

微纳米限域空间内天然气水合物动态相变规律与表征

付 强^{1,2} 周守为^{1,3} 李 中^{1,2} 陈明强^{1,2} 王硕亮⁴ 徐建春⁵

1. 海洋天然气水合物全国重点实验室, 北京 100028;
2. 中海油研究总院有限责任公司, 北京 100028;
3. 中国海洋石油集团有限公司, 北京 100010;
4. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083;
5. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580

摘 要:作为中国海域天然气水合物勘探开发的重要阵地之一,琼东南海底水合物沉积层属于泥质粉砂低渗储层,具有骨架弱胶结、微纳米孔喉发育及储集空间多样等地质特征,厘清微纳米限域空间内天然气水合物动态相变规律并形成定量表征技术对沉积层水合物资源量评价及开发动态预测具有重要意义。基于琼东南水合物沉积层微观孔隙结构特征,应用最小孔径为 15 nm 的多尺寸微纳流控芯片技术,提出了恒压控温的微纳米限域空间内天然气水合物动态相变微观测试新方法,揭示了纳米尺寸孔喉对水合物动态生成、分解及相变规律的影响。通过对影响水合物相变规律的水活度进行分析,评价了综合考虑微纳米限域空间内毛细效应、表面吸附及可溶性盐影响的水合物相平衡定量表征新模型,为中国南海天然气水合物安全高效开发提供了一种有效的模拟方法及理论支撑,对后续开发方案定制有重要的参考意义。

关键词:微纳米孔喉;微流控实验;水合物相变动力学特征;相平衡曲线;表征模型

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2024.06.003

Dynamic phase transition characteristics and representation of natural gas hydrates in micro /nano confinements

FU Qiang^{1,2}, ZHOU Shouwei^{1,3}, LI Zhong^{1,2}, CHEN Mingqiang^{1,2}, WANG Shuoliang⁴, XU Jianchun⁵

1. State Key Laboratory of Offshore Natural Gas Hydrate, Beijing, 100028, China;
2. CNOOC Research Institute Co. Ltd., Beijing, 100028, China;
3. China National Offshore Oil Corporation, Beijing, 100010, China;
4. College of Energy, China University of Geosciences(Beijing), Beijing, 100083, China;
5. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(East China), Qingdao, Shandong, 266580, China

Abstract: As one of the key regions for natural gas hydrate exploration and development in marine sediments in China, low permeable hydrate-bearing sediments in the Qiongdongnan area are classified as

收稿日期:2024-11-03

基金项目:国家自然科学基金面上项目“复杂孔喉条件下天然气水合物动态相变规律及跨尺度表征方法研究”(52474076);国家重点研发计划“复杂结构井多气合采产能预测方法研究”(2021YFC2800903)

作者简介:付 强(1984-),男,高级工程师,博士,主要从事海洋能源开发基础与前瞻科学战略研究。E-mail:fuqiang8@cnooc.com.cn

clayey-silty deposits which possess complex geological properties such as weak skeletal cementation, abundant micro/nano-scale pore throats, and diverse hydrate occurrence spaces. Therefore, figuring out the dynamic phase transition characteristics of natural gas hydrates in micro/nano confined pore throats and developing quantitative representation technologies are of significance for evaluating hydrate resources and predicting the dynamic production behavior during development. In this work, multi-scale micro/nano fluidic chips were first designed and etched with a minimum pore size of 15 nm based on the microscopic pore structures of hydrate-bearing sediments in Qiongdongnan area. Afterwards, a novel microfluidics-based method for investigating the dynamic phase transition of natural gas hydrates in micro/nano confinements from a microscopic perspective was proposed. The influence of nano-scale pore throats on the dynamic formation, decomposition, and phase transition of natural gas hydrates was revealed. Through characterizing the influence of water activity on hydrate phase transition, a novel representation model for hydrate phase equilibrium considering the capillary effects, surface adsorption, and the effect of soluble salts was evaluated. This work provides an effective simulation method and theoretical support for the safe and efficient development of natural gas hydrates in the South China Sea, serving as an important reference for the determination of subsequent development strategies.

Keywords: Micro/nano pore-throats; Microfluidic experiment; Hydrate phase transition kinetics; Phase equilibrium curve; Representation model

0 前言

天然气水合物是由甲烷等客体分子与水在低温高压条件下形成的固态笼型化合物^[1]。目前,自然界已探明的天然气水合物资源量中有机碳含量是煤、石油及常规天然气中有机碳的 2 倍^[2],巨大的资源量使天然气水合物成为未来极具潜力的重要接替能源之一^[3-4]。天然气水合物主要分布在海底浅层和陆地冻土地带^[5-6],其中海域天然气水合物资源量占 90% 以上。中国南海天然气水合物资源量巨大,推进天然气水合物安全高效开发对保障我国天然气绿色能源可持续发展及早日实现“双碳”目标具有重要意义。

与常规油气藏相比,天然气水合物属于固态成藏。水合物开发过程涉及复杂的相态变化^[7-8],相变引发的水合物微观赋存形态及空间展布特征动态演化^[9-11]使沉积层流体渗流环境及关键渗流参数呈现出剧烈的时空演变规律^[12-14],显著影响水合物开发动态。目前,关于水合物生成、分解及相变规律的研究主要集中于有机盐和抑制剂的体相水中^[15-17]。基于实验获取的大量实验数据,学者建立了相应的热力学模型^[18-19],最典型的模型之一是 van der Waals-Platteeuw 模型^[20-21],该模型指出随着热力学抑制剂的加入,水的活性降低,体相水中水合物相平衡条件显著抑制。关于多孔介质中水合物相变规律的研究大多基于人工合成的多孔材料^[22-24],研究结果表明受孔隙的几何约束,地层水活性下降,多孔材料的水合物相平衡边界向比体相水中水合物生成的相平衡边界更高的压力或更低的温度区域偏移。基

于实验发现,一些改进的水合物相平衡模型逐步被提出并应用于多孔介质中水合物相平衡条件的预测^[25-26]。但受限于微观多孔介质中水合物的生成和分解实验手段,目前的研究仅从宏观角度对水合物相平衡条件进行描述,无法准确反映微纳限域空间内水合物的生成及分解形态学特征,进而影响了开采过程水合物分解前缘测算和产能预测的准确性^[27-28]。与人工合成的多孔介质材料不同,自然界沉积物含有硅酸盐、黏土(蒙脱土、高岭土、伊利石等)和有机物等各种矿物成分^[29],表现出异常复杂的物理化学性质,随着沉积层孔喉半径逐渐减小到纳米级,毛细效应以及由于复杂矿物成分导致的水分子在矿物表面或黏土层间吸附作用急剧增加,水的活度大幅降低,显著影响天然气水合物的生成、分解及相变规律^[30-31]。目前关于微纳限域空间内天然气水合物相平衡的微观可视化测试方法较少,对细粒未成岩沉积层中天然气水合物生成、分解及相变规律的认识尚不明晰,现有热力学模型在估算含有多种机理的微纳限域空间内水合物相平衡时存在显著的局限性和不足。而作为南海天然气水合物勘探开发的主要阵地之一,琼东南水合物沉积层属于泥质粉砂低渗型储层,具有骨架弱胶结及非成岩等特点,微纳米级孔喉发育,矿物类型多样,黏土含量高^[32],微纳限域空间对水合物动态相变规律的影响及相平衡条件预测已无法忽略。为此,亟需探究一种既可反映天然气水合物沉积层微纳米孔喉特征又可获取水合物相平衡条件的微观测试方法,揭示微纳限域空间对水合物生成、分解及相变规律的影响,并建立准确的水合物相平衡预测模型,为中国南海天然气水合物开发动

态预测提供理论支撑。

首先,基于对琼东南海域储层孔喉特征的认识,设计并刻蚀了不同尺寸的微纳流控芯片,在此基础上自主搭建了天然气水合物相变微流控实验装置,提出了基于恒压控温的微纳米限域空间内天然气水合物生成、分解及相变规律微观可视化方法,厘清了不同尺寸孔喉下天然气水合物生成及分解形态学特征并获取了水合物相平衡曲线,进一步评价了微纳米孔喉中综合考虑毛细效应、表面吸附和可溶性盐影响的天然气水合物相平衡定量表征新模型,为中国南海天然气水合物开发宏观数值模拟及产能预测提供了借鉴。

1 微纳米限域空间内水合物相变规律

1.1 实验装置及流程

1.1.1 实验装置

自主搭建的微流控实验装置示意图见图 1。该装置能够满足微尺度可视化实验,测试精度高,可操作性强,

可用于孔喉尺度水合物成核、生长、分解及相变测试。芯片固定在芯片放置台上,平台支持 4 个孔道进、出口。芯片控制台上方罩着围压仓,围压仓里面充满乙二醇水溶液,用于施加围压。围压仓外面包裹了一层“控温套层”,“控温套层”内部为冷却液盘管,用于提供实验温度。制冷剂循环液进、出口接“控温套层”,夹层阀门接围压仓,其它进出口全部由芯片放置台接芯片。阀门 1 用来控制向实验系统补充原料气;高压微流泵 1 可以恒定速度推动气体缓冲罐实现对夹持器最内层的持续增压;关闭阀门 5 可阻断高压微流泵 1 对气体缓冲罐的控制;阀门 6 可实现气体缓冲罐内泵液的排空;高压微流泵 2 可实现工作液的定量注入;阀门 3 可阻断高压微流泵 2 对夹持器的影响;阀门 2、3 可实现实验气体及液体进入芯片;阀门 4 可实现芯片内气-液的排放;夹层阀门可实现夹持器夹层的压力控制和围压液排放;制冷机通过调节循环盘管内液体的温度可实现对夹持器的控温。

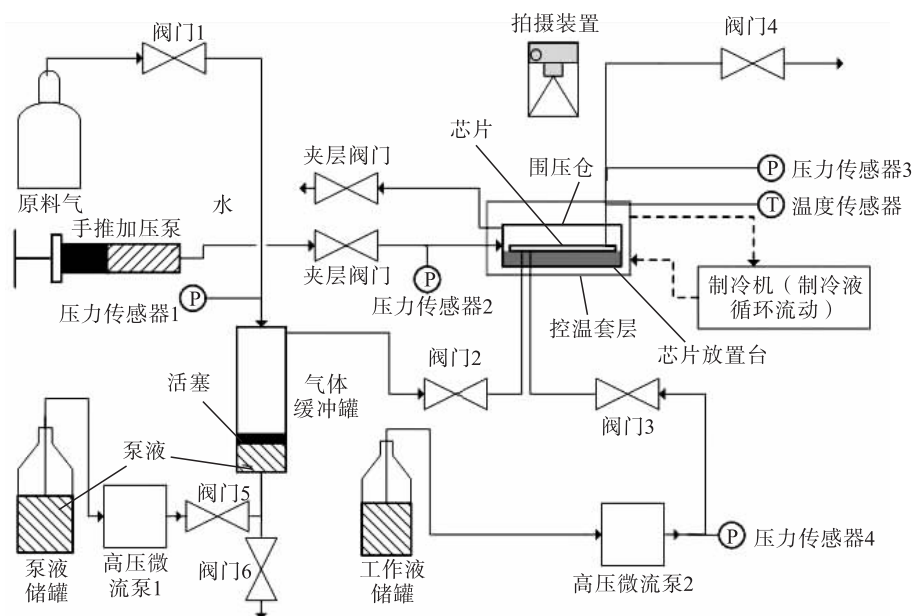


图 1 微流控实验装置示意图

Fig. 1 Scheme of microfluidic experimental apparatus

1.1.2 实验流程

对于微纳米限域空间内的水合物生成、分解及相平衡实验,因通过调节压力会引起微孔道内流体的快速流动以及水合物的显著位移,从而对实验及拍摄过程产生干扰。为此,本实验采取“恒定压力、调节温度”的方式开展微纳米限域空间内甲烷水合物动态生成、分解及相变规律测试。整个实验流程具体如下。

1)清洗反应器:用去离子水清洗芯片和芯片放置台并用氮气吹干装置。

2)连接装置:按实验装置图连接设备,连接过程中气瓶为关闭状态。

3)调节缓冲罐并排出其中杂质气体:排出缓冲罐内泵液,具体操作为打开阀门 5、6,利用气压完全排出缓冲罐内泵液;排出高压微流泵 1 至缓冲罐管路内气体,具体操作为打开高压微流泵 1,直至阀门 6 有稳定速度液体流出,从而排出管道内气体;调节缓冲罐至合适气体体积,具体操作为关闭阀门 6,调节缓冲罐内气体体积至 200 ~ 350 mL 后关闭高压微流泵 1;置换缓冲罐内气体,

具体操作为从阀门出口拆下阀门2,并保持阀门的关闭状态,调节阀门1,当压力传感器1的压力在 0.7 ± 0.2 MPa范围时,关闭阀门1,打开阀门2向外排气,当压力传感器1的压力在 0.3 ± 0.1 MPa范围时,关闭阀门2;抽干缓冲罐内气体,再充满实验气体,具体操作为阀门1、2维持关闭,阀门2和真空泵连接,打开真空泵和阀门2,当压力传感器1/压力稳定后,真空泵抽不动了,关闭阀门2和真空泵,打开阀门1,使压力升至 0.7 ± 0.2 MPa范围,关闭阀门1,打开阀门2向外排气,当压力传感器1的压力在 0.3 ± 0.1 MPa范围时,关闭阀门2;通过阀门2,重新将缓冲罐接入反应系统。

4) 围压仓排气:打开夹层阀门,通过手推加压泵将质量分数为3.5%的盐水送入装置夹层,直到夹层阀门有稳定水流流出,关闭夹层阀门,利用手推泵加压至压力传感器2示数为 $0.8 \sim 1.0$ MPa。

5) 进液管和进气管排气:给气体缓冲罐充气,具体操作为关闭阀门1~4,打开阀门1使压力传感器示数至 0.7 ± 0.2 MPa范围。利用实验气体冲洗缓冲罐至芯片、芯片至气体出口阀的全部管路,具体操作为打开阀门2、4,当压力传感器1的压力在 0.4 ± 0.1 MPa范围时,关闭阀门4,关闭阀门2;利用工作液冲洗高压微流泵2至芯片管路,具体操作为打开阀门3和高压微流泵2,直至工作液进入芯片,关闭阀门3和高压微流泵2。利用缓冲罐内气体吹走芯片内残余液体,具体操作为打开阀门2、4,进行吹扫,当压力传感器1的压力在 0.2 ± 0.1 MPa范围时,关闭阀门4、2。

6) 打开微流泵,将甲烷和盐水交替注入芯片;通过高压微流泵增压,直至压力传感器显示压力稳定在实验压力;全程恒压,采用“快速降温 1°C ,并停留60 min”的跳跃式降温方式,直至出现水合物,拍摄水合物生成过程。

7) 全程恒压,当有水合物生成时采用“升温 0.1°C ,然后恒温10 min”的跳跃式升温方式,直至水合物出现分解迹象,立刻停止升温,维持恒温,拍摄水合物分解过程,取水合物出现分解时温度与低一级温度的平均值作为水合物临界生成温度。

1.2 孔喉半径对水合物相变规律影响

基于对琼东南海域天然气水合物沉积层孔喉结构的认识分别刻蚀深度为300、50、10 μm 的玻璃基芯片及深度为30 nm的硅基芯片(对应孔喉半径分别为150、25、5 μm 和15 nm),探究微纳限域空间内天然气水合物动态生成、分解及相变规律。

1.2.1 孔喉半径对水合物生成及分解规律的影响

孔喉半径分别为150、25、5 μm 及15 nm条件下,甲烷水合物生成、分解及相变实验分别在不同固定压力下

通过梯度降温及升温实现。固定压力为20 MPa条件下实验过程中的温度演变规律分别见图2-a)~d)。从图2可知,在采用“快速降温 1°C ,并停留60 min”的方式阶梯式降温,待水合物生成后再采用“升温 0.1°C ,并停留10 min”的跳跃式升温方式按照1.1节流程进行实验时,4组孔喉半径测得的水合物临界生成温度分别为17.27、17.32、17.23和15.34 $^\circ\text{C}$ 。微米级孔喉水合物临界生成温度差异不大,而纳米级孔喉水合物临界生成温度降幅较为明显。4组孔喉半径中水合物的临界生成温度明显高于水合物生成的真实温度。这主要是因为水合物生成属于复相化学反应,具有较高的能垒。结晶过程的能垒主要来源于水分子间吸引力形成的界面能,气体分子需克服这一界面能才能进入水分子笼中并形成晶核。在没有预先提供晶核(外加诱导)的条件下,第一个晶核具有极小的半径(通常在纳米级),会产生显著的毛细现象,即极大的附加压力,该附加压力能够抵消外界提供水合物生成所需的压力^[33]。根据拉普拉斯-杨方程,附加压力仅与第一个微小晶体的半径有关。水合物结晶过程异常复杂,通过模拟计算水合物成核临界半径为 $0.95 \sim 1.45$ nm^[34]。这与甲烷分子半径(0.38 nm)和水分子半径(0.28 nm)非常接近,因而该过程主要由微观的能量涨落决定,导致每次实验能垒不同,水合物生成过程的诱导时间表现为随机性。需要说明的是并非一定要将温度降低至实验中水合物生成的真实温度水合物才能生成,只要温度明显低于水合物生成的临界温度,水合物也可生成,只是较高温度下水合物生成所需的诱导时间可能更长。考虑到该实验的旨在揭示水合物生成及分解过程中的形态学特征,寻找水合物生成的临界温度,故采用持续降温直至水合物生成的方式来缩短实验前期需等待的时间,提高实验效率。值得注意的是水合物分解过程并没有新的聚集态产生,因此水合物分解不像生成过程具有明显的能垒,只要温度高于水合物临界生成温度,水合物即分解。

孔喉半径为150 μm 芯片中水合物生成及分解过程形态学特征见图3。从图3-a)可知,孔道内气-液交界区域没有呈现明显的单一界面,而是表现为气液混相区,水合物优先在甲烷为连续相的混相区生成,液体以液滴形式存在。随着水合物持续生成,混相区液体不断消耗,但液体并未全部转化为水合物,这主要是因为液相为质量分数为3.5%的氯化钠溶液,氯化钠不参与水合物的生成,液相盐浓度会随水合物增加而逐渐增大,当液相盐浓度达到一定值后,水合物停止生长;从图3-b)可以看出,水合物分解产生的水会重新转化为液滴,分解的气体进入主体气相中。

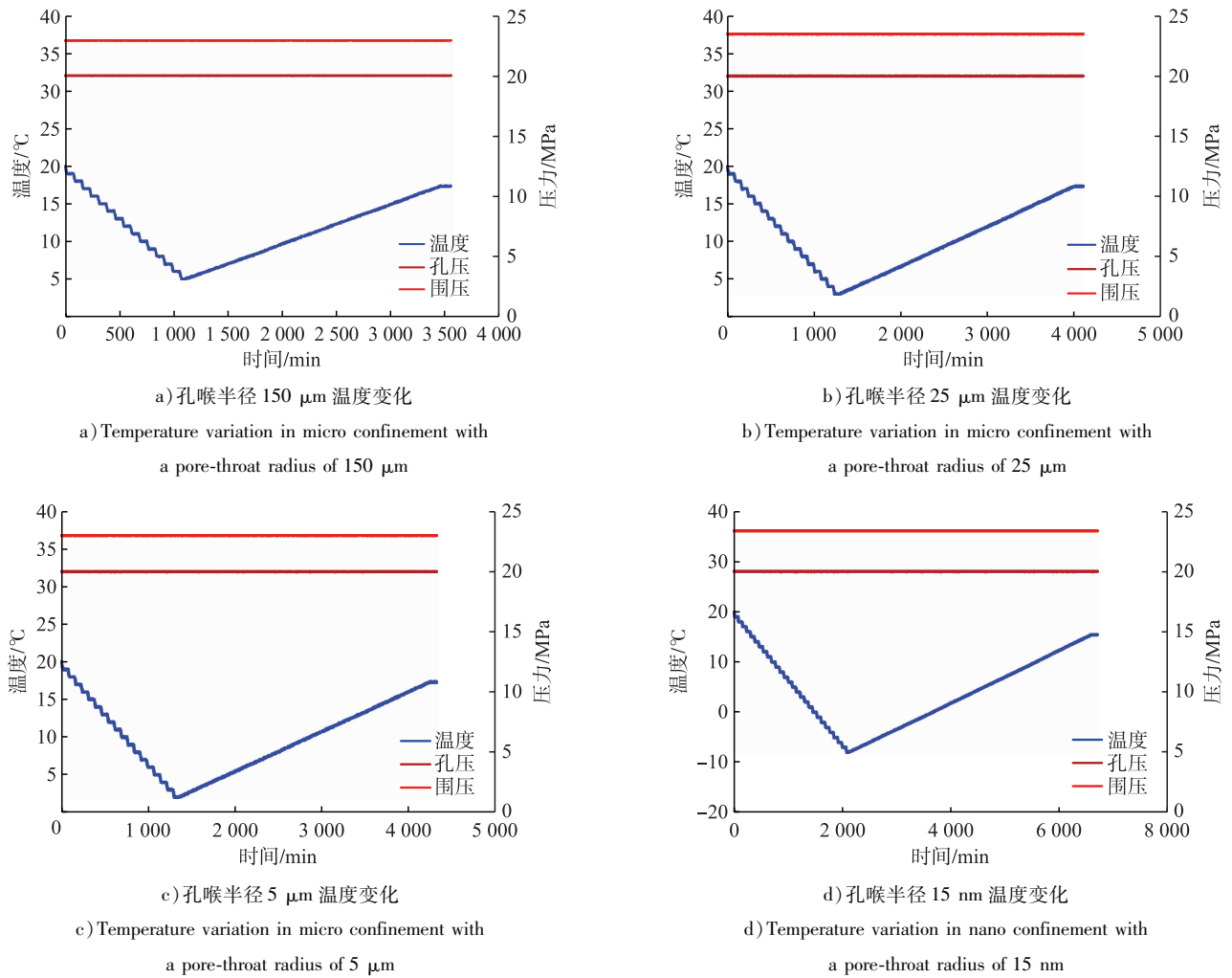


图 2 不同孔喉半径下微流控实验过程温度演化规律图

Fig. 2 Temperature variation during microfluidic experiments with different pore-throat radii

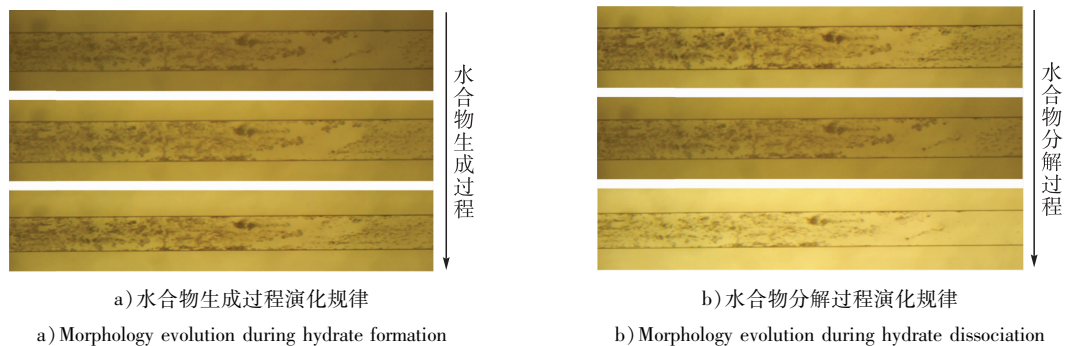


图 3 孔喉半径为 150 μm 孔道内甲烷水合物生成及分解过程动态演化规律图

Fig. 3 Methane hydrate morphology evolution during hydrate formation and dissociation in mirco confinement with a pore-throat radius of 150 μm

孔喉半径为 25 μm 芯片中水合物生成及分解过程形态学特征见图 4。从图 4-a) 可知, 25 μm 孔道内流体仍表现为气-液混相区, 气体以气泡形式存在, 部分气泡附着在壁面上。随着水合物生成, 液相内部气体减少, 但壁面气体没有显著减少, 说明生成水合物的气体主要来自液相内部区域; 从图 4-b) 可知, 水合物分解仅释放少量气体, 这主要是因为微孔道内传热特性较好,

在生成阶段水合物生成速度快, 远侧气相通过相界面传递到液体内部的速度低于水合物生成速率, 导致水合物储气量较少, 分解过程产生较少的气体。

孔喉半径为 5 μm 芯片内水合物生成及分解过程形态学特征见图 5。从图 5-a) 可知, 5 μm 孔道中液体主要以液柱形式存在, 水合物在相界面的生成比流体内部更加明显, 当盐浓度随水合物生成增加到一定值后, 水合

物停止生长,此时无论热力学推动力多大,液相无法全部转化为水合物;从图 5-b)可知,水合物分解过程并没有在水合物位置处形成气泡群,而是在右侧形成更大的气区,从而推动右侧液柱聚集,这表明分解后的气体能够以较快速度传质到相界面。

孔喉半径为 15 nm 芯片中水合物生成及分解过程形态学特征见图 6。从图 6-a)可知,15 nm 孔道内气-液相

以柱状形式存在,水合物生成需要更大的过冷度及更长的诱导时间,水合物生成过程持续时间极短且没有明显的界面移动,水合物生成过程表现为液体整体固化为水合物相(亮度变暗),因液相为氯化钠溶液且又处于纳米级限域空间内,无论热力学推动力多大,液相都无法全部转化为水合物;从图 6-b)可知,水合物分解时部分转化为液相,表现为暗色褶皱区域逐渐变得明亮清晰。

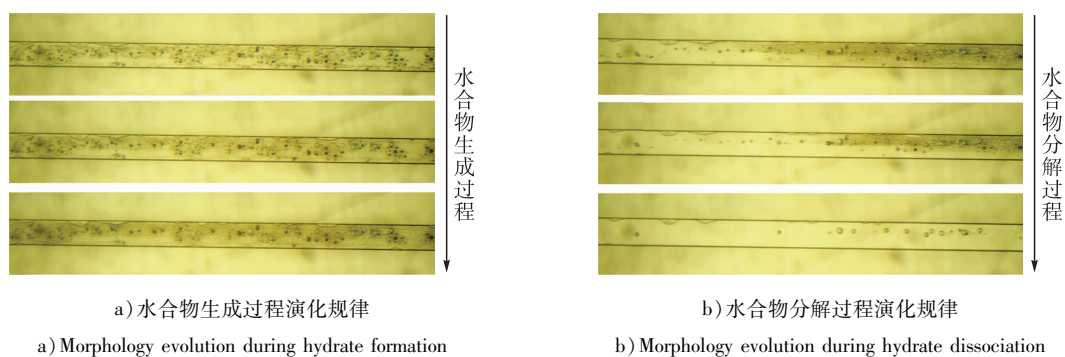


图 4 孔喉半径为 25 μm 孔道内甲烷水合物生成及分解过程动态演化规律图

Fig. 4 Methane hydrate morphology evolution during hydrate formation and dissociation in micro confinement with a pore-throat radius of 25 μm

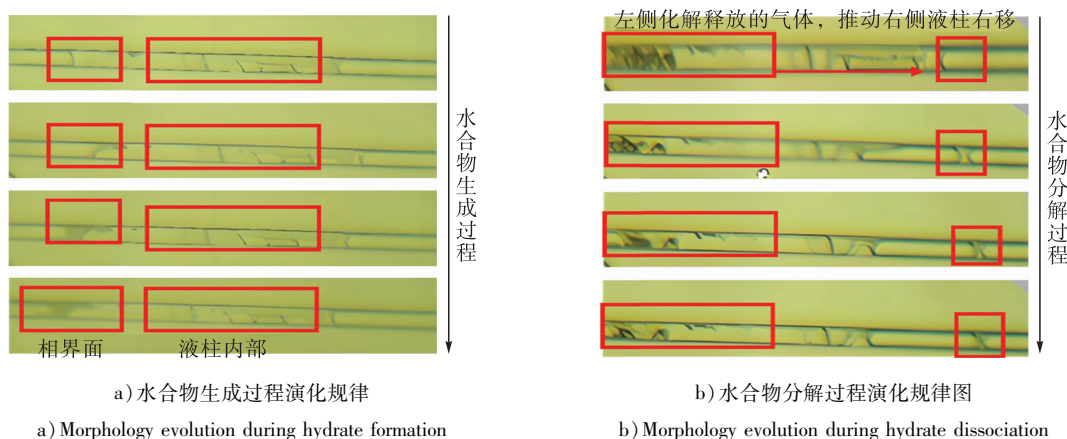


图 5 孔喉半径为 5 μm 孔道内甲烷水合物生成及分解过程动态演化规律图

Fig. 5 Methane hydrate morphology evolution during hydrate formation and dissociation in micro confinement with a pore-throat radius of 5 μm

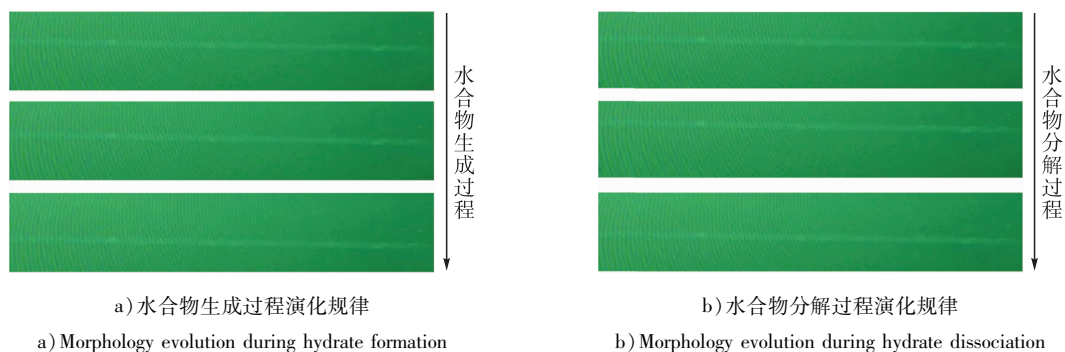


图 6 孔喉半径为 15 nm 孔道内甲烷水合物生成及分解过程动态演化规律图

Fig. 6 Methane hydrate morphology evolution during hydrate formation and dissociation in micro confinement with a pore-throat radius of 15 nm

1.2.2 孔喉半径对水合物临界生成条件的影响

在不同的固定压力下对含有气-液的孔喉半径分别为 150、25、5 μm 及 15 nm 的微纳流控芯片开展降温及升温实验,获得不同压力下水合物生成临界温度,进而得到不同孔喉半径下甲烷水合物相平衡曲线,结果见图 7。

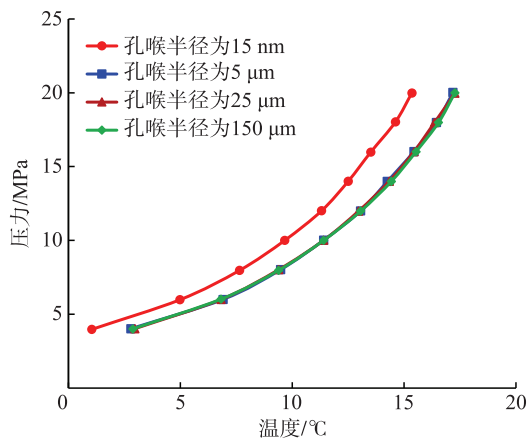


图 7 不同孔隙半径芯片中甲烷水合物相平衡曲线图

Fig. 7 Methane hydrate equilibrium curves with different pore-throat radii

从图 7 可知,相同压力下,甲烷水合物的临界生成温度随着孔喉半径的减小而降低,压力越高,水合物生成

的临界温度降低幅度越大。这表明微纳米限域空间增加了水合物生成的难度,但在微米级范围内,水合物临界生成温度差别不明显,当孔喉半径减小至纳米级时,水合物临界生成温度降幅显著。这是因为孔喉半径主要通过改变毛管力进而影响水合物相平衡条件,而毛管力与孔径大小成反比例关系,导致孔喉半径对水合物生成热力学的影响并不是线性的,在微米级范围影响不明显,而对纳米级孔喉有较大影响。

2 水合物相平衡模型评价及验证

2.1 相平衡模型评价

水合物相平衡条件在很大程度上依赖于水的活度,水的活度降低,水合物生成的相平衡条件更加苛刻。微纳米限域空间内由于地层水受到气-液界面张力以及水分子与矿物表面物理化学作用所产生的吸附力等剧烈影响,水的活度在相同热力学条件下与体相水存在较大不同,且水分子与溶解离子间的强电静作用也导致水势更为负值,降低水的活度,使水合物的稳定性条件转移到更高的压力或更低的温度。为此,将微纳米限域空间内水合物相平衡抑制的原因归结为三种不同的机制:毛细效应、表面吸附和可溶性盐^[35],具体见图 8。

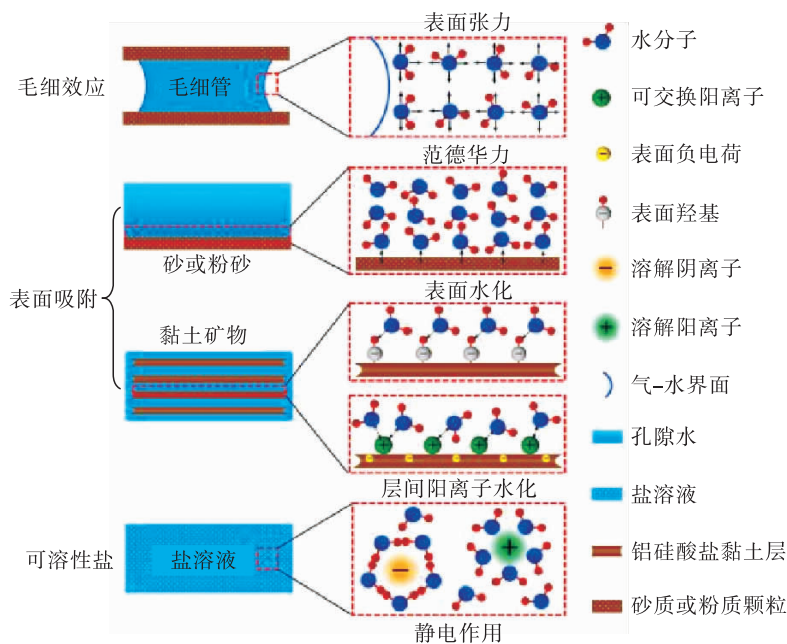


图 8 微纳米限域空间内天然气水合物相平衡的三种抑制机制图^[35]

Fig. 8 Three inhibition mechanisms of natural gas hydrate phase equilibrium in micro/nano confinements^[35]

考虑毛细效应和表面吸附引起的水合物相平衡抑制时,水合物分解温度下降可表达为水势函数的广义方程。

$$\frac{\Delta T}{T_{\text{bulk}}} = -\frac{n_h V_w}{\Delta H_h} (\Psi_c + \Psi_a) \quad (1)$$

式中: ΔT 为水合物分解下降温度,即在给定压力下,纯水与沉积物中水合物相平衡温度间的差值; K ; T_{bulk} 为体相水中水合物的相平衡温度; K ; V_w 为水的摩尔体积, m^3/mol ; n_h 为水合物水合数; ΔH_h 为水合物分解的焓变,

J/mol ; Ψ_c 为由毛细作用引起的水势变化, 等于负的毛细压力, Pa; Ψ_a 为由表面吸附引起的水势变化, Pa。值得注意的是, 相同条件下水势的值总比自由水水势更负。

van Genuchten 模型被用于表达水势与水分含量间的关系, 如下所示。

$$\frac{w - w_r}{w_s - w_r} = \left[\frac{1}{1 + (a\Psi_w)^n} \right]^m \quad (2)$$

式中: w 为水分含量 (即水与干燥沉积物的质量百分比); w_r 为沉积物中饱和水分含量; w_s 为沉积物中矿物表面吸附的水含量; m 、 n 和 a 为拟合参数, $m = 1 - 1/n$ 。

综上, 由毛细效应和表面吸附联合抑制引起的水合物分解温度下降可以表示为下式。

$$\frac{\Delta T}{T_{\text{bulk}}} = \frac{n_h V_w}{\Delta H_h} a^{-1} \left[\left(\frac{w - w_r}{w_s - w_r} \right)^{-\frac{1}{m}} - 1 \right]^{1-m} \quad (3)$$

可溶性盐溶液中水合物分解温度抑制与离子浓度成正比。在天然沉积物中, 由于矿物表面紧密吸附少量水分形成残余水, 导致原溶液盐浓度增加, 特别在具有较大比表面积和水吸附能力的富黏土沉积物中, 这种额外抑制作用更加显著。为此, 引入残余水含量 w_r 来估算盐浓度变化, 从而体现表面吸附对相平衡的额外抑制, 最终得可溶盐引起的水合物分解温度抑制表达式。

$$\frac{\Delta T}{T_{\text{bulk}}} = \frac{n_h V_w}{\Delta H_h} RT \sum_{i=1}^N C_i \frac{w}{w - w_r} \quad (4)$$

通常, 上述提到的三种水合物相平衡抑制行为在沉积物中是共同存在的, 通过考虑它们的综合抑制作用, 得到了一个统一的模型, 用于预测沉积物中水合物分解温度的下降^[35]。

$$\frac{\Delta T}{T_{\text{bulk}}} = \frac{n_h V_w}{\Delta H_h} a^{-1} \left[\left(\frac{w - w_r}{w_s - w_r} \right)^{-\frac{1}{m}} - 1 \right]^{1-m} + \frac{n_h V_w}{\Delta H_h} RT \sum_{i=1}^N C_i \frac{w}{w - w_r} \quad (5)$$

式中: 右侧第一项表示由毛细效应和表面吸附引起的水合物相平衡抑制; 第二项表示由可溶盐引起的水合物相平衡抑制。

2.2 相平衡模型验证

与现有模型相比, 所分析的模型简单方便, 一旦通过曲线拟合确定了公式中未知参数, 就可通过水分含量和盐浓度直接预测水合物的相平衡条件。图9为微纳米孔喉内不同矿物类型下的水合物分解下降温度对比, 从图9可知, 上述分析的模型预测值与实验结果吻合更好, 验证了模型的准确性和广泛适用性。为微纳米限域空间内天然气水合物相平衡条件提供了准确预测模型。

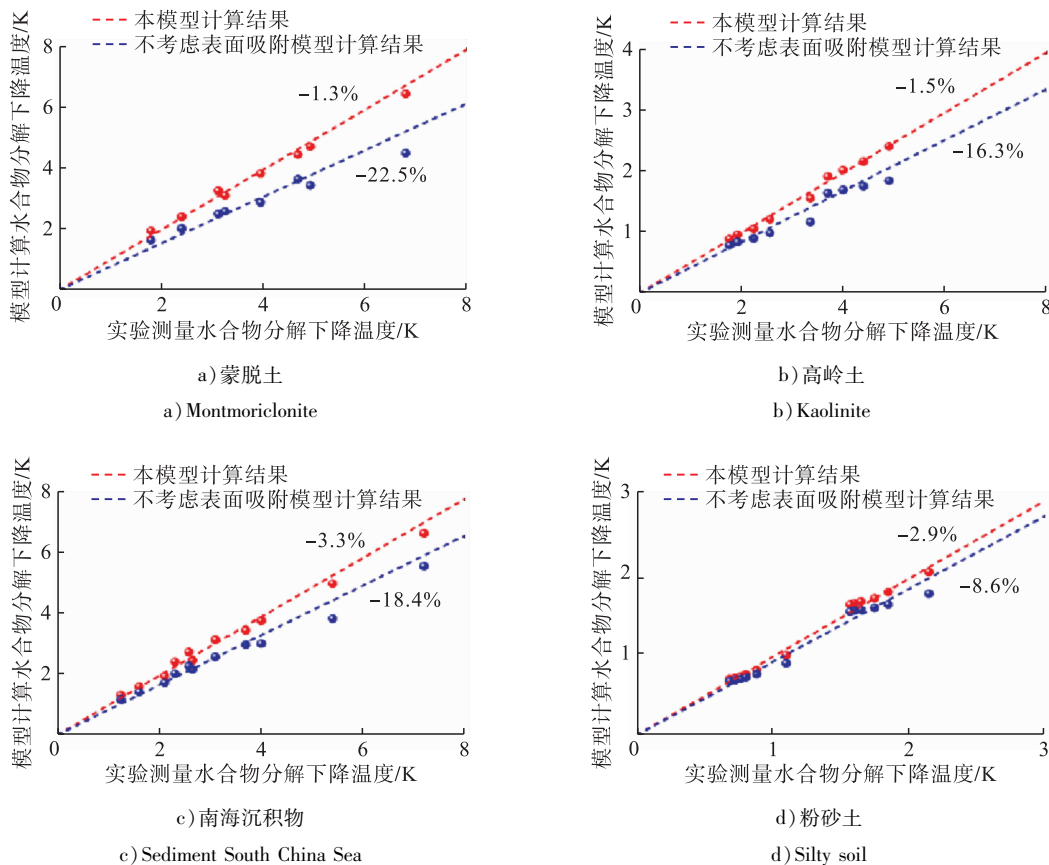


图9 不同沉积物模型计算与实验测量水合物分解下降温度对比图^[35]

Fig. 9 Comparison of predicted and experimental data in different sediments with different models^[35]

3 结论

1) 微纳米限域空间内水合物生成过程中, 半径为 15 nm 和 5 μm 孔喉中水合物生成特点类似, 水合物在相界面的生成较内部更为明显; 25 μm 孔喉内没有明显的单一气液相界面, 生成水合物的气体主要来自内部; 150 μm 孔喉内水合物优先在以气相为主体的混相区生成;

2) 微纳米限域空间内水合物分解过程中, 15 nm 孔喉中水合物分解后孔道变明亮清晰, 5 μm 孔喉中水合物分解的气体能以较快速度传质到相界面; 25 μm 孔喉中水合物分解仅释放少量气体; 150 μm 孔喉中的分解水变成液滴而分解气进入主体气相;

3) 相同压力下, 水合物临界生成温度随孔喉半径减小而降低。孔喉半径对水合物相平衡的影响呈现出非线性特征, 微米级孔喉对水合物相平衡条件影响较小, 而纳米级孔喉对水合物相平衡条件影响急剧增加, 水合物生成难度显著增大;

4) 分析了一个综合考虑微纳米限域空间内毛细效应、表面吸附效应及可溶性盐影响的水合物相平衡定量表征新模型, 模型预测效果与微纳米限域空间内不同矿物类型下的水合物相平衡实验结果吻合更好, 说明了模型的准确性和广泛适用性。

参考文献:

- [1] 郁桂刚, 欧文佳, 吴翔, 等. 天然气水合物分解动力学研究进展[J]. 地质科技通报, 2023, 42(3): 175-188.
YU Guigang, OU Wenjia, WU Xiang, et al. Research advances on the dissociation dynamics of natural gas hydrates [J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2023, 42(3): 175-188.
- [2] KVENVOLDEN K A. Natural gas hydrate occurrence and issues [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2006, 715(1): 232-246.
- [3] 罗艳托, 朱建华, 陈光进. 替代石油的能源—天然气水合物[J]. 天然气工业, 2005, 25(8): 28-30.
LUO Yantuo, ZHU Jianhua, CHEN Guangjin. Alternative energy to oil-natural gas hydrates [J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(8): 28-30.
- [4] 张旭辉, 鲁晓兵, 刘乐乐. 天然气水合物开采方法研究进展[J]. 地球物理学进展, 2014, 29(2): 858-869.
ZHANG Xuhui, LU Xiaobing, LIU Lele. Advances in natural gas hydrate recovery methods [J]. Progress in Geophysics, 2014, 29(2): 858-869.
- [5] COLLETT T, BAHK J J, BAKER R, et al. Methane hydrates in nature-current knowledge and challenges [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, 60(2): 319-329.
- [6] MAKOGON Y F. Natural gas hydrates-A promising source of energy [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2010, 2(1): 49-59.
- [7] BEHSERESHT J, BRYANT S L. Physical mechanisms for multiphase flow associated with hydrate formation [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2017, 122(5): 3585-3623.
- [8] SHOLIAH M A O, SEAN W Y. Numerical Simulation on the Dissociation, Formation, and Recovery of Gas Hydrates on Microscale Approach [J]. Molecules, 2021, 26(16): 5021.
- [9] CHEN Xiongyu, ESPINOZA D N. Ostwald ripening changes the pore habit and spatial variability of clathrate hydrate [J]. Fuel, 2018, 214: 614-622.
- [10] WANG Qilin, CHEN Xiongyu, ZHANG Lunxiang, et al. An analytical model for the permeability in hydrate-bearing sediments considering the dynamic evolution of hydrate saturation and pore morphology [J]. Geophysical Research Letters, 2021, 48(8): 1-10.
- [11] LEI Liang, SEOL Y, CHOI J H, et al. Pore habit of methane hydrate and its evolution in sediment matrix-Laboratory visualization with phase-contrast micro-CT [J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 104: 451-467.
- [12] CHEN Xiongyu, ESPINOZA D N, TISATO N, et al. Gas permeability, pore habit, and salinity evolution during methane hydrate dissociation in sandy sediments [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(16): 9080-9090.
- [13] WU Zhaoran, LI Yanghui, SUN Xiang, et al. Experimental study on the effect of methane hydrate decomposition on gas phase permeability of clayey sediments [J]. Applied Energy, 2018, 230: 1304-1310.
- [14] MAHABADI N, DAI S, SEOL Y, et al. The water retention curve and relative permeability for gas production from hydrate-bearing sediments: Pore-network model simulation [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2016, 17(8): 3099-3110.
- [15] SAHITH J, KHAN M S, PEDAPATI S R, et al. Experimental investigation on the phase behaviour for gas hydrates in CO₂ rich gas mixtures & multiphase system [J]. Energy Reports, 2022, 8: 14793-14804.
- [16] MOHAMMADI A H, RICHON D. Gas hydrate phase equilibrium in the presence of ethylene glycol or methanol aqueous solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(18): 8865-8869.
- [17] MOHAMMADI A H, RICHON D. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of salt (NaCl, KCl, or

- CaCl_2) + ethylene glycol or salt (NaCl , KCl , or CaCl_2) + methanol aqueous solution: Experimental determination of dissociation condition [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2009, 41 (12): 1374-1377.
- [18] MOHAMMADI A H, TOHIDI B. A novel predictive technique for estimating the hydrate inhibition effects of single and mixed thermodynamic inhibitors [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2005, 83 (6): 951-961.
- [19] ØSTERGAARD K, MASOUDI R, TOHIDI B, et al. A general correlation for predicting the suppression of hydrate dissociation temperature in the presence of thermodynamic inhibitors [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2005, 48: 70-80.
- [20] MEDEIROS F D A, SECTOVICH I S V, TAVARES F W, et al. Sixty years of the van der waals and platteeuw model for clathrate hydrates-A critical review from its statistical thermodynamic basis to its extensions and applications [J]. Chemical Reviews, 2020, 120 (24): 13349-13381.
- [21] WAALS J H V D, PLATTEEUW J C. Clathrate solutions [J]. Advances in Chemical Physics, 1958, 2: 1-57.
- [22] ANDERSON R, LLAMEDO M, TOHIDI B, et al. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107 (15): 3507-3514.
- [23] 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 (4): 820-826.
- [24] 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 (24): 9164-9170.
- [25] LLAMEDO M, ANDERSON R, TOHIDI B. Thermodynamic prediction of clathrate hydrate dissociation conditions in mesoporous media [J]. American Mineralogist, 2004, 89 (8-9): 1264-1270.
- [26] SEO Y, LEE S, CHA I, et al. Phase equilibria and thermodynamic modeling of ethane and propane hydrates in porous silica gels [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113 (16): 5487-5492.
- [27] ZHANG Yu, LI Xiaosen, WANG Yi, et al. Decomposition conditions of methane hydrate in marine sediments from South China Sea [J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 413: 110-115.
- [28] 秦绪文, 陆程, 王平康, 等. 中国南海天然气水合物开采储层水合物相变与渗流机理: 综述与展望 [J]. 中国地质, 2022, 49, (3), 749-769.
- QIN Xuwen, LU Cheng, WANG Pingkang, et al. Hydrate phase transition and seepage mechanism during natural gas hydrate production tests in the South China Sea: A review and prospect [J]. Geology in China, 2022, 49 (3): 749-769.
- [29] KUANG Yangmin, YANG Lei, LI Qingping, et al. Physical characteristic analysis of unconsolidated sediments containing gas hydrate recovered from the Shenhu Area of the South China sea [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 181: 106173.
- [30] UCHIDA T, TAKEYA S, CHUVILIN E M, et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2004, 109 (B5): 1-12.
- [31] REN Junjie, LIU Xiaohui, NIU Mengya, et al. Effect of sodium montmorillonite clay on the kinetics of CH_4 hydrate-implication for energy recovery [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437: 135368.
- [32] 樊奇, 朱振宇, 庞维新, 等. 琼东南盆地水合物富集区储层特征及勘探启示 [J]. 地球科学, 2024, 49, (4), 1421-1430.
- FAN Qi, ZHU Zhenyu, PANG Weixin, et al. Reservoir characteristics and exploration implications of gas hydrate enrichment area, Qiongdongnan Basin [J]. Earth Science, 2024, 49 (4): 1421-1430.
- [33] 刘光照, 朱亚男. 晶体成核理论 [J]. 人工晶体学报, 1981, 10(2): 1-33.
- LIU Guangzhao, ZHU Yanan. Crystal nucleation theory [J]. Journal of Synthetic Crystals, 1981, 10 (2): 1-33.
- [34] 陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.
- CHEN Guangjin, SUN Changyu, MA Qinglan. Gas hydrate: Science and Engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020.
- [35] LIU Zheng, WANG Zhiyuan, CHEN Litao, et al. Experimental and modeling investigations of hydrate phase equilibria in natural clayey-silty sediments [J]. Chemical Engineering Journal, 2022(449): 137557.