置一定盐度的孔隙水, 根据样品室容积、石英砂密度 ( $2.65 \text{ g/cm}^3$ ) 以及砂样的预设孔隙度 (45%), 计算出所需石英砂的质量。进一步根据预设的初始含水饱和度 (50%), 计算出所需孔隙水的质量。将一定质量的石英砂与孔隙水充分混合后, 密封放置于阴凉处静置 24 h, 使其混合更加均匀。

(2) 将静置后的样品装入样品室, 进而装至高压低温反应釜中, 确定  $T_2$  分布测试参数。

(3) 拆下装有样品的样品室, 密封静置存放。将不同含水量的标样在恒温器中冷却至 275.65 K 后逐个装入高压低温反应釜中。利用步骤 (2) 中确定的  $T_2$  分布测试参数测定实验温度下不同水量对应的  $T_2$  分布信号总强度, 构建孔隙水含量标定方程,

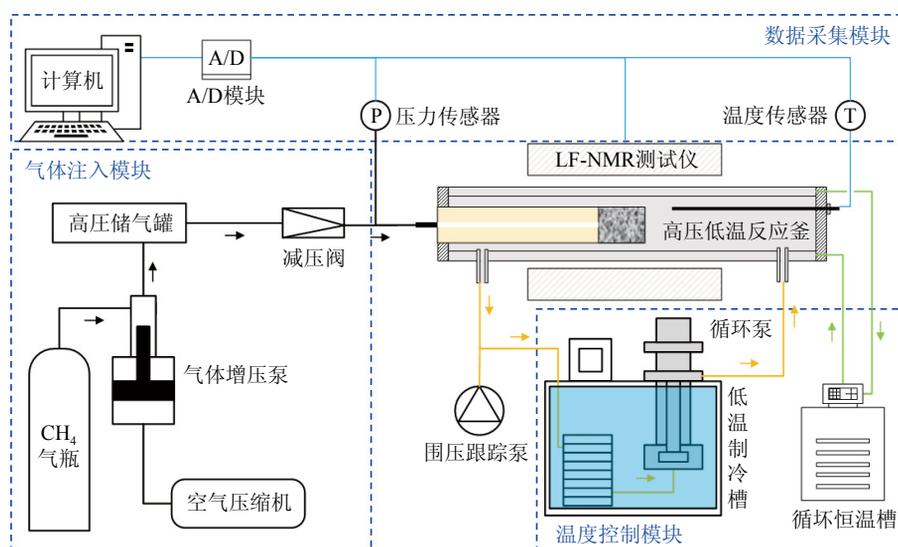


图 2 水合物专用低场核磁共振测试装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of LF-NMR monitoring apparatus for gas hydrate

用于标定实验过程中砂样的孔隙水含量。

(4) 将装有样品的样品室重新装入高压低温反应釜中, 连接好各部件后利用围压跟踪泵将围压与孔隙压力之差维持在 0.4 MPa。样品室的环境温度通过低温制冷槽和循环泵控制在 275.65 K。待温度稳定后, 利用步骤 (2) 中确定的  $T_2$  分布测试参数进一步测定实验温度下砂样对应的  $T_2$  分布信号总强度。根据孔隙水含量标定方程确定砂样的孔隙水含量, 进而得到各实验组初始含水饱和度、孔隙度等主要参数(表 1)。

(5) 通过气体注入模块, 在保证围压与孔隙压力之差不超过样品室耐压最大值 4 MPa 的情况下, 将孔隙压力快速提高到 6.0 MPa。甲烷水合物生成过程中孔隙压力保持恒定。注气结束后, 立刻进行  $T_2$  分布测试。根据实验进度调整  $T_2$  分布测试间隔, 直到  $T_2$  分布不再变化, 水合物生成结束。

(6) 实验结束后, 将砂样完全烘干(120 °C, 12 h), 利用重量法得到砂样的真实含水量。

## 2 数据处理

### 2.1 $T_2$ 分布测试

在本研究中, 采用 CPMG (Car-Purcell-Meiboom-Gill) 脉冲序列测量  $T_2$  分布, 以消除磁场不均匀性对核磁信号衰减的干扰。等待时间设置为 4 500 ms, 回波个数设置为 18 000, 回波间隔(TE)设置为 0.20 ms。由于 CPMG 序列在施加 90°射频频脉冲后, 经过一个 TE 的时间后才能检测到第一个回波信号, 固体(例如甲烷水合物)中的<sup>1</sup>H 完全弛豫发生在第一次回波检测之前。因此, 甲烷水合物中<sup>1</sup>H 的核磁信号无法被检测到。

根据多孔介质中孔隙流体的核磁共振弛豫机制<sup>[32]</sup>, 多孔介质中孔隙流体的横向弛豫时间( $T_2$ )与孔隙半径( $r$ )的关系式可由公式 (1) 表示:

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_2 \frac{F_s}{r} \quad (1)$$

式中,  $\rho_2$  为横向弛豫率, 表征流体与固体界面处的弛豫强度;  $F_s$  为孔隙形状因子, 对球形孔隙,  $F_s=3$ 。由公式 (1) 可知, 在假定横向弛豫率  $\rho_2$  和孔隙形状因子  $F_s$  一定的前提下, 孔隙流体的  $T_2$  与  $r$  成正比,  $T_2$  值越大则对应的孔隙也越大。因此, 通过 LF-NMR 测得的  $T_2$  分布曲线可有效评价多孔介质的孔隙结构。

多孔介质中核磁共振呈多指数弛豫特征<sup>[33]</sup>, 利用 CPMG 序列采集的自旋回波串幅度值( $M$ )如公式 (2) 所示:

$$M(t) = \sum_i m_i e^{-\frac{t}{T_{2i}}} = \sum_i m_i e^{-\rho_2 \frac{F_s}{r_i} t} \quad (2)$$

式中,  $m_i$  为第  $i$  个孔隙的初始横向宏观磁化强度, 其与第  $i$  个孔隙中水含量呈正比关系。因此,  $m_i$  的总和与多孔介质中含水量呈正比关系。通过多指数反演, 自旋回波的衰减信号被映射到  $T_2$  分布, 即  $T_2$  分布是从自旋回波衰减获得的。因此, 砂样含水量可以从  $T_2$  分布中不同  $T_2$  下的信号强度累加值(文中统称为  $T_2$  分布信号总强度)获得, 这是物质含量测定的理论依据。

### 2.2 物质含量测定

以实验 4 为例, 定量校准实验测定的标样含水量与其  $T_2$  分布信号总强度呈正比关系(图 3), 通过拟合构建含水量的标定方程, 如公式 (3) 所示:

$$m_w = 2.2712 \times 10^{-4} I_w \quad (3)$$

式中,  $m_w$  为标样含水量, 单位为 g;  $I_w$  为标样的  $T_2$  分布信号总强度, 单位为 arb.unit。该方程的相关系数达到 0.9995, 表明  $T_2$  分布信号总强度与水含量有很好的相关性。

根据甲烷气注入砂样前的  $T_2$  分布总信号强度, 由公式 (3) 计算出实验 4 中砂样初始含水量为 9.37 g, 而采用重量法得到的实际水量为 9.54 g, 说明基于  $T_2$  分布计算含水量的误差很小。

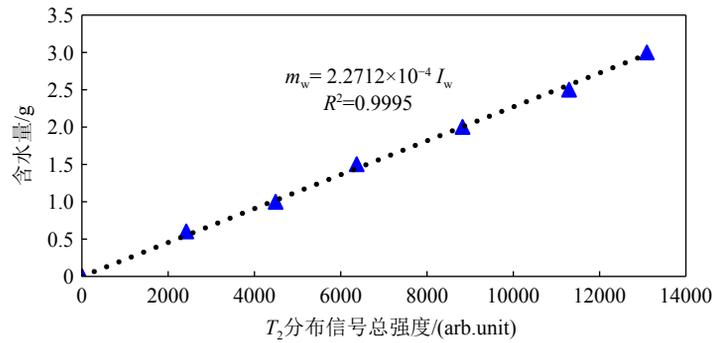
砂样的孔隙体积( $V_p$ )可由公式 (4) 计算得到:

$$V_p = V_s - \frac{m_0 - m_{w0}}{\rho_s} \quad (4)$$

表 1 砂样的主要参数

Table 1 Major parameters of sand samples

编号	粒径/ $\mu\text{m}$	表观体积/ $\text{cm}^3$	初始含水量/g	初始含水饱和度/%	孔隙度/%	盐度/wt%
1	100~200	42.41	9.51	49.88	44.97	0.0
2	100~200	42.41	9.40	49.40	44.86	1.5
3	100~200	42.41	9.22	48.62	44.71	3.0
4	100~200	42.41	9.37	49.23	44.87	4.5

图3 含水量与  $T_2$  分布信号总强度之间的关系Fig.3 Relationship between the total signal intensity of  $T_2$  distribution and water content

式中,  $V_s$  为砂样的表观体积, 为  $42.41 \text{ cm}^3$ ;  $m_0$  为初始砂样质量, 单位为  $\text{g}$ ;  $m_{w0}$  为基于  $T_2$  分布计算出的初始水量, 单位为  $\text{g}$ ;  $\rho_s$  为石英砂密度, 为  $2.65 \text{ g/cm}^3$ 。

砂样孔隙度( $\varphi_{\text{NMR}}$ )可由公式(5)计算得到:

$$\varphi_{\text{NMR}} = \frac{V_p}{V_s} \quad (5)$$

初始含水饱和度( $S_{w0}$ )则由公式(6)计算得到:

$$S_{w0} = \frac{m_{w0}/\rho_w}{V_p} \times 100\% \quad (6)$$

式中,  $\rho_w$  为去离子水的密度, 为  $1.0 \text{ g/cm}^3$ 。

$T_2$  分布测试结果显示, 砂样孔隙中充注  $6.0 \text{ MPa}$  甲烷气体后, 由于孔隙中甲烷气体的  $^1\text{H}$  含量增大,  $T_2$  分布信号总强度增加了  $11.00\%$ 。因此, 在高压条件下,  $T_2$  分布中甲烷气体中  $^1\text{H}$  的信号强度不能忽略。 $T_2$  分布中甲烷的信号总强度与甲烷气体的  $^1\text{H}$  含量呈正比关系。进一步, 根据气体状态方程, 在温度和孔隙压力恒定的条件下,  $T_2$  分布中甲烷的信号总强度与甲烷气体体积呈正比关系, 如公式(7)所示:

$$V_g = aI_g \quad (7)$$

式中,  $V_g$  为甲烷气体体积, 单位为  $\text{cm}^3$ ;  $I_g$  为甲烷的  $T_2$  分布信号总强度, 单位为  $\text{arb.unit}$ ;  $a$  为待定系数。通过公式(4)计算得到实验4中砂样的孔隙体积  $V_p$  为  $19.03 \text{ cm}^3$ , 初始孔隙水体积  $V_{w0} = m_{w0}/\rho_w = 9.37 \text{ cm}^3$ 。因此, 初始甲烷气体体积  $V_{g0} = V_p - V_{w0} = 9.66 \text{ cm}^3$ 。充注  $6.0 \text{ MPa}$  甲烷气后,  $T_2$  分布信号总强度由  $41251.57$  增加到  $45787.99$ , 据此计算出甲烷气体的  $T_2$  分布信号总强度为  $I_{g0} = 45787.99 - 41251.57 = 4536.42$ 。将  $V_{w0}$  和  $I_{g0}$  代入公式(7)可以得到实验4中待定系数  $a$  的取值为  $2.13 \times 10^{-3}$ 。

根据公式(3)和(7), 砂样中甲烷水合物生成过程的孔隙水含量( $m_w$ )可由公式(8)计算:

$$m_w = 2.2712 \times 10^{-4} \left( I_i - \frac{V_g}{a} \right) \quad (8)$$

式中,  $I_i$  为甲烷水合物生成过程的  $T_2$  分布信号总强度,  $I_i = I_w + I_g$ 。砂样中甲烷水合物生成过程的孔隙水盐度( $S_a$ )可由公式(9)计算:

$$S_a = \frac{m_s}{m_w + m_s} \times 100\% \quad (9)$$

式中,  $m_s$  为砂样中盐的质量, 单位为  $\text{g}$ 。根据甲烷水合物的分子结构式  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[34]</sup>, 形成1个甲烷水合物分子需要6个水分子。因此, 砂样中甲烷水合物的生成量( $m_h$ )可通过孔隙水的减少量得到, 如公式(10)所示:

$$m_h = \frac{m_{w0} - m_w}{M_{\text{H}_2\text{O}} \times 6} (M_{\text{CH}_4} + M_{\text{H}_2\text{O}} \times 6) = 1.148(m_{w0} - m_w) \quad (10)$$

式中,  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  为水的相对分子质量, 为  $18$ ;  $M_{\text{CH}_4}$  为甲烷的相对分子质量, 为  $16$ 。

甲烷水合物生成过程中的水合物饱和度( $S_h$ )由公式(11)计算:

$$S_h = \frac{m_h \rho_h}{V_p} \times 100\% \quad (11)$$

式中,  $\rho_h$  为甲烷水合物的密度, 为  $0.914 \text{ g/cm}^3$ <sup>[35]</sup>。甲烷水合物生成过程中的水合物生成速率( $R_h$ )由公式(12)计算:

$$R_h = \frac{m_{h,t_2} - m_{h,t_1}}{(M_{\text{CH}_4} + M_{\text{H}_2\text{O}} \times 6)(t_2 - t_1)} \quad (12)$$

本文中以  $R_h = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/h}$  作为水合物生成结束的判断标准, 即当  $R_h$  小于  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/h}$  时认为砂样中水合物生成已结束, 以此时孔隙水转化率为最终转化率( $C_{we}$ ), 可由公式(13)计算:

$$C_{we} = \frac{m_{w0} - m_{we}}{m_{w0}} \times 100\% \quad (13)$$

式中,  $m_{wc}$  为甲烷水合物生成结束时砂样中孔隙水含量, 单位为 g。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 甲烷水合物生成过程中 $T_2$ 分布演化特征

图 4 展示了孔隙水初始盐度为 4.5 wt% 的砂样 (实验 4) 中甲烷水合物生成过程的  $T_2$  分布变化图。经过一定的诱导期 (1.30 h) 后, 砂样中甲烷水合物开始生成, 随着甲烷水合物的生成, 孔隙中的液态水逐渐转化为固态水合物, 固态水合物中  $^1\text{H}$  的弛豫信号无法被低场核磁共振仪检测, 因此  $T_2$  分布的信号强度逐渐减小。图 5 展示了甲烷水合物生成过程中砂样  $T_2$  分布中信号强度不为 0 的最小  $T_2$  值 ( $T_{2min}$ ) 与最大  $T_2$  值 ( $T_{2max}$ ) 变化曲线, 根据公

式 (1) 可知,  $T_{2min}$  与  $T_{2max}$  分别对应含水合物砂样的最小孔隙与最大孔隙的尺寸。

由图 5 可以看出, 1.3 h 后,  $T_{2min}$  呈现指数递减的趋势, 小孔隙比表面积较大, 孔隙水与甲烷的接触面积较大, 水合物生成速率较快, 快速生成的固态水合物占据部分孔隙空间导致小孔隙尺寸进一步减小, 进而引起  $T_{2min}$  值快速减小。相比  $T_{2min}$ , 在水合物生成初期,  $T_{2max}$  并未表现出  $T_{2min}$  明显减小的趋势, 在 1.3 ~ 1.73 h 时间段内,  $T_{2min}$  值由 83.10 ms 快速减小至 31.44 ms, 而  $T_{2max}$  值并未发生变化。由此说明, 当最小孔隙中水合物开始生成时, 最大孔隙中并未生成水合物。由此推断, 砂样中不同尺寸的孔隙中水合物诱导时间存在差异性, 小孔隙中孔隙水更易生成水合物。相比小孔隙, 大孔隙的比表面积较小, 孔隙水与甲烷的接触面积较小, 水合物生成速率较慢。因此, 在水合物生成初期, 比表面

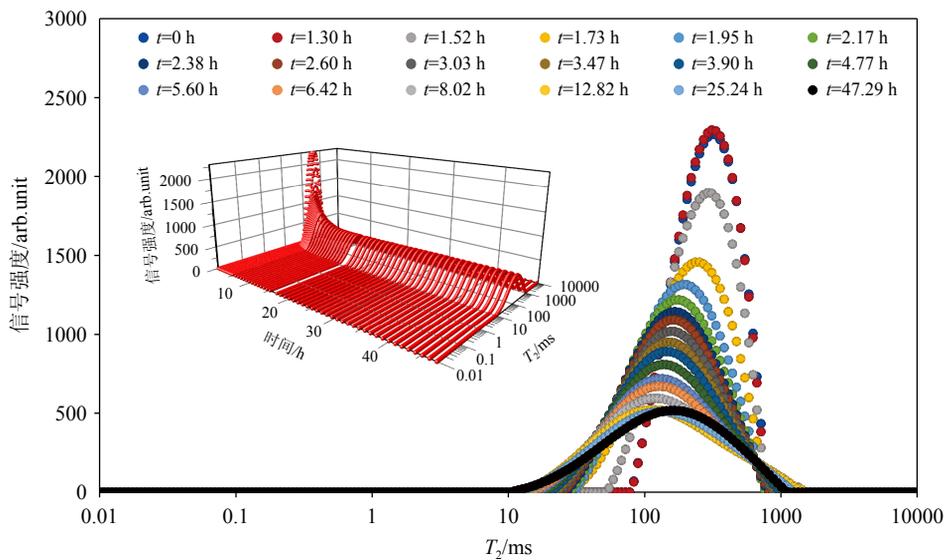


图 4 甲烷水合物生成过程中  $T_2$  分布变化图 (实验 4)

Fig.4 Variation of the  $T_2$  distribution during methane hydrate formation (Experiment 4)

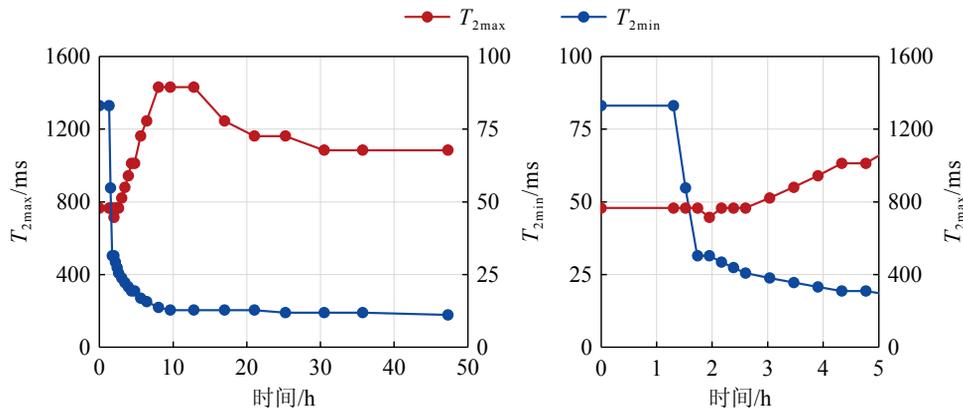


图 5 甲烷水合物生成过程中  $T_{2min}$  与  $T_{2max}$  变化 (实验 4)

Fig.5 Variation of  $T_{2min}$  and  $T_{2max}$  during methane hydrate formation (Experiment 4)

积最小的最大孔隙中生成的水合物量会明显较少,加之孔隙的尺寸最大,生成的水合物不会引起最大孔隙中孔隙水的弛豫特征发生明显变化,  $T_{2max}$  只在 1.95 h 时呈现出小幅度减小。1.95 h 后,  $T_{2max}$  开始增加, 作者认为  $T_{2max}$  增加不是由于最大孔隙尺寸增大导致的, 水合物表面的横向弛豫率(公式(1)中的  $\rho_2$ )要比沉积物表面的横向弛豫率小一个数量级<sup>[33]</sup>。因此, 受水合物表面的影响, 孔隙水与固相界面处的横向弛豫率会减小。水合物生成到一定阶段(1.95 h, 本实验中水合物饱和度为 13.72%), 横向弛豫率减小的影响超过孔隙尺寸减小的影响, 引起  $T_{2max}$  增加。随着水合物的持续生成, 12.82 h(本实验中水合物饱和度为 37.50%)后, 孔隙尺寸减小的影响超过横向弛豫率减小的影响, 导致  $T_{2max}$  开始减小。

### 3.2 盐度影响下甲烷水合物生成特征分析

图 6 展示了不同孔隙水初始盐度的砂样中甲烷水合物生成过程中的水合物饱和度变化曲线, 插图为 0~10 h 的局部变化曲线。可以看出, 随着孔隙水初始盐度增大, 水合物生成结束后砂样中水合物饱和度具有减小趋势, 当孔隙水初始盐度由 0 升至 4.5 wt%, 水合物生成结束后砂样水合物饱和度由 60.64% 降至 38.56%。盐度增大对水合物生成量的抑制增强, 这在后面孔隙水转化分析中有详细讨论。图 7 为不同孔隙水初始盐度的砂样中甲烷水合物生成诱导时间对比图, 可见随着初始孔隙水盐度增大, 甲烷水合物生成诱导时间呈现指数增大的趋势。因此, 在本研究的盐度范围内, 盐离子对甲烷水合物生成具有一定的抑制作用。盐度增大, 抑制作用增强。先前分子模拟研究表明<sup>[36]</sup>, 盐离子会

与水分子存在偶极相互作用。这种较强的作用干扰了  $CH_4$  分子周围水晶格的组织, 破坏了笼形结构, 由此抑制了甲烷水合物成核生长。

图 8 是不同孔隙水初始盐度下甲烷水合物生成过程中水合物的生成速率变化曲线, 其内插图为 0~4 h 的局部变化曲线, 每组实验以甲烷水合物开始生成的时间为起始点。由图可以看出, 随着孔隙水初始盐度增大, 水合物生成速率在初期(20 min)先升后降。由此可见, 在低盐度条件下(本实验中 0~3.0 wt%), 盐离子的存在提高了水合物生成速率, 即对水合物生成表现出一定的促进作用。已有研究证明, NaCl 溶液中  $Na^+$  吸附在亲水性沉积物表面改变了沉积物与水之间的界面性质, 造成沉积物表面水膜变得疏松, 亲水性被削弱<sup>[37-38]</sup>。水分子被排斥并聚集在沉积物表面之外, 增加了甲烷与水的接触面积, 提高了水合物生成速率<sup>[39]</sup>。但当盐度增大至 4.5 wt% 之后, 在水合物生成初期(20 min), 盐度低于 0 wt% 情况下, 高浓度的 NaCl 溶液对水合物生成有一定的抑制作用。 $Cl^-$  吸附在水合物晶体表面, 将取代水合物笼中部分水分子并与剩余水分子之间形成氢键。由于水- $Cl^-$  氢键比水-水氢键作用力更强, 原有水分子之间的平衡被破坏, 形成了不稳定的水合物笼形结构, 从而抑制了水合物的生长<sup>[40]</sup>。

此外, 水合物生成速率在初期呈现下降趋势以后, 后期还有小幅上升和下降(图 8)。多孔介质中水合物成核具有随机性, 会导致砂样不同空间位置处的水合物生成诱导时间不同<sup>[26]</sup>, 从而引起水合物生成速率的波动。此外, Liang 等<sup>[41]</sup>提出了一种水合物膜外表面上水合物突起的新生长模式, 其也可以解释本研究中水合物生成速率波动特性: 随着水合物膜厚度的增加, 水通过水合物膜的传质方式由

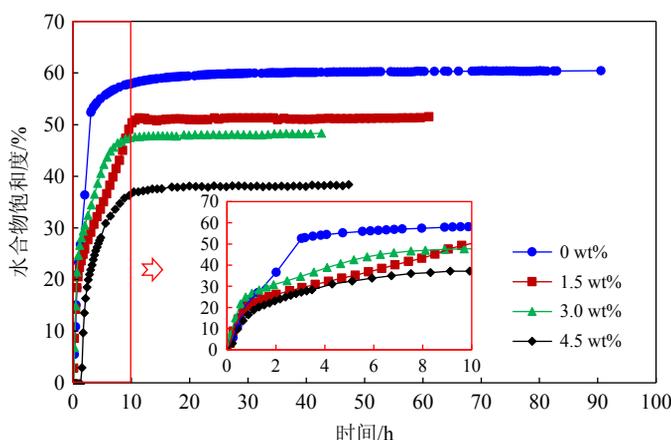


图 6 不同初始孔隙水盐度下砂样中甲烷水合物生成过程中的水合物饱和度变化曲线

Fig.6 Variation of hydrate saturation during methane hydrate formation in sand samples with different initial salinities

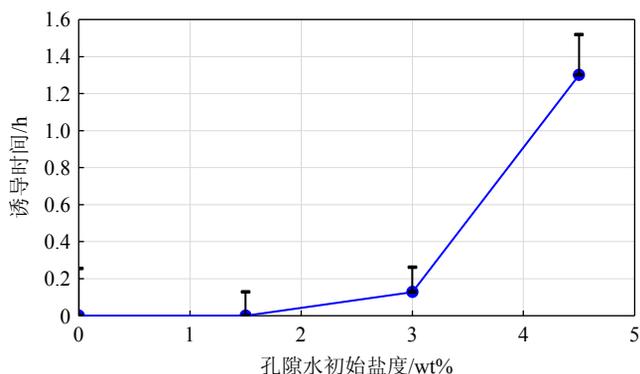


图7 不同孔隙水初始盐度条件下甲烷水合物生成诱导时间变化图

Fig.7 Variation in the induction time of methane hydrate formation in sand samples with different initial salinities

扩散转变为渗透, 导致孔隙水的有效扩散系数增大, 引起水合物生成速率的二次提高。

### 3.3 盐度影响下孔隙水转化特征分析

图9展示了不同孔隙水初始盐度条件下甲烷水合物生成结束后孔隙水最终转化率与最终盐度变

化图。在甲烷气体恒压充足供给的情况下, 所有砂样中, 孔隙水均未完全转化为水合物。即使不存在盐离子的情况下(实验1), 仍然有3.4%的孔隙水未转化为甲烷水合物。先前研究认为, 由于靠近沉积物表面的水分子势能较大, 在石英砂表面会有厚度为 $0.8\text{\AA}$ 的水分子层不会形成冰或者水合物<sup>[42-43]</sup>。除此之外, 由于气液界面处成核的吉布斯自由能较小, 以及气液界面处甲烷分子与水分子的浓度较高, 水合物生成通常发生在气液界面处。水合物膜在气液界面处生成后, 会阻碍气体与孔隙水接触; 随着水合物饱和度不断增加, 形成的水合物膜会持续增厚, 气液更难扩散通过水合物膜。物质传递受阻导致与气体接触的水量减小, 部分孔隙水无法转化成水合物。

同时, 图9显示随着孔隙水初始盐度的增加, 水合物生成结束后孔隙水最终转化率具有减小的趋势, 即较高的盐度致使更多的孔隙水无法转化为水合物, 引起最终水合物饱和度减小(图6)。图10展示了不同孔隙水初始盐度条件下甲烷水合物生成过程的孔隙水盐度变化曲线。由图可以看出, 在孔隙水初始盐度不为0的情况下(实验2-4), 随着甲

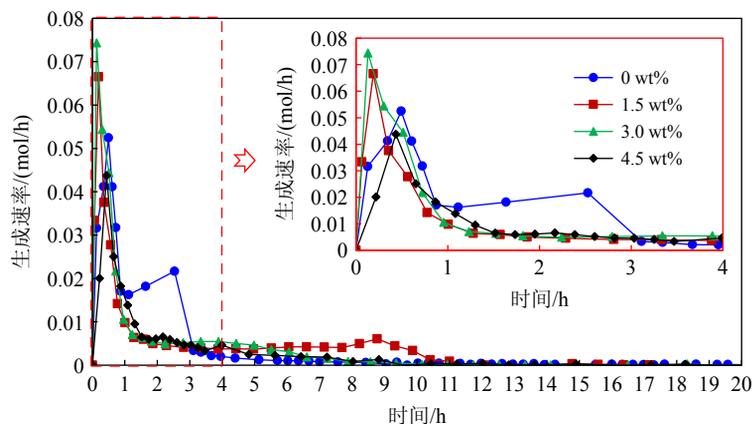


图8 不同孔隙水初始盐度下砂样中甲烷水合物生成过程的水合物生成速率变化曲线

Fig.8 Variation of formation rate during methane hydrate formation in sand samples with different initial salinities

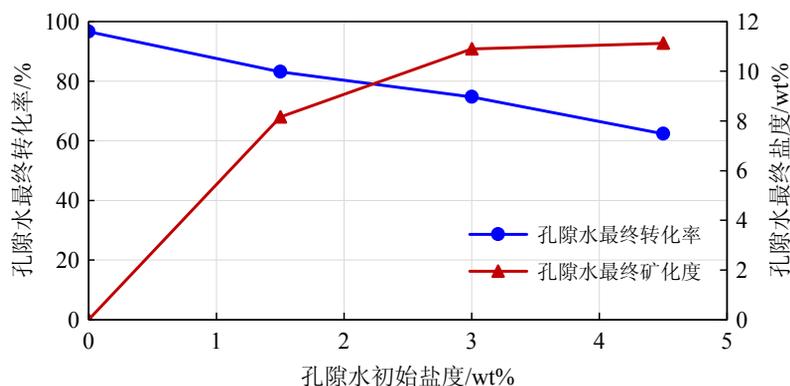


图9 不同初始孔隙水盐度条件下孔隙水最终转化率与孔隙水最终盐度变化

Fig.9 Variation in conversion ratio and salinity at the end of methane hydrate formation in sand samples with different initial salinities

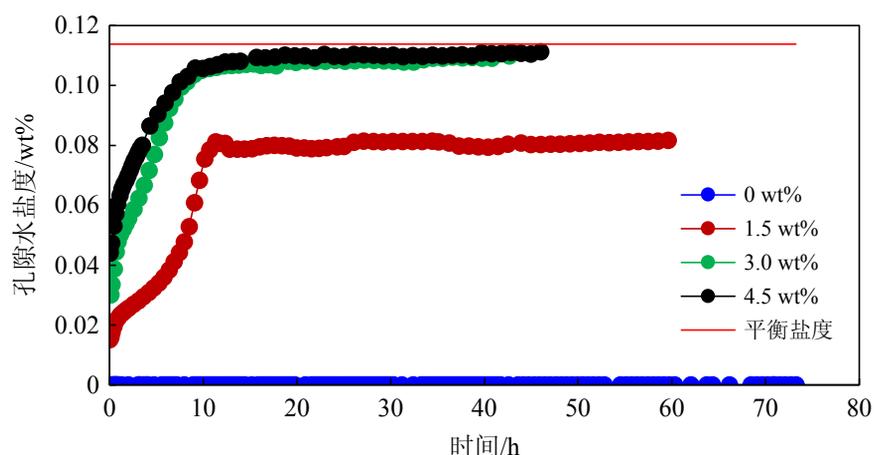


图 10 不同孔隙水初始盐度条件下甲烷水合物生成过程的孔隙水盐度变化曲线

Fig.10 Variation of salinity during methane hydrate formation in sand samples with different initial salinities

烷水合物生成, 孔隙水含量不断减小, 孔隙水盐度不断增大。根据水合物相平衡理论可知, 一定盐度下对应的水合物平衡压力与平衡温度是一定的。即在一定温度与压力下, 当孔隙水盐度低于水合物生成的平衡盐度时, 孔隙水会持续转化为水合物。随着水合物的不断生成, 孔隙水含量不断减少, 孔隙水盐度不断增大, 待孔隙水盐度增加至平衡盐度时, 水合物会停止生成。然而实验发现, 三组孔隙水初始盐度不为 0 的砂样中(实验 2-4), 水合物生成结束后, 孔隙水最终盐度均低于实验温度压力下的平衡盐度(根据 Moridis<sup>[44]</sup>提及的计算模型估算, 在 2.5 °C、6 MPa 下平衡盐度约为 11.38 wt%, 图 10)。由此可以推断, 盐度不是控制水合物生成终止的唯一因素, 存在盐离子的多孔介质中, 沉积物表面以及水合物的阻隔作用依然存在, 盐度的增大会致使沉积物表面以及水合物的阻隔作用增强, 引起更多的孔隙水无法转化为水合物, 进而降低了砂样最终的水合物饱和度。

## 4 结论

(1) 松散砂样体系下不同尺寸的孔隙中水合物生成诱导时间存在差异性, 小孔隙中优先生成水合物。

(2) 在研究范围内, 随着盐度的增大, 水合物生成诱导时间呈指数增长趋势。在初期 20 min 内生成速率先升后降, 在盐度为 3.0 wt% 条件下最大。

(3) 松散砂样体系下不同空间位置处, 由于水合物生成诱导时间的差异性以及孔隙水通过水合物膜的方式转变, 会导致水合物的生成速率发生波动。

(4) 沉积物表面较大的势能以及水合物的阻隔作用会致使松散砂样中孔隙水最终转化率均低于

100%。孔隙水初始盐度的增加, 会致使沉积物表面以及水合物的阻隔作用增强, 孔隙水最终转化率降低, 水合物饱和度减小。

## 参考文献 (References)

- [1] 刘昌岭, 张永超, 纪云开, 等. 天然气水合物微观测试技术与应用进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2024, 44(3): 136-148. [LIU Changling, ZHANG Yongchao, JI Yunkai, et al. Advances in microscopic testing techniques and applications for natural gas hydrates[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2024, 44(3): 136-148.]
- [2] 吴能友, 李彦龙, 刘乐乐, 等. 海洋天然气水合物储层蠕变行为的主控因素与研究展望 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2021, 41(5): 3-11. [WU Nengyou, LI Yanlong, LIU Lele, et al. Controlling factors and research prospect on creeping behaviors of marine natural gas hydrate-bearing-strata[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2021, 41(5): 3-11.]
- [3] Sloan E D Jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1990.
- [4] 刘乐乐, 万义钊, 李承峰, 等. 天然气水合物储层有效绝对渗透率现场测试进展 [J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(11): 40-55. [LIU Lele, WAN Yizhao, LI Chengfeng, et al. Advances in field testing of the effective absolute permeability of gas hydrate reservoirs[J]. Marine Geology Frontiers, 2022, 38(11): 40-55.]
- [5] Zhan L, Wang Y, Li X S. Experimental study on characteristics of methane hydrate formation and dissociation in porous medium with different particle sizes using depressurization[J]. Fuel, 2018, 230: 37-44.
- [6] 卢静生, 熊友明, 李栋梁, 等. 非成岩水合物储层降压开采过程中出砂和沉降实验研究 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2019, 39(4): 183-195. [LU Jingsheng, XIONG Youming, LI Dongliang, et al. Experimental study on sand production and seabottom subsidence of non-diagenetic hydrate reservoirs in depressurization production[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2019, 39(4): 183-195.]
- [7] 张永超, 刘昌岭, 刘乐乐, 等. 水合物生成导致沉积物孔隙结构和渗

- 透率变化的低场核磁共振观测[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2021, 41(3): 193-202. [ZHANG Yongchao, LIU Changling, LIU Lele, et al. Sediment pore-structure and permeability variation induced by hydrate formation: evidence from low field nuclear magnetic resonance observation[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2021, 41(3): 193-202.]
- [8] Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Natural gas-hydrates: a potential energy source for the 21st Century[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56(1-3): 14-31.
- [9] 黄伟, 张伟, 梁金强, 等. 尖峰北盆地含气流体运聚疏导组合特征及对水合物成藏的控制作用[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2020, 40(4): 148-161. [HUANG Wei, ZHANG Wei, LIANG Jinqiang, et al. Characteristics of gas-bearing fluid migration and accumulation system and their control on gas hydrate accumulation in the Jianfengbei Basin of South China Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2020, 40(4): 148-161.]
- [10] Zhang X M, Liu Q Q, He J J, et al. Research progress of incremental synthesis and enhancement mechanism of natural gas hydrates: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 202: 114695.
- [11] Nguyen N N, Nguyen A V. Recent insights into the anomalous dual nature (both promotion and inhibition) of chemical additives on gas hydrate formation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146362.
- [12] Sun R H, Yang M J, Song Y C. Effect of NaCl concentration on depressurization-induced methane hydrate dissociation near ice-freezing point: associated with metastable phases[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 96: 104304.
- [13] 王英梅, 刘生浩, 滕亚栋, 等. NaCl 浓度对 CO<sub>2</sub> 水合物形成与稳定性的影响[J]. 化工进展, 2023, 42(11): 6093-6101. [WANG Yingmei, LIU Shenghao, TENG Yadong, et al. Effect of NaCl concentration on the formation and stability of CO<sub>2</sub> hydrate[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(11): 6093-6101.]
- [14] Dholabhai P D, Kalogerakis N, Bishnoi P R. Kinetics of methane hydrate formation in aqueous electrolyte solutions[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1993, 71(1): 68-74.
- [15] Mekala P, Babu P, Sangwai J S, et al. Formation and dissociation kinetics of methane hydrates in seawater and silica sand[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(4): 2708-2716.
- [16] Chong Z R, Chan A H M, Babu P, et al. Effect of NaCl on methane hydrate formation and dissociation in porous media[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 27: 178-189.
- [17] Wang J L, Sun J S, Wang R, et al. Mechanisms of synergistic inhibition of NaCl and glycine mixtures on methane hydrate formation: experimental and molecular dynamic simulation[J]. *Gas Science and Engineering*, 2023, 110: 204880.
- [18] Gao Q, Zhao J Z, Yin Z Y, et al. Experimental study on methane hydrate formation in quartz sand under tri-axial condition[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 85: 103707.
- [19] Mok J, Choi W, Kim S, et al. NaCl-induced enhancement of thermodynamic and kinetic CO<sub>2</sub> selectivity in CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> hydrate formation and its significance for CO<sub>2</sub> sequestration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138633.
- [20] Sun X, Liu D J, Chang D C, et al. Analysis of natural gas hydrate formation in sodium dodecyl sulfate and quartz sand complex system under saline environment[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2018, 36(14): 1073-1079.
- [21] 张金锋. 甲烷水合物在不同体系中的生成动力学研究[D]. 浙江工业大学硕士学位论文, 2003. [ZHANG Jinfeng. Research on the kinetics of methane hydrate formation in various systems[D]. Master Dissertation of Zhejiang University of Technology, 2003.]
- [22] Nguyen N N, Nguyen A V. The dual effect of sodium halides on the formation of methane gas hydrate[J]. *Fuel*, 2015, 156: 87-95.
- [23] Xu J F, Du S, Hao Y C, et al. Molecular simulation study of methane hydrate formation mechanism in NaCl solutions with different concentrations[J]. *Chemical Physics*, 2021, 551: 111323.
- [24] Ji Y K, Hou J, Cui G D, et al. Experimental study on methane hydrate formation in a partially saturated sandstone using low-field NMR technique[J]. *Fuel*, 2019, 251: 82-90.
- [25] 展静, 张鹏, 王英梅, 等. 多孔介质水合物中未水合水的核磁共振实验研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2022, 53(4): 1525-1535. [ZHAN Jing, ZHANG Peng, WANG Yingmei, et al. NMR study of unhydrated water in hydrate of porous media[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2022, 53(4): 1525-1535.]
- [26] Wang J X, Ji Y K, Liu C L, et al. Pore water conversion characteristics during methane hydrate formation: insights from low-field nuclear magnetic resonance (NMR) measurements[J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2024, 12(4): 619.
- [27] Ji Y K, Liu C L, Zhang Z, et al. Experimental study on characteristics of pore water conversion during methane hydrates formation in unsaturated sand[J]. *China Geology*, 2022, 5(2): 276-284.
- [28] Ren J J, Yin Z Y, Li Q P, et al. Pore-scale investigation of CH<sub>4</sub> hydrate kinetics in clayey-silty sediments by low-field NMR[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(24): 14874-14887.
- [29] Ge X M, Liu J Y, Fan Y R, et al. Laboratory investigation into the formation and dissociation process of gas hydrate by low-field NMR technique[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2018, 123(5): 3339-3346.
- [30] Liu Z, Chen L T, Wang Z Y, et al. Hydrate phase equilibria in natural sediments: inhibition mechanism and NMR-based prediction method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139447.
- [31] Zhao Y C, Li M, Dong S, et al. Fractal analysis on CO<sub>2</sub> hydrate-bearing sands during formation and dissociation processes with NMR[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 859: 160326.
- [32] Coates G R, Xiao L Z, Prammer M G. NMR Logging: Principles and Applications[M]. Houston: Halliburton Energy Services, 1999.
- [33] Kleinberg R L, Flaum C, Griffin D D, et al. Deep sea NMR: methane hydrate growth habit in porous media and its relationship to hydraulic permeability, deposit accumulation, and submarine slope stability[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2003, 108(B10): 2508.
- [34] Wu X Z, Guo G Q, Ye H Y, et al. Application of dual horizontal well systems in the Shenhu area of the South China Sea: analysis of productivity improvement[J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2023, 11(7): 1443.

- [35] Wu Z R, Gu Q K, Li G J, et al. Effect of decomposition water content of natural gas hydrate on permeability and gas production of clay sediments based on numerical simulation[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 108: 104826.
- [36] 刘庭崧, 刘妮, 陈利涛, 等. CH<sub>4</sub> 水合物生长速率影响因素的分子动力学模拟 [J]. 原子与分子物理学报, 2020, 37(5): 778-782. [LIU Tingsong, LIU Ni, CHEN Litao, et al. Molecular dynamics simulation of factors affecting the growth rate of CH<sub>4</sub> hydrate[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2020, 37(5): 778-782.]
- [37] Liu L H, Liu S Y, Peng H L, et al. Surface charge of mesoporous calcium silicate and its adsorption characteristics for heavy metal ions[J]. *Solid State Sciences*, 2020, 99: 106072.
- [38] Gupta R, Deo Pathak D. Surface functionalization of mesoporous silica with maltodextrin for efficient adsorption of selective heavy metal ions from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 631: 127695.
- [39] Guo Y, Xiao W, Pu W F, et al. CH<sub>4</sub> nanobubbles on the hydrophobic solid-water interface serving as the nucleation sites of methane hydrate[J]. *Langmuir*, 2018, 34(34): 10181-10186.
- [40] Liu F P, Li A R, Wang C, et al. Kinetic analysis of CO<sub>2</sub> hydrate formation in the aqueous solutions of transition metal chlorides[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2024, 14(2): 284-294.
- [41] Liang H Y, Guan D W, Yang L, et al. Multi-scale characterization of shell thickness and effective volume fraction during gas hydrates formation: a kinetic study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130360.
- [42] Rouquerol J, Rodriguez-Reinoso F, Sing K S W, et al. Characterization of Porous Solids III[M]. Amsterdam: Elsevier, 1994.
- [43] Handa Y P, Stupin D Y. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70 Å-radius silica gel pores[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(21): 8599-8603.
- [44] Moridis G J. Numerical studies of gas production from methane hydrates[J]. *SPE Journal*, 2003, 8(4): 359-370.