



矿物类型对天然气水合物生成过程影响

孙始财, 田万鑫, 孟庆国, 卜庆涛, 吴能友, 黄 丽

Effect of mineral type on the formation of natural gas hydrate

SUN Shicai, TIAN Wanxin, MENG Qingguo, BU Qingtao, WU Nengyou, and HUANG Li

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2024053001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

海洋天然气水合物储层特性及其资源量评价方法

Characteristics of marine gas hydrate reservoir and its resource evaluation methods

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 44-57

琼东南盆地渗漏型天然气水合物识别与差异成藏特征

Identification and the differential accumulation of leakage-typed gas hydrate in the Qiongdongnan Basin, northern South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(6): 1-11

天然气水合物降压开采分解前缘移动数值研究

Numerical study on the movement of the decomposition front of natural gas hydrate under depressurization

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(6): 198-207

海洋天然气水合物储层蠕变行为的主控因素与研究展望

Controlling factors and research prospect on creeping behaviors of marine natural gas hydrate-bearing-strata

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 3-11

电火花震源高分辨率地震勘探技术及其在海域天然气水合物识别中的应用

High-resolution seismic exploration technology with spark source and its application in identification of natural gas hydrates in marine areas

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(6): 34-45



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

孙始财, 田万鑫, 孟庆国, 等. 矿物类型对天然气水合物生成过程影响[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(2): 215-224.

SUN Shicai, TIAN Wanxin, MENG Qingguo, et al. Effect of mineral type on the formation of natural gas hydrate[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(2): 215-224.

矿物类型对天然气水合物生成过程影响

孙始财¹, 田万鑫¹, 孟庆国^{2,3}, 卜庆涛^{2,3}, 吴能友^{2,3}, 黄丽^{2,3}

1. 山东省土木工程防灾减灾重点实验室, 山东科技大学土木工程与建筑学院, 青岛 266590

2. 崂山实验室, 青岛 266237

3. 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

摘要: 沉积物中天然气水合物的生成受到多种因素的制约, 其中沉积物自身的物理化学性质亦不容忽视。基于南海沉积物的矿物组成, 选用橄榄石、碳酸盐、长石和石英 4 种矿物介质对水合物的生成过程进行了实验模拟。结果表明, 在低含水率情况下, 4 种矿物中矿物的亲水性越强, 水合物成核时间越长; 而在沉积物含水率高的情况下, 矿物亲水性的影响减弱, 4 种矿物中水合物成核时间接近。橄榄石中水合物的生长速率最快, 石英中水合物的生长速率最慢。此外, 4 种矿物中, 水合物均呈现由沉积物向上部气相空间生长的特征, 这种生长方式使水合物的生长速率呈现出先快后慢再快的趋势。在 4 种矿物中, 同一含水率条件下最终形成的水合物饱和度基本接近, 约为 12.52%~34.32%。实验结果对于水合物地质勘探以及开采选址具有一定的参考价值。

关键词: 天然气水合物; 矿物; 亲水性; 初始含水率; 成核时间

中图分类号: P744.4

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2024053001

Effect of mineral type on the formation of natural gas hydrate

SUN Shicai¹, TIAN Wanxin¹, MENG Qingguo^{2,3}, BU Qingtao^{2,3}, WU Nengyou^{2,3}, HUANG Li^{2,3}

1. Shandong Key Laboratory of Civil Engineering Disaster Prevention and Mitigation, College of Civil Engineering and Architecture, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China

2. Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China

3. Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266237, China

Abstract: The formation of natural gas hydrates in sediments is constrained by various factors, among which the physical and chemical properties of the sediments should not be overlooked. Based on the mineral composition of sediments in the South China Sea, the formation of natural gas hydrate was simulated experimentally by using four different minerals, olivine, carbonate, feldspar, and quartz. Results show that at low water saturation, the stronger hydrophilicity of the mineral, the longer the hydrate nucleation time; while at high water saturation, the effect of mineral hydrophilicity is weakened, the hydrate nucleation time is similar among the four minerals. The hydrate growth rate of olivine is the fastest, while quartz is the slowest. Additionally, the hydrate in all four minerals showed the characteristic of growing from sediment to the upper gas-phase space, which resulted in a trend of rapid growth followed by slow growth and then rapid growth of hydrates. The final hydrate saturation of the four minerals under same moisture content conditions was similar, ranging 12.52%~34.32%. The experimental results provide a reference for geological exploration and site selection for hydrate mining.

Key words: natural gas hydrates; minerals; hydrophilicity; initial moisture content; nucleation

天然气水合物是一种非常规的油气资源, 其赋存形态不同于常规油气。天然气水合物主要分布

于外大陆边缘区域, 约占总分布区域的 98%, 而在多年冻土区的分布则相对较少, 约占 2%^[1]。常压

资助项目: 国家自然科学基金“水合物降压开采过程中裹挟气泡、砂粒的储层产水多相运移机理”(52074165), “基于声电联合特性的裂隙充填型水合物识别及机理分析”(42376218), 南海北部神狐海域水合物储层特征对开采产能的影响(41706064); 崂山实验室科技创新项目“西太平洋天然气水合物资源与环境效应及智能探测技术”(LSKJ202203500); 山东省自然科学基金“储藏级水合物降压分解热效应机理及其与产能的响应关系”(ZR2022MD008)

作者简介: 孙始财(1975—), 男, 博士, 教授, 主要从事天然气水合物与新能源研究, E-mail: qdsunsc@163.com

通讯作者: 黄丽(1989—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事海洋天然气水合物研究, E-mail: lihuangocean@163.com

收稿日期: 2024-05-30; **改回日期:** 2024-07-15. 张现荣编辑

下, 1 m^3 天然气水合物可以释放出 164 m^3 的甲烷气体^[2-3]。自然界中, 天然气水合物生成与分解过程受到多种因素的控制, 包括通过沉积物传递的热量和质量, 以及热力学参数如压力和温度 (p - T) 条件等^[1,3-4]。沉积物的基质特征和热力学条件共同决定了天然气水合物的储层深度, 而储层的矿物组成对天然气水合物的形成起着关键作用。然而储层矿物对水合物的生成过程如何影响, 特别是非黏土矿物的影响至今报道较少。因此, 有必要对其进行全面深入的研究。

近年来, 关于沉积物中水合物生成动力学的研究取得了一系列进展。部分学者在黏土为主的沉积物中进行了水合物生成实验, 发现黏土对水合物生成动力学有一定的影响。在蒙脱石钠黏土中, 甲烷水合物更易成核, 但其生长较为缓慢, 且水合物最初在气液界面形成, 并沿反应釜壁面向上生长, 形成水合物-黏土分层, 这种生长方式引起自由水的向上位移, 进而影响自由水的转换率^[5]。在伊利石黏土中, 伊利石的含量对沉积物中甲烷水合物的成核、生长速率和分布有重要影响^[6]。此外, 蒙脱石、伊利石、高岭石表面对 CH_4 、水和离子的吸附亲和力不同, 进而水合物的生长表现出一定的表面偏好^[7]。另一部分学者研究了矿物为主的沉积物中水合物的生成, 在石英砂中, 粒径的减小会使水合物诱导期增加^[8], 且其孔隙空间、连通性及含水饱和度对水合物的生成起重要作用^[9]。此外, 还有部分学者对原位沉积物中水合物的生成进行探究, 在南海沉积物中, 粒径较大的泥沙介质有助于有效缩短水合物成核时间, 且水合物的成核诱导时间随着沉积物粒径的增大先增大后减小, 并且存在一个临界粒径^[10]。然而, 在 Krishna-Godavari (KG) 盆地沉积物中, 甲烷水合物生长速率与纯水中无异^[11], 但也有研究表明

类似条件下甲烷水合物生长速率显著提高^[12]。综上所述, 沉积物对水合物的生成过程有着复杂的调控作用, 其颗粒粒径、连通性、类型等因素均对水合物生成过程存在一定的影响。

尽管有许多研究聚焦于沉积物对水合物生成动力学的影响, 但是由于沉积物中水合物的生成动力学机制复杂, 涉及多相流动、化学反应以及热力学过程的交互作用, 目前的研究结果尚不能完全反映其内在的动力学过程。其次, 目前的研究主要关注沉积物粒径、孔隙尺寸、渗透率等因素对水合物的影响, 很少关注沉积物中非黏土矿物类型对水合物生成过程的影响。基于此, 本研究在南海沉积物的常见矿物中(石英、碳酸盐、长石、橄榄石)模拟水合物生成^[13], 探究矿物类型对水合物生成动力学的影响, 为地质学勘探以及实际开采选址提供参考。

1 实验部分

1.1 实验装置与材料

实验装置由反应釜、循环水浴系统、计算机数据采集系统以及气源组成(图1)。其中, 反应釜高 15 cm , 内径 8 cm , 净容量约为 675 mL ; 循环水浴系统中低温恒温槽型号为 BILON-W-502BS(上海比朗仪器有限公司), 可实现 $-10.0\sim 65.0\text{ }^\circ\text{C}$ 温度调节, 水箱中装有防冻液, 由水与乙二醇按照体积 $3:1$ 配比, 用于实现低温恒温条件。样品质量采用精度为 0.001 g 的电子天秤(天津德安特传感技术有限公司 D&T-ES2000)进行称量。

实验所用的甲烷气体(纯度为 99.9%)采购于青岛鲁东气体有限公司, 去离子水由实验室自制。采用的矿物包括橄榄石、碳酸盐、长石、石英, 粒径均

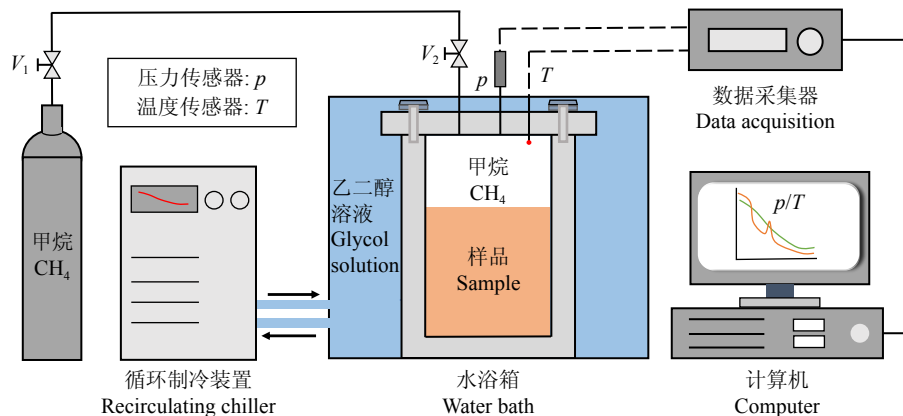


图1 水合物生成实验装置图

Fig.1 The experimental setup for hydrate formation simulation

为 200 μm , 由河北省石家庄灵寿县凯源矿产品加工厂提供。实验开始前分别测量了 4 种矿物样品的密度、孔隙度以及接触角, 具体测量方法如下。矿物样品的密度测量方法如图 2 所示。首先, 使用细口径量筒量取 20.0 mL 去离子水, 将量筒置于水平桌面上。利用精密天秤称取一定质量的样品, 将样品缓慢地倾倒入 20.0 mL 去离子水中, 保证倾倒过程中样品不接触量筒壁面, 每当量筒中液面上升 20.0 mL 时, 记录一次样品的倾倒质量, 直至量筒中液面达到 80.0 mL。如果三次样品倾倒质量接近, 则根据倾倒质量和量筒中体积的变化, 计算三组样品的密度值, 并取其平均值作为最终的样品密度。

矿物样品的孔隙度测量方法: 将一定质量的样品置于细口径量筒中, 根据其密度计算样品真实体积, 使用注射器缓慢将去离子水注入量筒之中, 直至液面与样品面重合, 记录注水量, 反复操作 3 次并计算其孔隙度平均值。

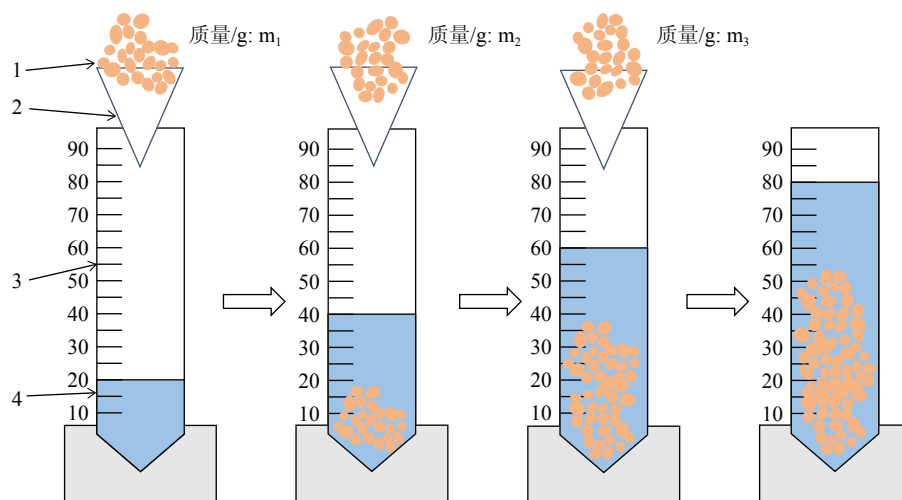
矿物样品的接触角测量方法: 将颗粒样品进行撵磨、压片, 在压片后的样品表面缓慢滴加一滴去离子水, 利用接触角测量仪记录去离子水液面弧度与样品颗粒表面之间的夹角。每组测试在同一样

品表面的 3 个不同位置进行测试, 取 3 次平均值作为其接触角数据。

测量结果如表 1 所示, 4 种矿物中橄榄石密度最大, 为 2.812 g/cm^3 , 石英密度最小, 为 2.644 g/cm^3 。4 种矿物的孔隙度比较接近, 均为 0.45 左右。从接触角来看, 4 种矿物均具有亲水性(接触角 $< 90^\circ$), 但橄榄石接触角最小, 亲水性最强。

1.2 实验方法

首先, 使用去离子水对反应釜进行 3 次彻底清洗, 并称量所用烧杯。根据样品的密度与孔隙度, 计算不同初始含水率下(25%、40%、55%、70%、85%)所需水量。将约 700.000 g 样品填入经清洗并风干后的反应釜中, 平整表面, 用量筒称量相应含水率下的去离子水, 然后使用注射器将去离子水均匀注射至样品表面, 密封反应釜并静置 24 h, 以确保去离子水渗流至样品底部。随后将反应釜移至水浴中, 调整水浴温度至 25.0 $^\circ\text{C}$ 。待温度稳定后, 向反应釜内注入约 1 MPa 甲烷气体进行 3 次吹扫以稀释釜内空气, 之后加压至 9 MPa。待温度压力再次稳定后, 静置 12 h, 若反应釜内压力变化小于



1. 样品颗粒, 每次倾倒前使用精密天秤称量; 2. 称量纸; 3. 量筒; 4. 去离子水

图 2 样品密度测量示意图

Fig.2 Sample density measurement

表 1 矿物样品测量结果

Table 1 Measurements of four minerals

	橄榄石	碳酸盐	长石	石英
密度/(g/cm^3)	2.812±0.002	2.793±0.003	2.651±0.001	2.644±0.003
孔隙度	0.45±0.02	0.46±0.01	0.44±0.02	0.44±0.02
接触角($^\circ$)	9.3±0.01	13.3±0.01	22.7±0.01	28.6±0.01

0.01 MPa/h, 同时温度变化小于 0.1 °C/h, 可以认为反应釜密封性良好。将水浴温度调整至 1.0 °C, 并记录生成过程中反应釜内温度压力变化。每次生成水合物的矿物与水不重复使用。

1.3 数据处理

实验开始前, 体系初始含水率由初始注水量、初始状态下孔隙体积计算得到, 如式(1)所示。

$$S_{w,0} = \frac{V_{w,0}}{V_{p,0}} \quad (1)$$

式中 $S_{w,0}$ 为初始含水率, $V_{w,0}$ 为初始注水量, $V_{p,0}$ 为初始状态下孔隙体积。

实验过程中水合物饱和度表示反应中水合物的生成量, 可以由式(2)计算。

$$S_h = \frac{V_h}{V_{p,t}} = \frac{n_h \cdot M_h / \rho_h}{V_{p,t}} \quad (2)$$

式中, S_h 为水合物饱和度, V_h 为水合物的体积, n_h 为水合物物质的量, M_h 为水合物的摩尔质量, 取 124 g/mol, ρ_h 为水合物的密度, 取 0.912 g/mL。

其中, 水合物物质的量在数值上与甲烷气体消耗量相同, 甲烷气体消耗可以由初始状态下反应釜内甲烷气体与反应过程中任一时刻下甲烷气体量求得, 其计算公式见式(3)。

$$\Delta n_g = n_{g,0} - n_{g,t} = \frac{p_0 V_{p,0}}{Z_0 R T_0} - \frac{p_t V_{p,t}}{Z_t R T_t} \quad (3)$$

式中 Δn_g 为甲烷气体消耗量, $n_{g,0}$ 为初始状态下甲烷气体量, $n_{g,t}$ 为反应过程中任一时刻下甲烷气体量, p_0, T_0 分别为反应初始状态下体系中压力与温度; p_t, T_t 为反应过程中任一 t 时刻体系压力与温度, $V_{p,t}$ 为反应过程中任一 t 时刻孔隙体积, R 为气体常数, Z_0, Z_t 分别为初始状态与任一 t 时刻气体压缩因子, 通过 Pitzer's 方程计算。

实验结束后残余水饱和度可由式(4)计算得到。

$$S_{w,r} = \frac{V_{w,r}}{V_{p,t}} = \frac{V_{w,0} - 6 \cdot n_h \cdot M_w / \rho_w}{V_{p,t}} \quad (4)$$

式中 $S_{w,r}$ 为残余水饱和度, $V_{w,r}$ 为残余水体积, 单位为 mL; 6 为水合数。

2 实验结果与讨论

实验所用 4 种矿物在不同含水率情况下的装填质量与注入去离子水体积, 如表 2 所示。实验分别研究了同一矿物在不同含水率下水合物的成核时间与生长过程的差异、同一含水率下不同矿物中水合物的成核时间与生成过程的差异, 具体结果由

图 3—10 给出。

2.1 4 种矿物中水合物的成核时间

水合物成核时间为系统到达平衡态后, 某状态参数从缓慢变化到开始急剧变化所经历的时间^[14]。4 种矿物在不同含水率情况下水合物成核时间如图 3 所示。可以看出, 当初始含水率 $\leq 55\%$ 时, 4 种矿物中水合物的成核时间存在明显的差异。其中, 橄榄石中水合物的成核时间最长, 约为 70.3~125.1 min, 碳酸盐中水合物的成核时间最短, 约为 53.6~102.5 min; 长石与石英中水合物的成核时间接近。当初始含水率 $\geq 70\%$ 时, 4 种矿物中水合物的成核时间比较接近。研究显示, 矿物亲水性越强, 其束缚水越多, 自由水越少, 水合物成核所需时间越长^[15], 4 种矿物亲水性的测量结果如表 1 所示, 橄榄石的亲水性最强, 其次为碳酸盐, 最后为长石与石英。

由表 1 矿物样品测量结果可以发现, 当初始含水率较低时, 成核时间与矿物亲水性呈反比。4 种矿物中橄榄石的亲水性最强, 其水合物的成核时间也最长。在注入去离子水后, 亲水性强的矿物颗粒表面的束缚水较多, 孔隙中参与成核的自由水较少, 且束缚水可能会附着于颗粒表面的微孔与裂隙中, 导致矿物颗粒的气体吸附能力被进一步降低^[16]。此外, 从表 2 实验参数中可以发现, 由于橄榄石密度最大, 相近装填质量下孔隙空间较其他矿物少, 因而相同初始含水率下去离子水量较少, 其自由水含量更低, 水合物成核难度更大。因此在低含水率下橄榄石中水合物成核时间最长。值得注意的是, 在低含水率的情况下, 碳酸盐中水合物的成核时间最短。这或许是由于实验所用碳酸盐样品的表面粗糙度较高, 尽管其亲水性较强, 但更高的表面粗糙度使气液固三相交界面积更大, 提供了更多的水合物成核点位^[16]。

当初始含水率达到 70% 及以上时, 大部分矿物颗粒被去离子水浸湿, 矿物自身亲水性带来的影响被削弱, 4 种矿物中水合物成核时间接近。除亲水性外, 水合物在沉积物中的成核时间还会受到温度、压力、颗粒粒径、孔隙孔径的影响^[17]。本实验采用的样品粒径均为 200 μm , 填充时均自然堆叠, 且实验过程中温度压力基本一致, 因此孔径可能导致 4 种矿物的成核时间略有差异。

综上所述, 含水率对成核时间存在一定影响, 在低含水率情况下, 由于水量较少, 矿物自身的亲水性会影响水合物的成核时间, 具体为高亲水性会

表 2 矿物中水合物生成实验条件与计算结果

Table 2 Experimental conditions and results for hydrate formation in minerals

	初始含水率/%	矿物质量/g	去离子水体积/mL	水合物饱和度/%	残余水饱和度/%
橄榄石	25	691.325	47.1	12.84	0.00
	40	692.771	75.3	22.60	4.43
	55	698.551	105.2	29.78	9.02
	70	698.551	133.9	30.08	46.08
	85	698.551	162.6	33.54	58.33
碳酸盐	25	695.948	47.5	12.95	0.00
	40	715.069	83.8	21.85	5.46
	55	700.172	112.9	30.44	11.97
	70	700.172	141.6	31.21	45.16
	85	700.172	172.0	33.07	57.86
长石	25	699.250	47.0	12.25	0.00
	40	699.061	82.8	21.93	6.34
	55	700.707	114.2	30.46	14.21
	70	700.707	145.3	31.72	44.83
	85	700.707	176.5	33.61	58.22
石英	25	703.411	48.9	13.86	0.00
	40	690.693	82.0	22.18	6.52
	55	706.789	115.4	30.96	14.97
	70	706.789	146.8	32.04	44.67
	85	706.789	178.3	34.32	58.76

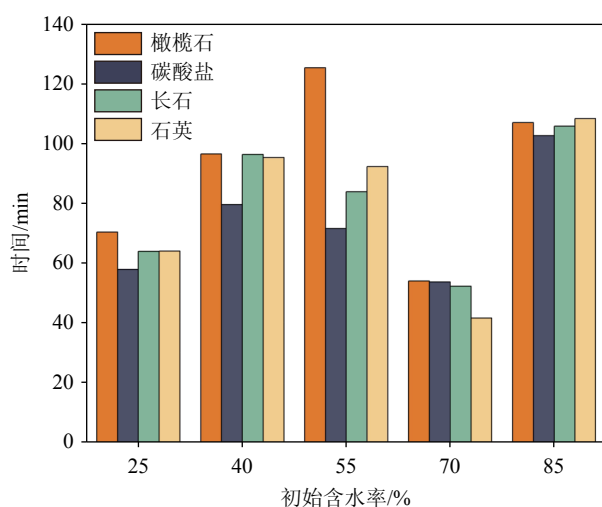


图 3 4 种矿物中水合物在不同含水率下成核时间对比
Fig.3 Comparison of nucleation time of hydrates in four minerals at different moisture contents

阻碍水合物成核进程, 导致水合物成核时间变长。而在高含水率下, 亲水性的影响被减弱, 孔径可能

成为主导因素, 4 种矿物中水合物的成核时间基本接近。

2.2 4 种矿物中水合物的生长过程

除成核时间存在差异外, 4 种矿物中水合物的生长过程也存在较大差异, 包括生长时间与生长过程中温度与压力变化情况。本实验中水合物的生长时间为成核时间节点至体系内温度压力基本稳定时刻。4 种矿物中水合物在不同含水率下生长时间对比如图 4 所示, 可以发现, 在初始含水率为 25% 时, 4 种矿物中水合物的生长时间接近; 当含水率达到 40% 后, 随着初始含水率的增大, 除橄榄石外的 3 种矿物中水合物的生长时间明显增长, 而橄榄石中水合物的生长时间在 70% 含水率和 85% 含水率下急剧缩短。这可能与橄榄石的高亲水性有关。橄榄石的高亲水性会使去离子水渗流较慢, 即使静置 24 h, 但仍有少量去离子水留存在矿物上部

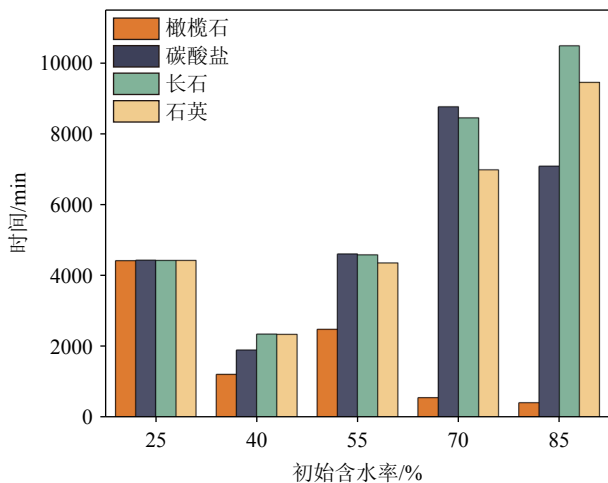


图4 4种矿物中水合物在不同含水率下生长时间对比
Fig.4 Comparison of the growth time of hydrates in four minerals at different moisture contents

的孔隙中,当降温后,矿物上部气体与液体的接触界面较大,优先达到水合物生长所需气液条件^[18]。4种矿物中橄榄石密度最大,在同一含水率下注入的去离子水量最少,最终生成的水合物饱和度也较低,其中水合物生长时间也会略微缩短。而碳酸盐中水合物生长时间在85%含水率下也有所降低。这可能是因为碳酸盐较粗糙的表面提供了更充分的气水接触与更大的比表面积。当水合物晶核出现并附着于颗粒表面,在过冷度等驱动力影响下,水合物向气相或水相扩散生长^[19]。在孔隙中出现水合物后,水合物会沿着颗粒之间孔道向其余孔隙生长^[20],直至气水消耗结束或达到相平衡曲线附近。水合物在生长过程中不同的生长方式会导致不同的水合物生长形貌,进而影响水合物的生长时间。

为了探究反应釜中水合物生长形貌对水合物生成的影响,待釜内压力变化基本稳定后,保持水浴温度不变,平稳快速释放反应釜压力,随后打开釜盖,观察矿物中水合物生长形貌。4种矿物中水合物的形貌如图5所示。可以看出,水合物均在矿物上部气相空间存在生长痕迹,其中橄榄石中水合物在矿物上部气相空间生长痕迹最为明显,在降压后仅有少量水合物发生分解,而碳酸盐中水合物经降压后分解较多,在上部气相空间留存有较多分解水,石英和长石中水合物的生长形态相似,在釜壁上可见水合物生长痕迹。这种生长现象可能是受到孔隙中毛细管压力的影响。由于4种矿物均有亲水性(接触角小于 90°),在静置后,孔隙中自由水在毛细管压力作用下沿孔隙上升,当气体注入且温度降低后,自由水与气体接触形成水合物晶核,随

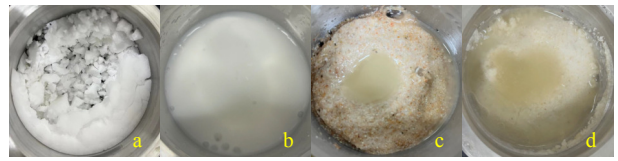


图5 70%初始含水率下4种矿物中水合物生长形貌
a为橄榄石中水合物形貌,b为碳酸盐中水合物形貌,c为长石中水合物形貌,d为石英中水合物形貌。

Fig.5 Hydrate growth in four sediment minerals at 70% initial moisture content

a:Hydrate in olivine, b: hydrate in carbonate, c: hydrate in feldspar, d: hydrate in quartz.

后晶核向气相空间生长^[21],因此水合物生长至反应釜上部气相空间。

在不同矿物中,除上述生长时间存在较大差异外,水合物生长过程中的温度压力变化与水合物饱和度也存在差异。4种矿物在各个含水率下水合物生成过程体系温压变化与水合物饱和度变化如图6—10所示。图6为25%初始含水率条件下水合物形成过程中体系温度压力与水合物饱和度变化,其中0时刻为体系温度开始下降时刻。由于甲烷气体的可压缩性,随着体系温度的下降,体系压力也逐渐降低。在50~100 min时,体系压力下降速率增大,同时温度出现第一个上升点,说明此时水合物开始生成。受到矿物亲水性的影响,4种矿物中体系温度上升节点并不相同,这在2.1节中已经讨论。从图6右图可以发现,4种矿物中水合物的饱和度在100 min后出现较大的差异。橄榄石和石英中水合物饱和度迅速上升至约7.51%,而长石与碳酸盐中水合物饱和度仅约为3.32%。随着压力的缓慢降低,气水缓慢转化生成水合物,直至体系中自由水完全参与反应,最终水合物饱和度约为12.52~13.36%(表2)。

图7为40%初始含水率条件下水合物形成过程中体系温度压力与水合物饱和度变化。以橄榄石为例,其成核时间约为53.6 min,随后进入水合物生长过程,在300 min左右温度出现明显上升现象,同时压力下降速率变快,说明此时体系中生成了大量水合物。而其余矿物的体系温度在生长过程中未出现类似的明显上升现象,说明碳酸盐、长石、石英中水合物生成速度相对较慢。在生成即将结束时,4种矿物中均出现明显的温度上升与压力快速下降现象,说明此时水合物大量生成。整体来看4种矿物中水合物生长速率均呈先快后慢再快的趋势,最终4种矿物中水合物饱和度接近,约为21.85%~22.61%(表2)。

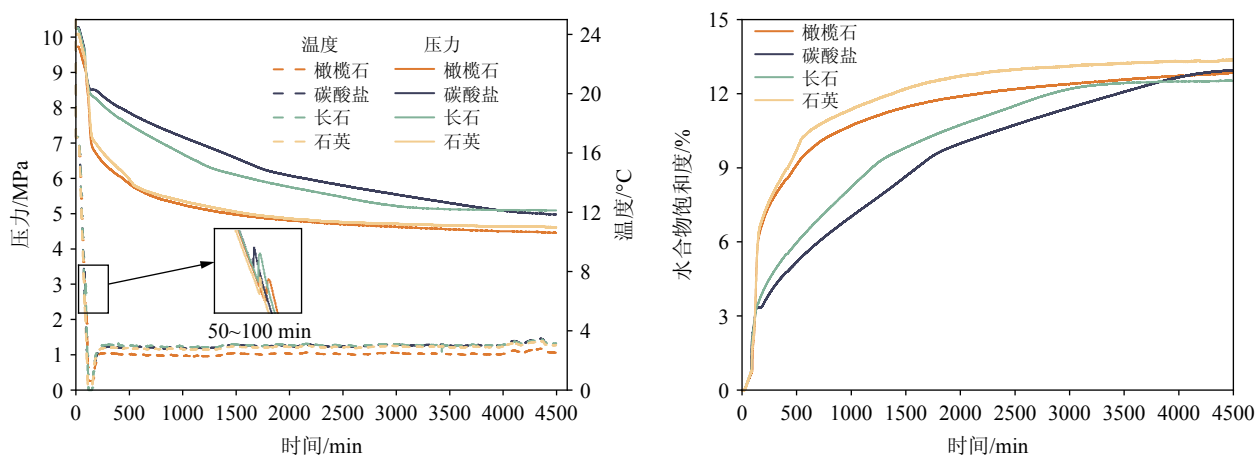


图 6 25% 初始含水率条件下水合物形成过程中体系温度、压力与水合物饱和度变化

Fig.6 Changes in system temperature, pressure, and hydrate saturation during hydrate formation under the condition of 25% initial moisture content

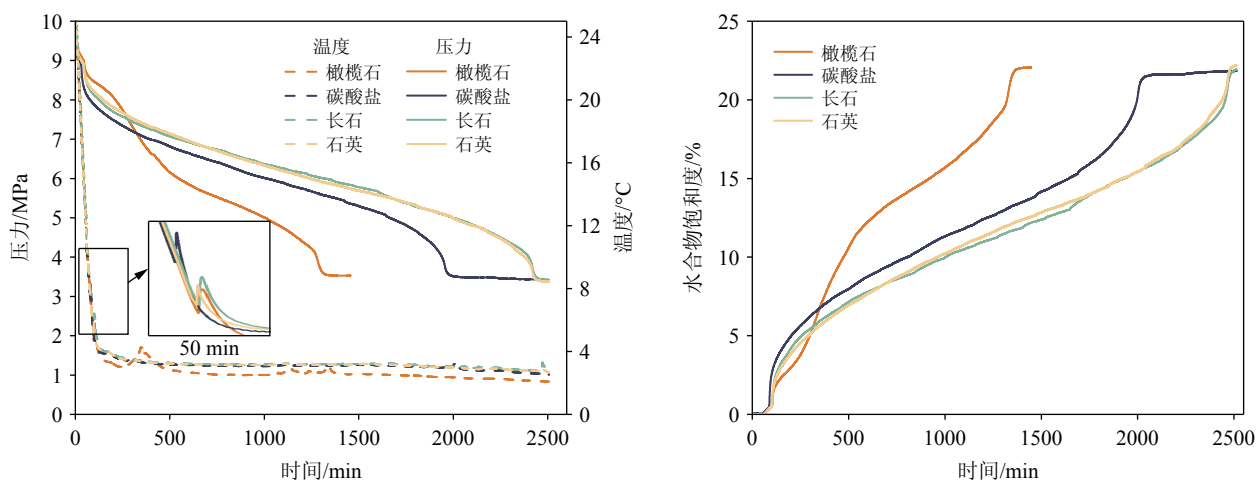


图 7 40% 初始含水率条件下水合物形成过程中体系温度、压力与水合物饱和度变化

Fig.7 Changes in system temperature, pressure, and hydrate saturation during hydrate formation under the condition of 40% initial moisture content

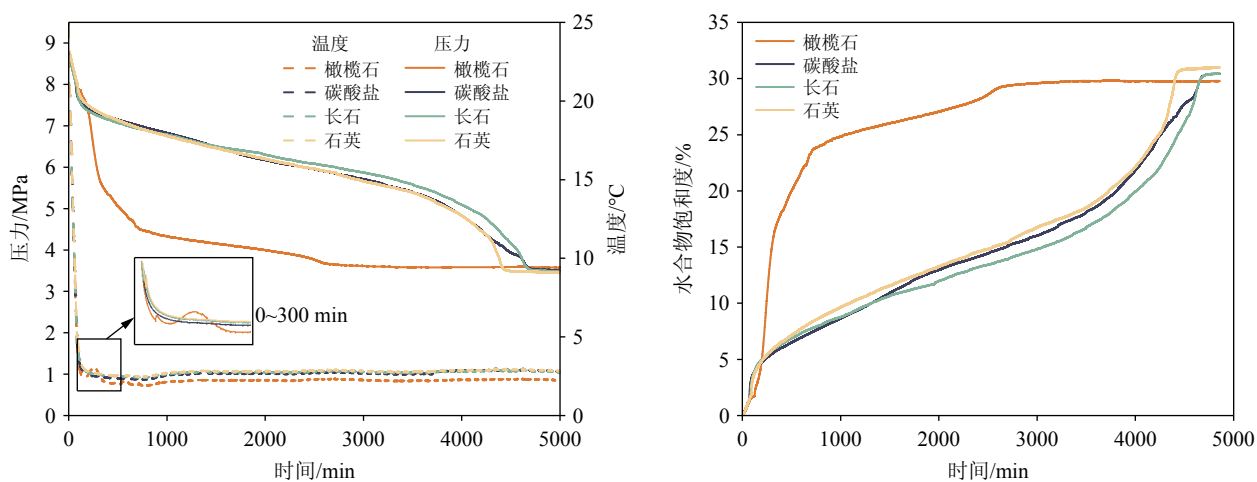


图 8 55% 初始含水率条件下水合物形成过程中体系温度、压力与水合物饱和度变化

Fig.8 Changes in system temperature, pressure, and hydrate saturation during hydrate formation under the condition of 55% initial moisture content

图8为55%初始含水率条件下水合物形成过程中体系温度压力与水合物饱和度变化。可以发现橄榄石中水合物生长速率最快。在0~300 min内,橄榄石中体系温度出现多次上升现象,同时压力快速下降,表明此时水合物大量生成。随后在500 min左右时橄榄石中水合物饱和度达到20.31%,而其余3种矿物中水合物饱和度仅约7.64%。相比于其他3种矿物,橄榄石中温度波动次数更多,波动幅度更为明显,这可能是因为橄榄石中热量的传导更快,尽管处于不断制冷的水浴中,水合物生成所释放的热量仍然使体系内温度上升^[22]。当水合物生成结束后,4种矿物中最终水合物饱和度约为29.78%~30.96%(表2)。

与40%含水率下橄榄石中水合物生成过程类似,其余3种矿物中水合物的生长速率同样呈现先快后慢再快的生长趋势。这种现象可能是因为在水合物生成初期,较高的压力提供了较大的驱动力,随着压力的下降,驱动力逐渐减弱,生长速率随之变缓。此外,水合物的生长方式也可能影响水合物的生长速率。水合物可能会先在三相交界处生长形成水合物膜,影响气水接触,进而使水合物生长速率变缓^[23]。随着生长的缓慢进行,上下空间中压差会冲破水合物膜,气体与液体的接触变得充分,水合物生长速率加快,因而出现先快后慢再快的趋势。

图9为70%初始含水率条件下水合物形成过程中体系温度压力与水合物饱和度变化。相比于前三组含水率条件,橄榄石中水合物的生长速率更快,在0~600 min之间温度多次出现上升现象,同时压力急剧下降。从图9右图发现在600 min左右

时水合物饱和度已达到31.25%,此时碳酸盐等矿物中水合物饱和度仅约5.76%。同样地,除橄榄石外的其余矿物中水合物生成速率仍然呈现先快再慢再快的趋势。此外,图5中水合物在上部气相空间的生长痕迹进一步说明矿物上部可能存在一层水合物薄膜,导致水合物生长速率表现出先快后慢再快的趋势。

图10为85%初始含水率条件下水合物形成过程中体系温度压力与水合物饱和度变化。其中橄榄石中水合物生长速率仍然远大于其余矿物,而碳酸盐中水合物生长速率要略快于石英和长石,且同样呈先快后慢再快的趋势。在生成结束后4个体系内水合物饱和度接近,约为33.11%~34.32%(表2)。

综上所述,在不同含水率下,4种矿物中水合物的生长过程存在较大差异。在低含水率情况(25%)下,4种矿物中水合物生长时间接近;在高含水率情况下(40%~85%),随着含水率的增加,碳酸盐、长石、石英中水合物的生长时间均变长,且其水合物生成速率均呈现先快后慢再快的趋势。这可能与水合物生长方式有关,4种矿物中水合物均存在从沉积物向上部气相空间生长的痕迹。考虑到水合物成核与生长均具备随机性^[24],可以认为橄榄石中水合物的生长速率最快,碳酸盐中水合物的生长速率要略快于长石与石英中水合物的生长速率。

3 结论

本文通过在橄榄石、碳酸盐、长石、石英4种矿物介质中进行水合物生成实验,探究了矿物类

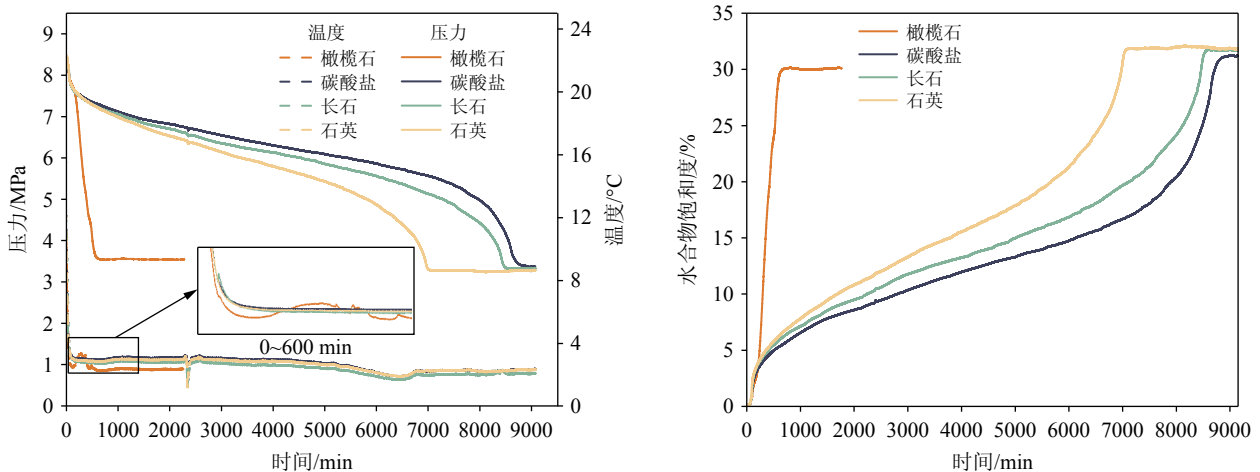


图9 70%初始含水率条件下水合物形成过程中体系温度、压力与水合物饱和度变化

Fig.9 Changes in system temperature, pressure, and hydrate saturation during hydrate formation under the condition of 70% initial moisture content

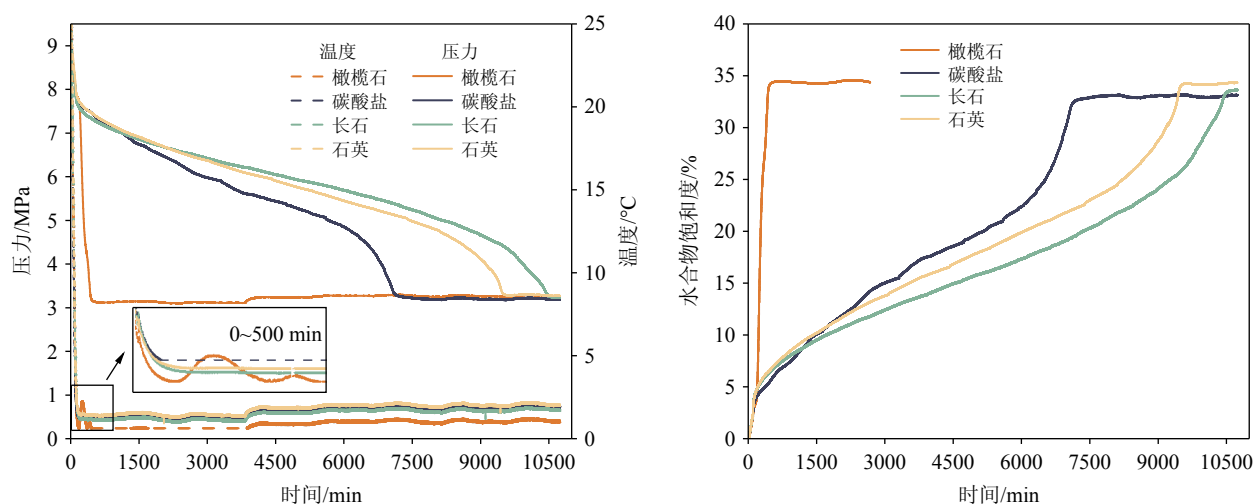


图10 85%初始含水率条件下水合物形成过程中体系温度、压力与水合物饱和度变化

Fig.10 Changes in system temperature, pressure, and hydrate saturation during hydrate formation under the condition of 85% initial moisture content

型、矿物亲水性以及含水率对水合物生成过程的影响。研究表明,在水合物成核阶段,亲水性对水合物的成核有一定的影响,在低含水率情况下,高亲水性会阻碍成核的进行;在高含水率情况下,亲水性的影响被减弱,孔径成为影响水合物成核的主导因素。碳酸盐中水合物成核时间最短,长石和石英次之。在水合物生长阶段,橄榄石中水合物生长速率最快,碳酸盐中水合物生长速率略快于石英和长石。矿物中水合物的生长方式会影响水合物生长速率,实验中水合物向上部气相空间生长,使其生长速率呈现先快后慢再快的趋势。生成结束后4种矿物中水合物饱和度接近,均在12.52%~34.32%之间,表明矿物对于水合物生成量的影响较小。

参考文献 (References)

- [1] Malagar B R C, Lijith K P, Singh D N. Formation & dissociation of methane gas hydrates in sediments: a critical review[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 65: 168-184.
- [2] Sloan E D. Gas hydrates: review of physical/chemical properties[J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(2): 191-196.
- [3] 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.
- [4] Misyura S Y. The influence of porosity and structural parameters on different kinds of gas hydrate dissociation[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 30324.
- [5] Ren J J, Liu X H, Niu M Y, et al. Effect of sodium montmorillonite clay on the kinetics of CH₄ hydrate-implication for energy recovery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135368.
- [6] Chen C, Zhang Y, Li X S, et al. Investigations into methane hydrate formation, accumulation, and distribution in sediments with different contents of Illite clay[J]. *Applied Energy*, 2024, 359: 122661.
- [7] Mi F Y, He Z J, Zhao Y J, et al. Effects of surface property of mixed clays on methane hydrate formation in nanopores: a molecular dynamics study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 627: 681-691.
- [8] 孙始财, 业渝光, 刘昌岭, 等. 甲烷水合物在石英砂中生成过程研究[J]. *石油与天然气化工*, 2011, 40(2): 123-127. [SUN Shicai, YE Yuguang, LIU Changling, et al. Research of methane hydrate formation process in quartz sand[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 2011, 40(2): 123-127.]
- [9] Babu P, Yee D, Linga P, et al. Morphology of methane hydrate formation in porous media[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 3364-3372.
- [10] Zhang B, Zhou L H, Liu C L, et al. Influence of sediment media with different particle sizes on the nucleation of gas hydrate[J]. *Natural Gas Industry B*, 2018, 5(6): 652-659.
- [11] Eswari C V V, Raju B, Chari V D, et al. Laboratory study of methane hydrate formation kinetics and structural stability in sediments[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 58: 199-205.
- [12] Maiti M, Bhaumik A K, Mandal A. Geological characterization of natural gas hydrate bearing sediments and their influence on hydrate formation and dissociation[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 100: 104491.
- [13] Qin X W, Lu C, Wang P K, et al. Hydrate phase transition and seepage mechanism during natural gas hydrates production tests in the South China Sea: a review and prospect[J]. *China Geology*, 2022, 5(2): 201-217.
- [14] Sloan E D Jr, Koh C A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*[M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [15] Esmail S, Beltran J G. Methane hydrate propagation on surfaces of varying wettability[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 35: 1535-1543.
- [16] Qin Y, Shang L Y, Lv Z B, et al. Methane hydrate formation in porous

- media: overview and perspectives[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 74: 454-480.
- [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, 69(19): 2221-2227. [[ZHANG Yu, WU Huijie, LI Xiaosen, et al. Experimental study on formation behavior of methane hydrate in porous media[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(19): 2221-2227.]
- [18] Ke W, Svartaas T M, Chen D Y. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 61: 169-196.
- [19] Taylor C J, Miller K T, Koh C A, et al. Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface[J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(23): 6524-6533.
- [20] Chen Y, Gao Y H, Zhang N T, et al. Microfluidics application for monitoring hydrate phase transition in flow throats and evaluation of its saturation measurement[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123081.
- [21] Liang S, Kusalik P G. Explorations of gas hydrate crystal growth by molecular simulations[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 494(4-6): 123-133.
- [22] 王亚东, 赵建忠, 高强, 等. 石英砂介质中甲烷水合物生成过程和相平衡的实验研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2018, 47(6): 44-49. [WANG Yadong, ZHAO Jianzhong, GAO Qiang, et al. Experimental study on the formation and phase equilibria of methane hydrate in quartz sand media[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 2018, 47(6): 44-49.]
- [23] Jin Y, Konno Y, Nagao J. Growth of methane clathrate hydrates in porous media[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(4): 2242-2247.
- [24] Guo G J, Li M, Zhang Y G, et al. Why can water cages adsorb aqueous methane? A potential of mean force calculation on hydrate nucleation mechanisms[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(44): 10427-10437.