

文章编号: 1000-7598 (2011) 08-2287-09

含天然气水合物沉积物相平衡问题研究综述

魏厚振, 颜荣涛, 韦昌富, 吴二林, 陈 盼, 田慧会

(中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 武汉 430071)

摘 要: 天然气水合物是一种战略性替代能源。同时, 开发天然气水合物将是全球气候环境问题和地质灾害的诱发因素之一。含天然气水合物沉积物 (简称 HBS) 的相平衡问题对天然气水合物资源勘探、评估与开发利用以及环境影响均具有重要的基础作用。自然界中赋存于沉积物之中的天然气水合物的生成与分解与纯水体系中水合物的生成与分解具有很大区别。通过总结国内外研究资料, 以天然气水合物开发利用中的岩土工程问题研究需要为出发点, 详细介绍了 HBS 的沉积物物性、孔隙水盐度和气体组分对沉积物中水合物相平衡关系影响以及 HBS 相平衡研究中有关制样方法技术、各组分含量测试以及相平衡关系理论模型研究方面的国内外研究现状。研究成果表明, HBS 的沉积物物性、孔隙水盐度和气体组分均对天然气水合物相平衡关系具有显著影响, 试验研究中应用了很多先进方法技术, 但仍然存在定量精度较低或实施成本较高等问题; 基于微观尺度建立的有关 HBS 的相平衡宏观模型能较好地模拟与预测 HBS 的相平衡关系, 但其表达式复杂、参数较多和不易获得制约了其在天然气水合物开采中的有关岩土力学与工程理论研究和工程实践中应用。

关 键 词: 含天然气水合物沉积物; 相平衡关系; 沉积物物性; 孔隙水盐度; 气体组分

中图分类号: TE 133

文献标识码: A

Summary of researches for phase-equilibrium of natural gas hydrates in bearing sediments

WEI Hou-zhen, YAN Rong-tao, WEI Chang-fu, WU Er-lin, CHEN Pan, TIAN Hui-hui

(State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: Natural gas hydrate is one of the most important potential energy sources, at the same time which is the triggering factor of global climate change and geologic hazards. The phase equilibrium of hydrates bearing sediments (HBS) is a basic issue for resources evaluation, exploitation and effect on environments. There is larger difference on association and dissociation of gas hydrate in pure water and sediments. By summarizing the research information both indoor and outdoor and based on the investigation needs of geotechnical engineering in the exploration and utilization of natural gas hydrates, the state of art on the effect of HBS formation mode, character of sediments, salinity of pore water and components of gases on the phase equilibrium of HBS, some techniques and methods for making samples, determination of composition content and the theoretical model is presented. Results show that formation mode, property of sediments, salinity of pore water and component of gases effect on phase equilibrium remarkably. There is poor precision in quantitative analysis or expensive costs in the numerous advanced methods and equipments used in experiments and tests about HBS. The micro-theoretic models of phase equilibrium of HBS could model the phase equilibrium very well; however, complexity in expression and acquire hardly is the limitation of its application about geotechnical engineering problem in the exploitation of hydrate.

Key words: natural gas hydrates in bearing sediments; phase equilibrium; property of sediments; salinity of pore water; component of gases

1 引 言

天然气水合物是由一些较小分子量的气体分子, 如甲烷 CH_4 , 在低温和高压条件下与水分子结合形成的内含笼形孔隙的冰状晶体。天然气水

合物主要分布在海洋和大陆多年冻土中, 是一种具有巨大商业开发价值的新型战略性替代能源^[1]。我国于 2007 年 5 月和 2009 年 9 月分别在南海海洋和青海祁连山冻土区成功钻取到天然气水合物样品, 标志着我国已成为世界少数几个成功获取

收稿日期: 2010-03-01

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (No. KZCX2-YW-JS108); 中科院“百人计划”择优支持项目, 岩土力学与工程国家重点实验室前沿领域探索性项目 (No. SKLQ014)。

第一作者简介: 魏厚振, 男, 1980 年生, 博士, 助理研究员, 主要从事天然气水合物开发中的岩土力学与工程问题研究工作。E-mail: weihouzhen@163.com

水合物样品的国家之一，并引起广泛关注。受环境变化以及人工开采活动的影响，天然气水合物将发生分解，从而诱发崩塌、沉陷和滑坡等地质灾害，使周边工程和环境遭受灾难性破坏；同时释放的甲烷等气体也给气候带来严重的温室效应。因此，无论从寻找战略性替代能源的角度出发，还是对地质灾害防治和人类生存环境方面的考虑，天然气水合物的研究均具有重要意义。

自然界中天然气水合物赋存于沉积物孔隙之中，因此，将天然气水合物与其赋存介质作为完整系统予以考虑，称之为“含天然气水合物沉积物 (Hydrate-bearing sediments, 简称 HBS)”。相平衡关系是表示多相系统在平衡状态下不同相态的温度、压力、组成等状态变量之间的关系。HBS 的相平衡关系不仅是研究天然气水合物潜在分布区域和计算储量大小的重要依据^[2]，还在研究海底 HBS 变形与稳定性分析中起到关键作用^[3]。自然界原位 HBS 中的水合物形成过程比在海水或纯水条件下更为复杂，条件更为苛刻，其相平衡关系主要受孔隙水化学条件、沉积物矿物成分、孔隙大小和分布等因素影响。

2 赋存环境对相平衡影响特征

2.1 沉积物特性对相平衡关系影响

岩土介质的组分构成、孔隙大小与分布等特性对水合物的稳定性和形成过程具有重要影响。Riesterberg 和 West 等^[4]通过试验研究了含水合物沉积物矿物的表面条件对水合物形成和分解的影响特征，结果表明，沉积物的表面状况对水合物的相平衡关系影响不大，但对水合物形成的难易程度有较大影响，即会较大影响水合物形成时的过压条件。

甲烷、丙烷等形成的天然气水合物在孔隙介质中的平衡压力均高于块状水合物，且孔径越小平衡压力越大。Handa 和 Stupin^[5]报道了在平均孔径为 7 nm 的硅胶颗粒中的甲烷、丙烷水合物分解情况。通过试验得出，受孔隙中毛细效应影响，甲烷、丙烷水合物在多孔介质中的平衡压力均比块状水合物高（见图 1、2）。同时在水-块状纯净水合物体系中的水合物-冰-液态水-气体四相点上，相平衡曲线斜率变化与在多孔介质的斜率变化相比较，主要原因是连续的孔隙分布导致水合物会在较大的温度范围内分解。

Uchida 等^[6]研究了孔径为 10、30、50 nm 的多孔玻璃中天然气水合物的稳定性。在同等温度下多孔介质中的天然气水合物的稳定压力比块状水合物

的更高（见图 3）。并且孔径的影响在不同的温度、压力区间有较大变化。

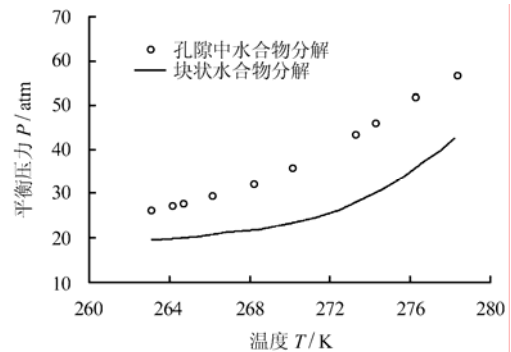


图1 甲烷水合物相平衡条件

Fig.1 Phase equilibrium condition of CH₄ hydrate

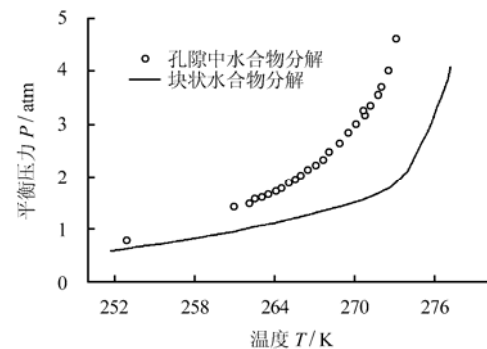


图2 丙烷水合物相平衡条件

Fig.2 Phase equilibrium condition of C₃H₈ hydrate

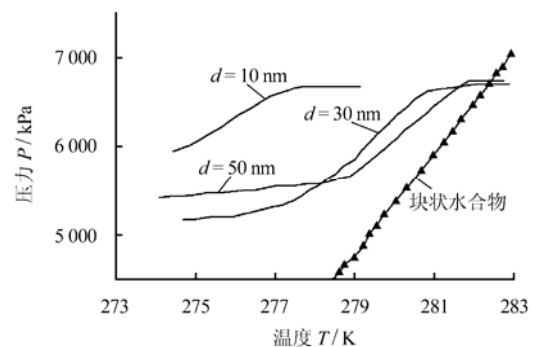


图3 多孔玻璃中天然气水合物的 P-T 曲线^[6]

Fig.3 P-T curves of natural gas hydrate in porous glass^[6]

Anderson 等^[7]研究了在连续的孔隙分布中的水合物特性，并采用 Gibbs-Thomson 方程来描述水合物在多孔介质中的生成。结论指出，随着孔径增大，多孔介质中形成温度相对于块状温度的差值变得越小，从而导致分解曲线斜率的变化。较小孔径需要较大平衡压力，从温度升高开始，最先分解的是最小孔径中的水合物，且由于孔隙大小呈对称分布，平均孔径所占的空间最多，所以分解曲线的斜率先增大后降低，直至全部的水合物分解完毕。其中，

起始点与最小孔径对应，拐点与平均孔径对应，终点与最大孔径对应。如图 4 所示，图中左上角的柱状图代表了孔隙大小分布，曲线 1 为块体纯水合物的稳定条件，虚线代表不同大小孔隙中水合物的稳定条件；曲线 2 为分解过程测定的实际多孔介质中水合物的稳定条件。从图中可以看出，水合物的稳定条件跨越了不同大小的孔隙，其中， d_{\min} 为孔隙直径最小值， d_{mean} 为孔隙直径平均值， d_{\max} 为孔隙直径最大值。

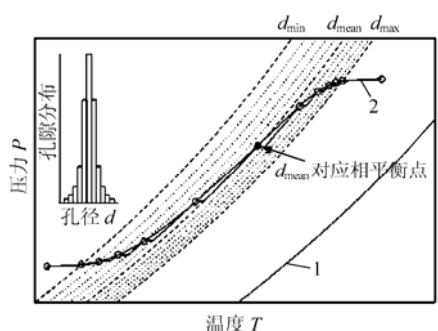


图 4 连续孔径分布中水合物稳定条件^[7]

Fig.4 Stability conditions of hydrate in continuous pore diameter distribution^[7]

Smith 等^[8]同样也研究了具有较宽孔隙分布范围多孔介质中的甲烷水合物的平衡条件。研究中在多孔介质中水合物的形成需要增加一个自由度，所以常规的 $P-T$ 曲线被 $P-T-d$ 曲面所代替（见图 5），四相点被四相线代替，从而更好地解释了前人试验结果和预测结果间的误差，对于了解松散沉积物中天然气水合物的稳定性有着重要的指导意义。

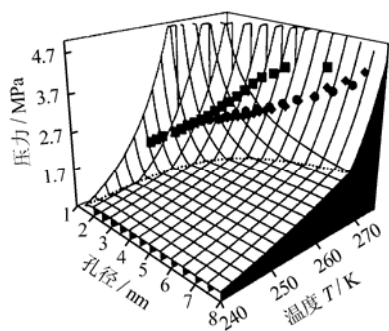


图 5 甲烷水合物的平衡压力、孔径和温度的关系^[8]

Fig.5 Relations of equilibrium pressure, pore diameter and temperature of CH_4 hydrate in porous medium^[8]

2.2 孔隙水盐度对相平衡关系影响

在海底环境中的沉积物孔隙水是具有有一定浓度的电解质溶液，电解质成分对天然气水合物的形成具有明显的抑制作用^[9]。即在相同压力下，在电

解质溶液形成气体水合物需要更低的温度，同理，在相同温度下，则需要更高的压力。宋永臣和杨明军等^[10]利用正交试验设计方法研究了不同离子组成和浓度条件下多孔介质中水合物形成与分解特性。与纯水体系相比，添加离子后相同压力条件下甲烷水合物的平衡温度降低，并且随着离子浓度的增加，平衡温度进一步降低。方差分析证明，阳离子中 Mg^{2+} 对水合物平衡影响最显著；极差分析结果表明，阳离子的影响程度从大到小依次为 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 。 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 的阴离子浓度对水合物相平衡点均影响显著。水合物诱导时间变化无明显规律，受离子种类、浓度影响不显著。

2.3 气体组分对相平衡关系影响

据已钻取到的天然气水合物样品中，天然气中主要是甲烷，但还有少量其他气体，如乙烷、丙烷和二氧化碳等。除了甲烷外，其他气体所占的比例对相变曲线有一定影响，进而将影响水合物形成条件及稳定区和存在区的预测。陈祖安和白武明等^[11]通过计算分析指出，含不同气体组分的天然气水合物的稳定区与单组分甲烷水合物的稳定区有较大差别，丙烷对天然气水合物的稳定区影响最大，硫化氢次之，然后是乙烷，二氧化碳影响最小。

3 试验方法

3.1 制样方法

由于获取原状 HBS 岩芯非常困难，所以现实可行的做法是在试验室内模拟 HBS 形成条件与赋存环境制备所需的试验试样。目前室内制备 HBS 试样的方法主要有 4 种：

(1) 将预先制得粉末状固体水合物与土颗粒混合，然后把制成的混合物放入低温环境中进行试验。这种制样方法已用于制作三轴试样进行 HBS 的三轴试验^[12-13]。

(2) 直接在土样孔隙中生成天然气水合物。首先将具有一定含水率或含冰量的土样放入试验装置内，利用真空泵抽真空后注入天然气并施加一定压力，然后降低温度形成 HBS 试样^[14-19]。

(3) 采用气体从沉积物底部喷射进入低温环境中的饱和砂层，在一定的低温和压力范围下快速生成水合物^[20]。

(4) 采用溶气水饱和沉积物试样后降低温度，在试样孔隙中形成水合物。魏厚振和韦昌富等^[21]研制了采用过饱和溶气水在低温试样中循环制得含气体水合物沉积物试样的方法和装置，能较好地模拟原位扩散模式下天然气水合物的生成，并可节约大

量试验制样时间。

以上所述第 1 种方法离自然原位水合物生成模式相差甚远；第 2 种方法是土样内部的气体在封闭环境中与水或冰结合生成水合物，这种方法生成的试样孔隙中只含有水合物和游离气体；第 3 种试验方法可以较好地模拟渗漏模式下 HBS 形成方式，但无法反映气体扩散形成 HBS 的实际情况；第 4 种方法能在沉积物孔隙内较短时间内形成均匀分布的水合物，且孔隙内只有液态水与固态水合物赋存。

3.2 测试技术与方法

目前在纯净水合物或含水合物沉积物测试研究的装置中应用了许多测量技术和方法，以测试与研究 HBS 或纯净水合物中组分、密度、孔隙率、渗透率和热传导性等物理性质参数，目前国内外测试 HBS 中各组分含量所使用的技术方法可分为两大类：

第一类是通过水-纯净水合物或含水合物沉积物体系的声、光、电、热等物理指标变化来分析与判断水合物相变过程和反演计算体系中水合物的含量，主要包括：

(1) 声波检测技术，即根据实测的声学参数如波速、衰减和频率来反演水合物沉积物的孔隙度、饱和度以及弹性模量等参数。顾秩东^[22]利用超声测量技术，进行了模拟岩芯中水合物形成和分解的超声检测试验，得到了水合物生成过程中超声波声学参数变化的规律。张剑、业渝光和胡高伟等^[23-26]模拟自然环境中天然气水合物赋存的条件，测量多孔介质中不同水合物饱和度情况下的声波速度，并研究两者之间的响应关系。Winters^[27]研究了不同沉积物中水合物对声学参数的影响，得到了水合物孔隙填充物的存在及胶结性可增加沉积物强度等结论。

(2) 光学技术，即根据水合物对光的透过率的变化来判断水合物的生成和分解。目前多数采用在反应釜上开可视窗口来进行光学观测或目测。Nesterov 等^[28]利用光扫描技术，利用不同的入射光波长测量系统的浑浊度，研制了可以测量在水合物形成过程中水合物颗粒大小和浓度的装置和试验方法，利用这套装置能探测出水合物体积含量，还可以研究水合物形成动力学和测试水合物的相平衡关系。陈文建和迟泽英等^[29]通过探测水合物状态变化过程中光透射比的变化，来测定水合物的相态变化，进而研制了一种用于海洋天然气水合物状态变化模拟试验中天然气水合物相变测试的光透射比光纤传感器。此类方法可较好地探测纯净块状水合物相变过程，但不适合于多孔介质中水合物的生成与分解

过程的探测。

(3) 电学检测技术，主要是指电导率和电容法。其中电导率法主要针对 CO₂ 水合物等易溶于水并可电离的气体由于液体水电导率变化反映水合物生成与分解相变，对于甲烷气体则要利用含有离子的水溶液进行试验，根据测量的水消耗引起的电阻减少量来判断水合物生成。周锡堂等^[30]通过试验研究发现了甲烷水合物生成核分解过程中的电导性变化。业渝光、陈强和孟庆国^[31]研究了 CO₂ 气体与去离子水在多孔介质中天然气水合物的生成与分解过程。天然气水合物生成过程中多孔介质的阻抗变化与反应体系的温度-压力变化相互对应，能够体现天然气水合物生成与分解各阶段的特点。此外，还利用 Archie 公式，使用天然气水合物的阻抗值计算多孔介质中水合物的饱和度，得到了多孔介质中天然气水合物饱和度随反应时间的增长曲线。赵仕俊^[32]利用二维平板模型进行形成核分解试验，并通过电容值来判断水合物生成。但这两种方法均有局限，且电容法在此领域的应用尚待完善。

以上技术方法相对较为简单、廉价易于实现，在有关天然气水合物研究中被广泛采用，但由于含天然气水合物沉积物系多相多组分组成的孔隙介质，其声、光、电物理参数指标是多组分共同作用结果，因此，虽可较为准确地定性反映体系中水合物生成与分解，但不能准确定量测试出体系中各组分相对含量，而不能满足进一步深入分析研究的需要。

第二类是通过测试体系中某一组分的含量，然后根据各组分之间的换算关系计算体系中水合物、水以及游离态气体的相对含量。目前采用的主要是测试体系中水或水合物的含量，具体包括：

(1) 时域反射技术 (TDR)，根据介电常数和含水率的关系计算水合物形成和分解过程中 HBS 试样中含水率的变化。根据介电常数和含水率的关系计算水合物形成和分解过程中的含水率。Wright 等^[33]首次将 TDR 技术应用于水合物的测量方面，得出水合物在生成和分解时，其沉积物介电常数随含水率变化的关系式，借助此公式可计算出沉积物样品的含水率。刘昌龄和业渝光等^[34]发明了一套结合超声和 TDR 技术的水合物地球物理模拟试验装置，在高压反应釜内设置两个 TDR 探头，并在土样上下两端分别放置超声发射和接受装置，同时探测岩芯中水合物的含水率和声学特性参数，了解和判断水合物的生成和分解程度以及对水合物中含水率进行了测定。

(2) CT 技术，利用不同水合物含量的沉积物对 X 射线的吸收与透过率不同而形成的图像，计算与观测水合物体积以及剪切过程中微观结构变化。Timothy 等^[35]在一个大的透明的 X 射线压力容器合成和分解甲烷水合物，观察在试验过程中局部密度的改变，通过 CT 试验发现，在水合物形成和分解过程中存在大量的水分迁移，从而影响系统的热传导和相对渗透率，并且在试验样本和容器壁间会形成水合物外壳。国内吴青柏等^[36-37]通过 CT 扫描的定量信息，较清楚地判断出冻结砂土中甲烷水合物的形成，并进一步利用 CT 研究粗砂中水合物形成与分解过程的水分迁移过程。

(3) 核磁共振技术 (NMR)，Gao 和 Walter^[38]、Baldwin^[39]利用核磁共振技术检测水合物的生成和分解从而建立一种试验测试方法以确定水合物的生成和分解程度，并定量测定了天然气水合物形成过程以及二氧化碳水合物与甲烷水合物之间转化过程。

以上 3 种技术均有一定的局限性，TDR 相对较为廉价，但精度不高；CT 与 NMR 测试精度较高，并能反映水合物在孔隙中的分布，但造价较高，这些都限制了其在含天然气水合物沉积物研制中的应用，国内外仅有少数几家研究机构采用此类方法进行过为数不多的研究。

4 HBS 相平衡关系理论模型

相变问题的核心是确定相平衡条件。Van der Waals 和 Plateeuw^[40]最早利用统计热力学方法建立了块状水合物相平衡关系的理论模型，目前的理论模型大多是在此基础上修正而来。

Handa 和 Stupin^[5]通过试验证实了沉积物小孔隙中水合物的平衡条件比块状水合物的平衡条件苛刻，即形成水合物需要更低的温度或是更高的压力条件，但未能从理论解释这一现象。Clennell 等^[41]和 Henry 等^[42]指出，小孔隙对水合物相平衡条件的影响是由于毛细效应作用的结果，认为小孔隙降低了其中参与反应的水的活度，并通过假定小孔隙为球形孔隙，对 Van der Waals 和 Plateeuw 模型进行修正，建立了能考虑单一孔径毛细效应影响的多孔介质中水合物的相平衡理论模型。

$$(\mu_{\beta} - \mu_L) = (\mu_{\beta} - \mu_L)_{\text{bulk}} + V_L \frac{2 \cos \theta \gamma_{\text{hw}}}{r} \quad (1)$$

式中： μ_{β} 为水合物晶格的化学势； μ_L 为水的化学势； V_L 为水的摩尔体积； θ 为水-水合物界面湿润角； γ_{hw} 为水-水合物界面张力； r 为多孔介质孔

隙半径；下标 bulk 表示纯水合物。

Wilder 等^[43]在考虑孔隙尺寸分布和小孔径中水-水合物交界面的曲率对相平衡关系影响的基础上修正了 Henry 等的模型，同样对小孔隙空间进行了球形假设，并且考虑了孔隙中水的冰点受小孔隙毛细效应的影响而降低，见式 (2)、(3)。根据修正后的模型迭代计算出的温度和压力所得数据与试验数据符合较好，但精度同样受到水合物沉积物中孔隙大小分布广泛这一问题的影响。

$$T_m^{\text{pore}} = T_m^{\text{bulk}} \left[1 - \frac{2\sigma_{\text{iw}}}{\rho_w \Delta H_{\text{iw}} r_b} \right] \quad (2)$$

式中： T_m^{pore} 为孔隙水的冰点； T_m^{bulk} 为大体积水的冰点； σ_{iw} 为水-冰界面张力； ρ_w 为水合物密度； ΔH_{iw} 为冰的融化焓变； r_b 为孔隙半径。

$$\frac{\Delta \mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta H_w}{RT^2} dT + \int_0^{p_1} \frac{\Delta V_w}{RT_f} dP - \ln(\gamma_w X_w) + \sum_j \eta_j \ln(1 - Y_j) + \frac{2 \cos \theta \sigma_{\text{hw}}}{rRT_f} = 0 \quad (3)$$

式中： $\Delta \mu_w^0$ 为温度为 T_0 ($T_0 = 273.15 \text{ K}$)、压力为一个大气压时，水合物空晶格与液态水之间的化学势之差； R 为摩尔气体常数； T_f 为水合物相变温度； H_w 为空水合物晶格与水之间的热焓之差； ΔV_w 为空水合物晶格与水之间的摩尔体积之差； p_1 为水合物相变的压力； γ_w 为活度因子； X_w 为溶剂的摩尔百分比； η_j 为 j 类孔隙的数目； Y_j 为 j 类孔隙被气体占据的概率； σ_{hw} 为水-水合物界面张力。

Clarke 等^[44]在 Vanderder Wasls 和 Platteeuw 的模型中加入多孔介质的表面性质参数，如表面能、平均孔径、湿润角等用来描述水合物中水相的化学势，利用相平衡系统中同一种物质在不同相中的化学势是相等的原理，建立了一种预测多孔介质中水合物相平衡关系的方法，并将预测曲线与 Handa 和 Stupin^[5]的试验结果进行比较后发现误差较小。

$$\frac{\Delta \mu_w^0}{RT_0} + \int_{p_0}^{p_1} \frac{\Delta V_w^{MT-L_0}}{RT_f} dP - \int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta h_w^{MT-L_0}}{RT^2} dT - \sum_m v_m \ln \left(1 + \sum_j C_{mj} \varphi_j y_j p_g \right) = \frac{-2\sigma v_1}{rRT_f} \cos \theta \quad (4)$$

式中： p_0 为参考压力，一般取一个大气压； $\Delta v_w^{MT-L_0}$ 为空水合物晶格与水之间的摩尔体积之差； $\Delta h_w^{MT-L_0}$ 为空水合物晶格与水之间的热焓之差； v_m 为 j 类孔隙的数目； C_{mj} 为 m 类孔隙中气体的 langmuir 气体吸附常数； φ_j 为 j 类气体逸度系数； y_j 为 j 类气体所占气体百分数； p_g 为气体压力； σ 为水-气界面

张力； v_1 为水的摩尔体积常数。

Anderson、Llamedo 等^[7]区分了小孔隙水合物合成和分解的毛细效应的影响，认为沉积物孔隙可简化为柱状模型。再考虑毛细效应对相平衡的影响时，引入了水合物和水的界面形状系数 F ，即

$$\frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta H_w}{RT^2} dT + \int_0^{P_f} \frac{\Delta V_w}{RT_f} dP - \ln(\gamma_w X_w) + \sum_j \eta_j \ln(1 - Y_j) + \frac{F \cos(\theta) \sigma_{hw}}{rRT_f} = 0 \quad (5)$$

当预测水合物形成时， $F = 2$ ；当预测水合物分解时， $F = 1$ 。这一模型比较成功的解释和预测了水合物形成和分解相平衡条件之间的差别。

类似的还有 Zhang 等^[45]，Ostergaard 等^[46]，Seo 等^[47]，Klauda 和 Sandler^[48]以及 Llamedo 等^[49]的研究。

现有的相平衡理论模型能够较为准确地描述多孔介质孔隙中天然气水合物的相平衡条件。但这些理论模型都是建立在孔隙介质的微观参数的基础之上，所需参数较多、测试较为费时费力，不易获得，无法满足天然气水合物开发利用中的有关岩土力学与工程问题的分析计算的要求。

5 结 语

(1) 关于 HBS 中水合物相平衡关系研究与块状纯天然气水合物相平衡关系研究相比起步较晚，但取得成果较为丰富，主要集中在室内人工多孔介质中水合物形成与分解的模拟与测试、基于微观尺度的相平衡关系理论模型的建立与模拟计算等方面。

(2) 目前天然气水合物开采利用方面的有关相平衡问题研究还显得不足，主要表现为试验模拟与研究中未充分考虑原位应力环境，试验方法技术所模拟的水合物形成与分解过程是否与现场原位形成模式相一致，水合物相变过程中测试技术与方法也需进一步完善，目前建立相平衡理论模型表达式较为复杂，参数较多且不易实测得到。

(3) 针对目前岩土力学与工程领域中有关含天然气水合物沉积物的相平衡问题的研究，笔者建议应着重开展针对天然气水合物开发利用中的岩土力学与工程问题，在天然气水合物原位形成模式的基础上，研究含天然气水合物室内重构技术，改进试验方法与手段，在系统试验的基础上，建立参数较为简单适用的相平衡理论模型，满足岩土工程分析计算的需要。

参 考 文 献

- [1] 金庆焕, 张光学, 杨木壮, 等. 天然气水合物资源概论[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] 王淑红, 宋海斌, 颜文, 等. 外界条件变化对天然气水合物相平衡曲线及稳定带厚度的影响[J]. 地球物理学进展, 2005, 20(3): 761—768.
WANG Shu-hong, SONG Hai-bin, YAN Wen, et al. The change of external conditions effects on the phase equilibrium curve of gas hydrate and the thickness of hydrate stability zone[J]. **Progress in Geophysics**, 2005, 20(3): 761—768.
- [3] SULTAN N, COCHONAT P, FOUCHER J P, et al. Effect of gas hydrates melting on seafloor slope instability[J]. **Marine Geology**, 2004, 213(1—4): 379—401.
- [4] RIESTENBERG D, WEST O, LEE S, et al. Sediment surface effects on methane hydrate formation and dissociation[J]. **Marine Geology**, 2003, 198(1—2): 181—190.
- [5] HANDA Y P, STUPIN D. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-ANG-radius silica gel pores[J]. **The Journal of Physical Chemistry**, 1992, 96(21): 8599—8603.
- [6] UCHIDA T, EBINUMA T, ISHIZAKI T. Dissociation condition measurements of methane hydrate in confined small pores of porous glass[J]. **The Journal of Physical Chemistry B**, 1999, 103(18): 3659—3662.
- [7] ANDERSON R, LIAMEDO M, TOHIDI B, et al. Characteristics of clathrate hydrate equilibria in mesopores and interpretation of experimental data[J]. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2003, 107(15): 3500—3506.
- [8] SMITH D H, WILDER J W, SESHADRI J. Methane hydrate equilibria in silica gels with broad pore-size distributions[J]. **AIChE Journal**, 2002, 48(2): 393—4001.
- [9] DICKENS G R, QUINBY-HUNT M S. Methane hydrate stability in pore water: A simple theoretical approach for geophysical applications[J]. **Journal of Geophysical Research**, 1997, 102(B1): 773—783.
- [10] 宋永臣, 杨明军, 刘渝, 等. 离子对甲烷水合物相平衡的影响[J]. 化工学报, 2009, 60(6): 1362—1366.
SONG Yong-chen, YANG Ming-jun, LIU Yu, et al. Influence of ions on phase equilibrium of methane

- hydrate[J]. **Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China**, 2009, 60(6): 1362—1366.
- [11] 陈祖安, 白武明, 徐文跃. 多组分天然气水合物在海底沉积层中稳定区及存在区的预测[J]. **地球物理学报**, 2005, 48(4): 870—875.
CHEN Zu-an, BAI Wu-ming, XU Wen-yue. Predication of stability zones and occurrence zones gas hydrate of multiple-composition natural in seafloor sediments[J]. **Chinese Journal of Geophysics**, 2005, 48(4): 870—875.
- [12] HYODO M, NAKATA Y, YOSHIMOTO N, et al. Basic research on the mechanical behavior of methane hydrate-sediment mixture[J]. **Soils and Foundations**, 2005, 45(1): 75—85.
- [13] HYODO M, NAKATA Y, YOSHIMOTO N, et al. Shear behaviour of methane hydrate-bearing sand[C]// *Proceedings of Seventeenth (2007) International Offshore and Polar Engineering Conference*. Lisbon, Portugal: International Society of Offshore & Polar Engineers, 2007, 1326—1333.
- [14] SESHADRI K, WILDER J W, SMITH D H. Measurement of equilibrium pressures and temperatures for propane hydrate in silica gels with different pore-size distributions[J]. **Journal of Physical Chemistry B**, 2001, 105(13): 2627—2631.
- [15] SMITH D H, WILDER J W, SESHADRI K. Thermodynamics of carbon dioxide hydrate formation in media with broad pore-size distributions[J]. **Environmental Science and Technology**, 2002, 36(23): 5192—5198.
- [16] UCHIDA T, EBINUMA T, TAKEYA S, et al. Effects of pore size on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide, and propane hydrates in porous media[J]. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2002, 106(4): 820—826.
- [17] UCHIDA T, TAKEYA S, CHUVILIN R, et al. Decomposition of methane hydrate in sand, sandstone, clays, and glass beads[J]. **Journal of Geophysical Research**, 2004, 109(B5): B05206.
- [18] 吴青柏, 蒲毅彬, 蒋观利, 等. 冻结粗砂土中甲烷水合物形成 CT 试验研究[J]. **天然气地球科学**, 2006, 17(2): 239—243.
WU Qing-bai, PU Yi-bin, JIANG Guan-li, et al. Experimental research of formation progress of methane hydrate in freezing coarse-grain sand by computerized tomography[J]. **Natural Gas Geoscience**, 2006, 17(2): 239—243.
- [19] 李明川, 樊栓狮. 多孔介质中冰成天然气水合物形成试验研究[J]. **海洋石油**, 2007, 27(1): 11—13, 18.
LI Ming-chuan, FAN Shuan-shi. Experimental research on formation of natural gas hydrates from ice in porous medium[J]. **Offshore Oil**, 2007, 27(1): 11—13, 18.
- [20] 王玉彬, 樊栓狮, 关进安, 等. 海底渗漏系统水合物生成过程试验模拟[J]. **天然气地球科学**, 2007, 18(4): 596—600.
WANG Yu-bin, FAN Shuan-shi, GUAN Jin-an, et al. Experimental simulation of oceanic leakage hydrate formation[J]. **Natural Gas Geoscience**, 2007, 18(4): 596—600.
- [21] 魏厚振, 韦昌富, 颜荣涛, 等. 一种海底天然气水合物制样方法和装置: 中国, ZL 2009 2 0087520.5[P]. 2010-07-21.
- [22] 顾轶东, 林维正, 张剑, 等. 沉积物中天然气水合物超声检测技术[J]. **海洋技术**, 2005, 24(3): 49—52.
GU Yi-dong, LIN Wei-zheng, ZHANG Jian, et al. Ultrasonic detecting technique for nature gas hydrates in sediment[J]. **Ocean Technology**, 2005, 24(3): 49—52.
- [23] 张剑, 业渝光, 刁少波, 等. 超声探测技术在天然气水合物模拟试验中的应用[J]. **现代地质**, 2005, 19(1): 113—118.
ZHANG Jian, YE Yu-guang, DIAO Shao-bo, et al. Application of ultrasonic detecting technology in the experimental study of gas hydrate[J]. **Geoscience**, 2005, 19(1): 113—118.
- [24] 张剑. 多孔介质中水合物饱和度与声波速度关系的试验研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
- [25] 胡高伟, 业渝光, 张剑, 等. 松散沉积物中天然气水合物生成、分解过程与声学特性的试验研究[J]. **现代地质**, 2008, 22(3): 465—474.
HU Gao-wei, YE Yu-guang, ZHANG Jian, et al. Study of gas hydrate formation-dissociation and its acoustic responses in unconsolidated sands[J]. **Geoscience**, 2008, 22(3): 465—474.
- [26] 业渝光, 张剑, 胡高伟, 等. 天然气水合物饱和度与声学参数响应关系的试验研究[J]. **地球物理学报**, 2008, 51(4): 1156—1164.
YE Yu-guang, ZHANG Jian, HU Gao-wei, et al. Experimental research on relationship between gas hydrate saturation and acoustic parameters[J]. **Chinese Journal of Geophysics**, 2008, 51(4): 1156—1164.
- [27] WINTERS W J, WAITE W F, MASON D H, et al.

- Methane gas hydrate effect on sediment acoustic and strength properties[J]. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2007, 56(1-3): 127-135.
- [28] NESTEROV A N, FEKLISTOV V V. A Setup for light scattering studies of gas-hydrate formation kinetics[J]. **Instruments and Experimental Techniques**, 1999, 42(2): 265-269.
- [29] 陈文建, 迟泽英, 李武森. 天然气水合物相变测试用光纤传感器[J]. 光子学报, 2005, 34(12): 1814-1817.
CHEN Wen-jian, CHI Ze-ying, LI Wu-sen. Optical fiber sensor for the measurement of marine natural gas hydrates phase change[J]. **Acta Photonica Sinica**, 2005 34(12): 1814-1817.
- [30] 周锡堂, 樊栓狮, 梁德青, 等. 石英沙中甲烷水合物的降压分解试验研究[J]. 天然气化工, 2007, 32(1): 52-55.
ZHOU Xi-tang, FAN Shuan-shi, LIANG De-qing, et al. Experimental research on the decomposition of methane hydrate by depressurization in quartz sands[J]. **Natural Gas Chemical Industry**, 2007, 32(1): 52-55.
- [31] 陈强, 业渝光, 孟庆国, 等. 多孔介质中 CO₂ 水合物饱和度与阻抗关系模拟试验研究[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(2): 249-253.
CHEN Qiang, YE Yu-guang, MENG Qing-guo, et al. Simulation experiment of the relationship between CO₂ hydrate saturation and resistance in porous media[J]. **Natural Gas Geoscience**, 2009, 20(2): 249-253.
- [32] 赵仕俊, 徐建辉, 陈琳. 多孔介质中天然气水合物二维模拟试验装置[J]. 自动化技术与应用, 2006, 25(9): 65-67, 87.
ZHAO Shi-jun, XU Jian-hui, CHEN Lin. A two-dimensioned experimental apparatus of natural gas hydrate in a porous medium[J]. **Techniques of Automation and Applications**, 2006, 25(9): 65-67, 87.
- [33] WRIGHT J F, NIXON F M, DALLIMORE S R, et al. A method for direct measurement of gas hydrate amounts based on the bulk dielectric properties of laboratory test media[C]//Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama: 2002: 19-23.
- [34] 刘昌岭, 业渝光, 张剑, 等. 天然气水合物相平衡研究的试验技术与方法[J]. 中国海洋大学学报, 34(1): 153-158.
LIU Chang-ling, YE Yu-guang, ZHANG Jian, et al. Experimental technology and methods of phase equilibrium study for gas hydrate[J]. **Journal of Ocean University of China**, 34(1): 153-158.
- [35] TIMOTHY J K, LIVIU T, GEORGE J M, et al. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample[J]. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2007, 56(1-3): 108-126.
- [36] 蒲毅彬, 邢莉莉, 吴青柏, 等. 天然气水合物 CT 试验方法初步研究[J]. CT 理论与应用研究, 2005, 14(2): 54-62.
PU Yi-bin, XING Li-li, WU Qing-bai, et al. The first study of CT experiment way for gas hydrate[J]. **Computerized Tomography Theory and Applications**, 2005, 14(2): 54-62.
- [37] 蒋观利, 吴青柏, 蒲毅彬, 等. 利用 CT 扫描对粗砂土中甲烷水合物形成过程中水分迁移特征的分析[J]. 冰川冻土, 2009, 31(1): 96-100.
JIANG Guan-li, WU Qing-bai, PU Yi-bin, et al. Study of the moisture migration during methane hydrate formation in gritty soil by CT scan[J]. **Journal of Glaciology and Geocryology**, 2009, 31(1): 96-100.
- [38] GAO S Q, WALTER G, HOUSE M, et al. Application of low field NMR T₂ measurements to clathrate hydrates[J]. **Journal of Magnetic Resonance**, 2009, 197(2): 208-212.
- [39] BALDWIN B A, STEVENS J, HOWARD J J, et al. Using magnetic resonance imaging to monitor CH₄ hydrate formation and spontaneous conversion of CH₄ hydrate to CO₂ hydrate in porous media[J]. **Magnetic Resonance Imaging**, 2009, 27(5): 720-726.
- [40] VAN DER WAALS J H, PLATEEUW J C. Clathrate solutions[J]. **Advances in Chemical Physics**, 2007, 2: 1-57.
- [41] CLENNELL M B, HOVLAND M, BOOTH J S, et al. Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties[J]. **Journal of Geophysical Research**, 1999, 104(B10): 22985-23003.
- [42] HENRY P, THOMAS M, CLENNELL M B. Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 2. Thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments[J]. **Journal of Geophysical Research**, 1999, 104(B10): 23005-23022.
- [43] WILDER J W, SESHADRI K, SMITH D H. Modeling hydrate formation in media with broad pore size distributions[J]. **Langmuir**, 2001, 17(21): 6729-6735.

- [4] 卿启湘, 王永和, 李光耀, 等. 软岩填筑高速铁路路堤的室内试验研究[J]. 岩土力学, 2006, 27(7): 1119—1123.
QING Qi-xiang, WANG Yong-he, LI Guang-yao, et al. Indoor experimental study of express railway embankment with weathered soft rock[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2006, 27(7): 1119—1123.
- [5] 周翠英, 邓毅梅, 谭祥绍, 等. 软岩在饱水过程中微观结构变化规律研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2003, 42(4): 98—102.
ZHOU Cui-ying, DENG Yi-mei, TAN Xiang-shao, et al. Research on the variation regularities of microstructures in the testing of interaction between soft rocks and water[J]. **Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni**, 2003, 42(4): 98—102.
- [6] 李燕, 杨林德, 董志良, 等. 各向异性软岩的变形与渗流耦合特性试验研究[J]. 岩土力学, 2009, 30(5): 1231—1236.
LI Yan, YANG Lin-de, DONG Zhi-liang, et al. Experimental research on characteristic of deformation and hydromechanical coupling of anistropic rock[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2009, 30(5): 1231—1236.
- [7] 闫小波, 熊良宵, 杨林德, 等. 饱和前后软岩各向异性力学特征的对比试验[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2009, 37(2): 272—276.
YAN Xiao-bo, XIONG Liang-xiao, YANG Lin-de, et al. Comparative tests on anisotropic mechanics behavior of soft rock in the condition of saturation and dryness[J]. **Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition)**, 2009, 37(2): 272—276.
- [8] 张丹, 李广信, 张其光. 软岩粗粒土增湿变形特性研究[J]. 水力发电学报, 2009, 28(2): 52—55.
ZHANG Dan, LI Guang-xin, ZHANG Qi-guang. Research on moistening test of coarse-grained soil with weak rock[J]. **Journal of Hydroelectric Engineering**, 2009, 28(2): 52—55.
- [9] 舒海明. 高速铁路软岩改良土试验及施工工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- [10] 中交第二公路勘察设计研究院. JTGE41—2005 公路工程岩石试验规程[S]. 北京: 人民交通出版社, 2005.
- [11] 中华人民共和国水利部. GB50218—94 工程岩体分级标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 2006.
- [12] 交通部公路科学研究院. JTGE40—2007 公路土工试验规程[S]. 北京: 人民交通出版社, 2007.
- [13] 中交公路规划设计院. JTGD50—2006 公路沥青路面设计规范[S]. 北京: 人民交通出版社, 2006.
- [14] 交通部公路科学研究院. JTGE60—2008 公路路基路面现场测试规程[S]. 北京: 人民交通出版社, 2008.
- [15] NOBARI E S, DUNCAN J M. Movements in dams due to reservoir filling[C]//Proceedings of Specialty Conference on Performance of Earth-Supported Structures. New York: ASCE, 1993: 797—875.

上接第 2294 页

- [44] CLARK M A, POOLLADI-DARVISH M, BISHNOI P R. A method to predict equilibrium conditions of gas hydrate formation in porous media[J]. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 1999, 38(6): 2485—2490.
- [45] ZHANG W, WILDER J W, SMITH D. Interpretation of methane hydrate equilibrium data for porous media involving hydrate-ice equilibria, thermodynamics[J]. **AIChE Journal**, 2002, 48(10): 2324—2331.
- [46] OSTERGAARD K K, ANDERSON R, LLAMEDO M, et al. Hydrate phase equilibria in porous media: Effect of pore size and salinity[J]. **Terra Nova**, 2002, 14(5): 307—312.
- [47] 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.
- [48] KLAUDA J B, SANDLER S I. Predictions of gas hydrate phase equilibria and amounts in natural sediment porous media[J]. **Marine and Petroleum Geology**, 2003, 20(5): 459—470.
- [49] LLAMEDO M, ANDERSON R, TOHIDI B. Thermodynamic prediction of clathrate hydrate dissociation conditions in mesoporous media[J]. **American Mineralogists**, 2004, 89(8—9): 1264—1270.