

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

一个考虑沉积物孔径分布特征的水合物相平衡模型

颜荣涛¹ 魏厚振¹ 吴二林¹ 王淑云² 韦昌富^{1,*}¹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; ²中国科学院力学研究所, 北京 100190

摘要: 天然气水合物的相平衡条件一直是水合物相关研究的重点和难点. 本文探讨了沉积物孔隙大小及其分布特征对水合物相平衡条件的影响机理, 提出了有效孔隙半径的概念, 并利用沉积物孔隙大小分布特征, 假设孔径分布呈正态分布, 建立了水合物饱和度和有效孔隙半径之间的定量关系; 与传统的 van der Waals-Platteeuw 相平衡模型相结合, 提出了一个考虑沉积物孔隙大小及其分布特征的相平衡模型. 相对于传统模型, 本模型所表达的相平衡条件不再是二维平面的 $p-T$ 曲线, 而是温度、压力以及水合物饱和度之间的三维定量关系. 这一特征使得所建模型既能较为真实地反映水合物形成与分解机理, 又能有效地考虑孔隙大小分布对水合物相平衡条件的影响. 通过与实验数据对比, 证明了所建模型的预测结果优于其他模型. 本模型在温度和压力条件确定的情况下还可以预测沉积物中水合物的饱和度, 因此, 可用于地层中水合物储量计算.

关键词: 天然气水合物; 相平衡; 孔隙大小分布; 水合物饱和度

中图分类号: O642

A Phase Equilibrium Model for Gas Hydrates Considering Pore-Size Distribution of Sediments

YAN Rong-Tao¹ WEI Hou-Zhen¹ WU Er-Lin¹ WANG Shu-Yun² WEI Chang-Fu^{1,*}¹State Key Laboratory of Geomechanics and Geoengineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, P. R. China; ²Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China

Abstract: The phase equilibrium condition for gas hydrates has been an important and difficult subject in gas hydrate-related research. In this paper, the mechanism of the effect of pore-size distribution on the phase equilibrium is first explored and the concept of effective pore radius is proposed. Using information on the pore-size distribution of sediments, a relationship between hydrate saturation and effective pore radius is developed. Combined with the van der Waals-Platteeuw model, this relationship was then used to develop a new phase equilibrium model for gas hydrates in sediments, which can properly account for the effect of pore-size distribution. In contrast to the traditional models, this new model does not represent a curve on the $p-T$ plane but instead addresses the relationship between the temperature, pressure, and hydrate saturation. Such a feature allows the new model to take into account the effect of pore-size distribution on the phase equilibrium while treating the formation and/or dissolution processes of gas hydrates in pores more realistically. The simulated results were compared with the experimental data available in literature showing that the new model gives better results compared with the other traditional models. Given the temperature and the pore pressure, the hydrate saturation can be determined using the proposed model. Therefore, the new model can be used to estimate the amount of hydrate resources in

Received: September 17, 2010; Revised: November 29, 2010; Published on Web: December 21, 2010.

*Corresponding author. Email: cfwei@whrsm.ac.cn; Tel: +82-27-87197239.

The project was supported by the Open Research Fund of State Key Laboratory of Geomechanics and Geoengineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences (Z000801), the '100 Talents Project' of Chinese Academy of Sciences, and Funds of the Chinese Academy of Sciences for Key Topics in Innovation Engineering (KZCX2-YW-JS108).

岩土力学与工程国家重点实验室资助课题(Z000801), 中国科学院“百人计划”择优支持项目和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-JS108)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

the field.

Key Words: Gas hydrate; Phase equilibrium; Pore-size distribution; Hydrate saturation

1 引言

天然气水合物(简称水合物)是分布于海底与大陆多年冻土区的一种具有小分子质量的气体(比如 CH_4 、 CO_2 等气体)与水在低温和高压的条件下发生化学反应形成的一种具有笼状分子结构的固体物质.¹ 作为一种新型战略性替代能源,水合物无控制的分解也将会引起一系列的地质灾害和环境问题,如海底滑坡、水合物分解产生的大量的甲烷气体进入大气会形成温室效应. 这些问题都已受到国内外有关科研人员的关注与重视,并开展了许多相关研究工作.²⁻⁷

在水合物研究领域中,一个关键的问题就是确定水合物的分解/生成条件,即相平衡条件. 相平衡条件表示水合物在形成和分解时温度和压力等变量之间的关系,如何模拟沉积物中水合物的相平衡条件一直是研究的重点和热点,国内外众多学者做了大量卓有成效的工作.⁸⁻¹⁴ Parrish 和 Prausnit⁸ 利用 van der Waals-Platteeuw 理论⁹ 推导出了能模拟单一气体或多种混合气体纯水合物的相平衡模型,通过与实验值比较,证明了该模型具一定的预测精度,但是该模型没有考虑孔隙毛细效应的影响. Clennell¹⁰ 和 Henry¹¹ 等人分析了水分盐度和沉积物孔隙对水合物相平衡的影响机理,认为水分盐度和沉积物孔隙毛细效应降低了水的活度,并且在传统的 van der Waals-Platteeuw 相平衡模型的基础上加入孔隙水活度项和孔隙毛细效应项来考虑以上因素对水合物相平衡的影响,得到了广泛的认同. Clarke 等人¹² 基于传统的 van der Waals-Platteeuw 模型,考虑气-水界面孔隙毛细效应,建立了能考虑单一孔径多孔介质中水合物的相平衡模型,对于孔隙半径分布带较窄的沉积物中水合物的相变条件具有较好的预测精度. Wilder 等人¹³ 比较详细透彻地揭示了孔隙大小分布特征对水合物相平衡的影响机理,同时通过实验测得的孔隙分布与模型计算的孔隙分布一致性验证了自己的观点. Sun 和 Duan¹⁴ 通过改进一些参数的计算方法,对传统的 van der Waals-Platteeuw 相平衡模型进行了修正,使模型对于单一孔径多孔介质中水合物相平衡条件有了更为准确的预测能力. 陈光进等人¹⁵ 提出了一个双过

程水合物成核动力学机理模型,此模型在生成条件的预测方面优于传统的 van der Waals-Platteeuw 模型,并且计算方法也比较简单.

经过归纳发现,以上类似模型对于纯水合物、含盐环境中水合物及单一孔径多孔介质中水合物的相平衡条件有很好的预测能力. 但现实自然环境中,沉积物孔径并不单一,而且分布较广,如何考虑这种孔径分布较广沉积物对其中水合物相平衡的影响成为一个不可回避的问题. 针对于这一情况,本文分析了孔径分布对沉积物中水合物相平衡的影响机理,提出了一个考虑沉积物孔隙大小分布对相平衡影响的相平衡模型,同时与实验数据进行对比,验证模型的有效性.

2 孔隙大小及分布特征对水合物相平衡的影响机理

沉积物孔隙大小及其分布对水合物相平衡条件具有重要影响,孔径越小,沉积物中水合物越不稳定,孔隙对水合物相平衡条件影响越大. 沉积物的孔径一般分布广,对于水合物生成或分解过程中的某时刻,影响水合物相平衡条件的关键参数是水合物相变界面所处的孔隙半径大小,这一孔隙半径定义为有效孔隙半径. 在沉积物水合物的形成或分解过程中,有效孔隙半径是不断变化的.

为便于讨论,将沉积物孔隙抽象为具有不同孔径的毛细管集合(如图1所示)¹³,毛细管的管径分别为 $r_1 < r_2 < r_3 < r_4 < r_5 \dots$,毛细管之间为沉积物介质. 在相

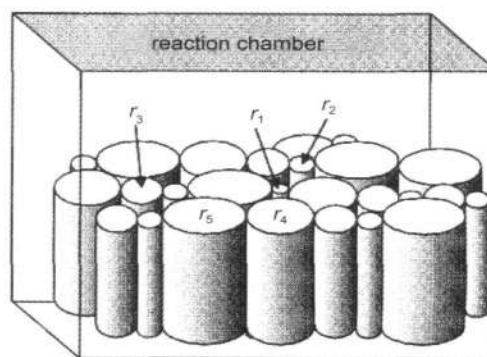


图1 沉积物简化模型图¹³

Fig.1 Simplified model of the sediment¹³

同的温度 T 下, 不同大小的毛细管中水合物对应的相平衡压力分别为 $p_1 > p_2 > p_3 > p_4 > p_5 \dots$. 由于水合物为非浸润性材料, 当水合物开始在沉积物中形成时, 首先赋存于沉积物的大孔隙中, 当大孔隙填充满了之后, 再开始在比其小一级的孔隙中形成, 由此原则进行, 直到压力、温度和孔隙大小三者平衡. 当沉积物中水合物随着温度升高分解时, 水合物从小孔隙开始分解. 如图1中, 则可以认为 r_1 管径中的水合物首先分解, 当分解释放的气体能使压力上升至平衡压力 p_1 时, 此时的有效孔隙半径为 r_1 , 系统处于平衡状态, 为 p_1-T-r_1 . 若分解释放的气体不能使压力上升至平衡压力 p_1 , 则待 r_1 管径中的水合物分解完后, r_2 管径中的水合物会开始分解, 当系统处于平衡时, 平衡压力不是 p_1 而是 p_2 , 此时的有效孔隙半径为 r_2 , 平衡状态为 p_2-T-r_2 . 当温度继续升高时, 沉积物中剩余的水合物处于不同尺寸的管径中, 有效孔隙半径则不断地变大. 所以, 随着沉积物中水合物的合成, 有效孔隙半径不断变小, 而随着水合物的分解, 有效孔隙半径不断变大.

为了描述水合物相变过程中有效孔隙半径的变化, 在相平衡模型中引入了水合物饱和度 S_h 的概念, 它表示水合物在沉积物孔隙体积中所占的比例. 利用这一参数, 可以确定处于相变条件下水合物的位置, 继而确定有效孔隙半径, 最后得到相变的温度及压力条件.

3 模型建立

基于上述分析, 为建立有效孔隙半径 r 和水合物饱和度 S_h 之间的关系, 假设沉积物孔径大小分布符合正态分布, 如图2所示, 即

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(r-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

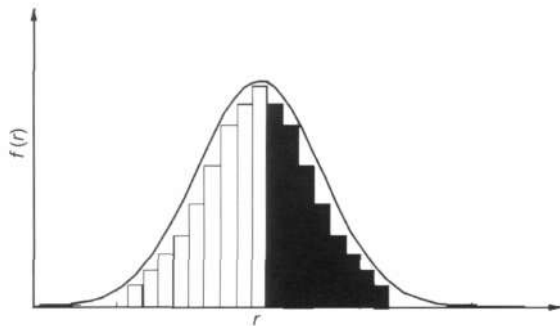


图2 沉积物孔径大小分布示意图

Fig.2 Schematic diagram of the pore size distribution in the sediment

式中, μ 为沉积物平均孔隙半径, σ 为孔隙均方差.

在水合物形成过程中, 水合物总是先填充于沉积物大孔隙中, 然后随着压力增加, 水合物开始在尺寸较小的孔隙中生成; 反之, 对于水合物分解过程, 小孔隙中的水合物首先分解, 然后分解依次发生在较小孔隙中. 显然, 无论是生成或分解, 在某个温度和压力条件下, 孔隙中水合物含量均可由图2中灰色部分表示, 即 S_h 可由式(2)表示:

$$S_h = \int_r^{\mu+3\sigma} f(r) dr \quad (2)$$

根据统计概率学基本规律,¹⁶ 式(1)、(2)中的沉积物平均孔隙半径和孔隙均方差可由式(3)、(4)得出:

$$\mu = (r_{\max} + r_{\min})/2 \quad (3)$$

$$\sigma = (r_{\max} - r_{\min})/6 \quad (4)$$

式中, r_{\max} 为沉积物的最大孔隙半径, r_{\min} 为沉积物的最小孔隙半径.

联立式(1)、(2)可以得出沉积物中水合物的饱和度 S_h 和有效孔隙半径 r 之间的关系, 得到

$$S_h = \int_r^{\mu+3\sigma} [1/(\sqrt{2\pi}\sigma)] \exp[-(r-\mu)^2/(2\sigma^2)] dr \quad (5)$$

利用修正的 van der Waals-Platteeuw 相平衡模型, 水合物相平衡时 $p-T-r$ 之间的关系可表示如下:¹⁷

$$\begin{aligned} & \Delta\mu_w^0/(RT_0) - \int_{T_0}^{T_i} \Delta H_w/(RT^2) dT + \\ & \int_0^{p_i} \Delta V_w/(RT_i) dp - \ln(\gamma_w x_w) + \\ & \sum_i \eta_i \ln(1 - Y_i) + V_L(2(\cos \theta)\sigma_{hw})/(rRT_i) = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

其中,

$$\begin{cases} \int_{T_0}^{T_i} \Delta H_w/(RT^2) dT = & T_i > T_0 \\ \int_{T_0}^{T_i} \Delta H_w^{liq}/(RT^2) dT & T_i > T_0 \\ \int_{T_0}^{T_0} \Delta H_w^{liq}/(RT^2) dT + \int_{T_0}^{T_i} \Delta H_w^{ice}/(RT^2) dT & T_i < T_0 \end{cases} \quad (7)$$

$$\Delta H_w = \Delta H_w^0 + \int_{T_0}^{T_i} \Delta C_p(T) dT \quad (8)$$

$$\Delta C_p(T) = \Delta C_p^0 + b(T - T_0) \quad (9)$$

$$T_{Q_i} = T_0 [1 - 2\sigma_{hw}/(\rho_w \Delta H_{fw} r)] \quad (10)$$

$$Y_i = C_i f_i / (1 + C_i f_i) \quad (11)$$

在式(6)–(11)中, $\Delta\mu_w^0$ 表示在温度为 T_0 (这里, $T_0 = 273.15$ 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; ΔH_w^0 表示温度为 T_0 时的水合物空晶格与液态水/冰之间的热焓之差; ΔH_w 、 $\Delta C_p(T)$ 和 ΔV_w 分别表示水合物空晶格与液态水/冰热焓差 (分别为 $\Delta H_w^{liq}/\Delta H_w^{ice}$)、等压热容差和摩尔体积差; ΔC_p^0 表示温度 T_0 时水合物空晶格与液态水/冰等

压热容差; b 为等压热容温度系数; T_{Q_1} 是冰、液态水、气、水合物的四相点, 与孔隙大小尺寸有关; σ_{iw} 是水-冰的界面张力; ρ_w 表示水的密度; ΔH_{iw} 表示冰融化成水的焓变; η_i 表示一个水分子对应的 i 类空晶格子的个数; Y_i 表示 i 类空晶格子被气体的占据比率; f_i 为气体逸度; C_i 为 Langmuir 吸附常数, 与温度有关, 可以由式(12)确定:¹⁸

$$C_i = (A_i/T) \exp(B_i/T) \quad (12)$$

其中, A_i 、 B_i 为实验拟合常数, 与气体种类有关.

式(5)和(6)的组合是本模型的核心方程. 对于特定沉积物, 在确定沉积物的特征参数(如孔隙孔径分布参数等)之后, 本模型可以给出水合物的相变条件, 即 p - T - S_h 三者之间的关系.

4 模型参数确定

与修正的 van der Waals-Platteeuw 模型相比, 本模型多了两个参数, 一个是孔隙均方差 σ , 还有一个是水合物饱和度 S_h . 孔隙均方差 σ 确定了沉积物的孔隙孔径分布带的宽窄, 水合物的饱和度 S_h 体现了水合物相变处于沉积物中的位置.

在应用上述模型来预测沉积物中水合物相平衡条件时, 首先需要确定孔隙介质的孔径大小分布情况, 即平均孔隙半径 μ 以及孔隙均方差 σ 值. 对于自然界中含水合物沉积物, 可以通过实验室手段测定孔隙孔径大小分布的参数, 也可以通过公式计算获得, 例如, 根据 Dewhurst 等人¹⁹的研究成果, 泥岩的孔隙平均半径可表示为:

$$\ln R_p = 15.4215 - 21.9773 X_{\text{clay}} + 11.5670 X_{\text{clay}}^2 + 0.2 \exp(-0.0278p) \quad (13)$$

其中, R_p 为沉积物孔隙平均半径, 单位为 \AA (0.1 nm), X_{clay} 为沉积物粘粒含量, p 为固结压力, 单位为 MPa.

通过式(13)可以计算出自然沉积物的孔隙平均半径. 目前, 尚未存在有关孔隙均方差 σ 取值的估算方法和公式, 对于自然界所有的沉积物, Klauda 和 Sandler²⁰建议取为 10 \AA (1 nm).

通过以上方法确定了沉积物的特征参数之后, 利用式(5)、(6)可以通过计算得出沉积物中水合物的相平衡条件与水合物饱和度之间的关系, 即 p - T - S_h .

5 模型验证与分析

相对于以前水合物相平衡模型, 本模型的最大特点就是在模型中引入了水合物饱和度这一宏观

参数来反映沉积物孔隙大小与分布对相平衡条件的影响. 对于孔隙特征参数确定的沉积物, 水合物的相平衡模型不再是单一的温度和压力关系曲线, 而是表达了在水合物处于平衡时压力、温度和水合物饱和度之间的关系. 为了验证模型, 本文选用 Handa 和 Stupin²¹测定的 7 nm 硅胶中的甲烷水合物、Wilder 等人²²测定的 5 nm 硅胶中的甲烷水合物、Seshadri 等人¹⁷测定的 7.5 nm 硅胶中丙烷水合物和 Smith 等人²³测定的 7.5 nm 硅胶中的二氧化碳水合物的相平衡数据, 由于文献中没有提供水合物饱和度这一参数, 利用 Wilder 等人¹³提供的计算每升高一级温度硅胶中分解水合物量的方法, Wilder²²及 Smith²³等人给出的参数资料可以用来计算出每一级水合物的饱和度. 而 Handa 和 Stupin²¹及 Seshadri 等人¹⁷给出的参数不足, 基于实验经验以及对各实验数据的分析, 假设实验第一相平衡点时, 水合物的饱和度为 75%, 计算出各相平衡点对应的水合物饱和度. 具体数据列于表 1.

模型预测选用的参数列于表 2, 表中甲烷和丙烷对应的计算参数来源于文献²⁴, 二氧化碳的计算参数来源于文献²³. 对于 Handa 和 Stupin²¹的甲烷水合物相平衡数据, 平均孔隙半径 μ 取 7 nm, 孔隙均方差 σ 取 1.67 nm; 对于 Wilder 等人²²的甲烷水合物相平衡, 平均孔隙半径 μ 取 5 nm, 孔隙均方差 σ 取 1.3 nm; 对于 Seshadri 和 Wilder¹⁷的丙烷水合物相平衡实验, 平均孔隙半径 μ 取值为 7.5 nm, 孔隙均方差 σ 取为 1.67 nm; 对于 Smith 等人²³的二氧化碳水合物的相平衡数据, 平均孔隙半径 μ 取值为 7.5 nm, 孔隙均方差 σ 取为 2 nm.

图 3-6 分别为本模型预测的 Handa 和 Stupin²¹的 7 nm 硅胶中的甲烷水合物、Wilder 等人²²的 5 nm 硅胶中的甲烷水合物、Seshadri 等人¹⁷的 7.5 nm 硅胶中丙烷水合物和 Smith 等人²³的 7.5 nm 硅胶中的二氧化碳水合物的相平衡曲线与实验值的对比, 同时也给出了本模型预测纯甲烷水合物、纯丙烷水合物和纯二氧化碳水合物的相平衡与 Sloan(2008)²⁵统计的实验值的比较, 都具有较好的一致性. 图 3a-图 6a 给出的是水合物相平衡时的 p - T 二维图; 图 3b-图 6b 描述了水合物发生相变时, 压力、温度和水合物饱和度之间的关系, p - T - S_h 三维图. 图 3a-图 6a 是图 3b-图 6b 中的空间曲线在 p - T 面的投影. 在图 3a-图 6a 中也给出了基于 Sun 和 Duan¹⁴的模型计算结果. 可以看出, 较之于 Sun 和 Duan 的模型, 本模型

表1 相平衡实验数据

Table 1 Experimental datas on phase equilibrium

Methane (7 nm) ²¹			Methane (5 nm) ²²			Propane (7.5 nm) ¹⁷			Carbon dioxide (7.5 nm) ²³		
<i>T</i> / K	<i>p</i> / MPa	<i>S_h</i> / %	<i>T</i> / K	<i>p</i> / MPa	<i>S_h</i> / %	<i>T</i> / K	<i>p</i> / MPa	<i>S_h</i> / %	<i>T</i> / K	<i>p</i> / MPa	<i>S_h</i> / %
263.0	2.630	75.00	259.0	2.429	96.00	264.2	0.175	75.00	261.0	0.708	50.10
264.2	2.691	74.50	260.0	2.503	94.00	265.2	0.185	73.70	262.0	0.778	45.00
264.6	2.738	74.10	261.0	2.587	91.75	265.6	0.195	72.30	263.0	0.851	44.10
266.2	2.908	72.70	262.0	2.645	90.28	266.0	0.196	72.20	264.0	0.885	43.30
268.2	3.188	70.30	262.9	2.745	87.54	266.6	0.208	70.60	265.0	0.94	42.10
270.0	3.551	67.10	264.0	2.816	83.20	267.2	0.215	69.60	266.0	0.997	41.10
272.0	4.011	63.10	265.0	2.890	80.20	267.6	0.226	68.10	267.0	1.069	40.50
273.2	4.347	60.20	266.0	2.961	78.50	268.2	0.237	66.60	268.0	1.138	40.20
274.2	4.610	58.00	267.0	3.061	63.50	268.8	0.252	64.60	269.0	1.278	40.00
276.2	5.860	47.00	268.0	3.189	54.50	269.6	0.273	61.80	270.0	1.375	36.00
			269.0	3.334	43.20	270.0	0.278	61.10	271.0	1.499	32.00
			270.0	3.512	38.50	270.8	0.313	56.40	272.0	1.609	29.00
			271.0	3.732	32.30	271.2	0.326	54.60	273.0	1.739	27.00
			272.0	3.967	29.00						

表2 模型参数数据

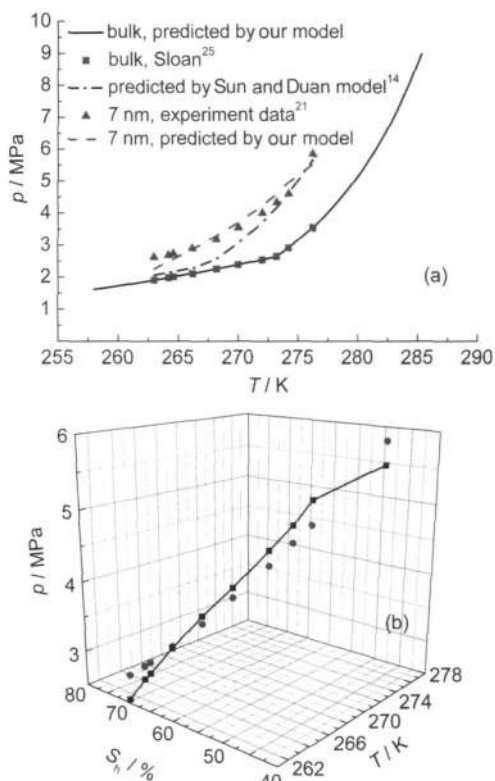
Table 2 Parameter values of model

Parameter	Value		
	methane	propane	carbon dioxide
$\Delta\mu_w^0 / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	1263	883.8	1380.8
$(\Delta H_w^0)_{\text{ice}} / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	1389	1025	1300
$(\Delta H_w^0)_{\text{liq}} / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	-4622	-4986	-4711
$\Delta C_p^0 / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	-34.583 ^a	-38.8607 ^a	-34.583 ^a
	3.315 ^b	1.029 ^b	3.315 ^b
$\Delta V_w / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	2.9959	3.39644	2.9959
$\sigma_{\text{nw}} / (\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	0.0267	0.02670	0.0267
<i>b</i> / (mol·K ²)	0.189 ^a	0.18090 ^a	0.189 ^a
	0.121 ^b	0.00377 ^b	0.121 ^b
<i>A_i</i> / (K·Pa ⁻¹)	0.7299×10 ^{-8c}	0 ^c	2.0607×10 ^{-13c}
	2.5103×10 ^{-7d}	0.1746×10 ^{-7d}	0.3152×10 ^{-7d}
<i>B_i</i> / K	3267.99 ^c	0 ^c	5582.46 ^c
	2782.94 ^d	4945.94 ^d	2934.69 ^d

^a $T > T_0$, ^b $T < T_0$, ^c small cavities, ^d large cavities

给出的模拟结果均更好地拟合了实验数据。

这两种模型预测的区别主要是来自于模型自身的特点。Sun和Duan相平衡模型假设了有效孔隙半径在水合物相变过程中是不变的,通常取平均孔隙半径作为有效孔隙半径,这一假设违背了沉积物孔隙影响相平衡条件的机理。文中模型的有效孔隙半径是一个随着沉积物中水合物的相变过程变化的值,并且通过孔径正态分布假设把有效孔隙半径和水合物饱和度联系起来,把水合物饱和度引入进相平衡模型中,同时也使预测模型更贴近沉积物孔隙对水合物相平衡条件的影响机理。由于文中提出模型体现了水合物相变时温度、压力和水合物饱和

图3 硅胶(7 nm)中甲烷水合物相平衡条件的模型计算与实验结果²¹比较Fig.3 Comparison of calculated and measured²¹ phase equilibrium conditions for methane hydrates in silicon gel (7 nm)

(a) *p*-*T*; (b) *p*-*T*-*S_h*, line represents predicted data and dot represents experimental data.

度之间的关系,可以由任何已知的两个量确定第三个未知量,所以,本模型可以利用来计算地层中水

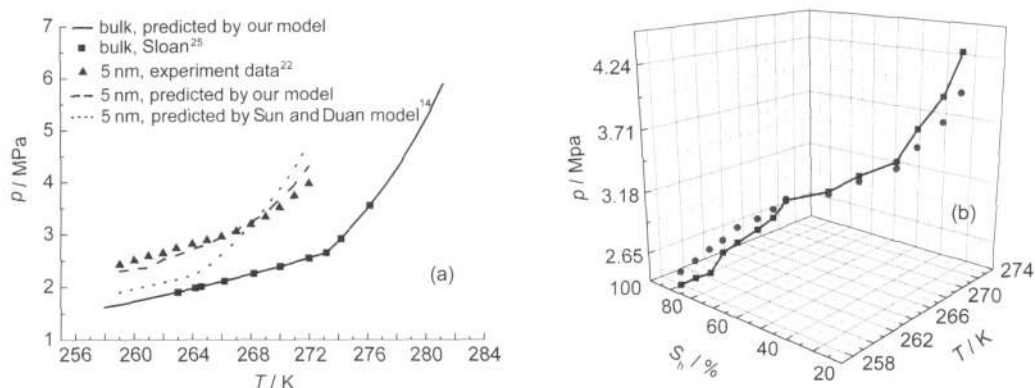


图4 硅胶(5 nm)中甲烷水合物相平衡条件的模型计算与实验结果²²比较

Fig.4 Comparison of calculated and measured²² phase equilibrium conditions for methane hydrates in silicon gel (5 nm)

(a) p - T ; (b) p - T - S_h , line represents predicted data and dot represents experimental data.

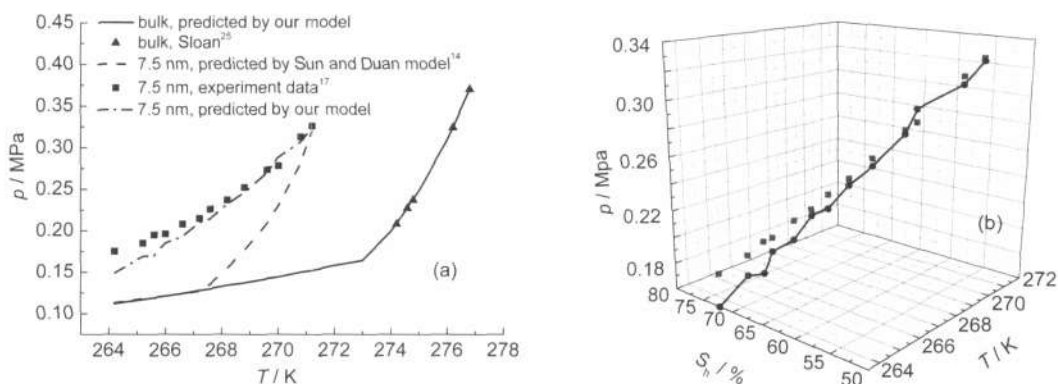


图5 硅胶(7.5 nm)中丙烷水合物相平衡条件的模型计算与实验结果¹⁷比较

Fig.5 Comparison of calculated and measured¹⁷ phase equilibrium conditions for propane hydrates in silicon gel (7.5 nm)

(a) p - T ; (b) p - T - S_h , line represents predicted data and dot represents experimental data.

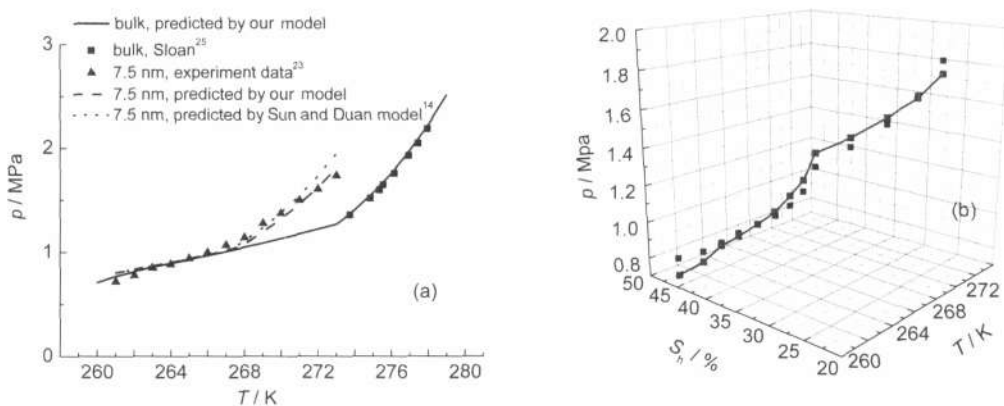


图6 硅胶(7.5 nm)中CO₂水合物相平衡条件的模型计算与实验结果²³比较

Fig.6 Comparison of calculated and measured²³ phase equilibrium conditions for CO₂ hydrates in silicon gel (7.5 nm)

(a) p - T ; (b) p - T - S_h , line represents predicted data and dot represents experimental data.

合物的饱和度,从而估算水合物储量。

6 结论与展望

本文首先探讨了水合物相平衡受沉积物孔隙

的影响机理,在此基础上,提出有效孔隙半径的概念,并利用此概念有效地描述了毛细效应对水合物相变条件的影响,表明了随着沉积物中水合物形成(或分解)过程,有效孔隙半径会变小(或变大)。

为了体现这种孔隙半径的变化, 在模型中引入了水合物饱和度这一参数, 并且基于沉积物中孔隙半径分布符合正态分布的假设, 建立了水合物饱和度和有效孔隙半径之间的关系. 基于能考虑单一孔径毛细效应的 van der Waals-Platteeuw 相平衡模型, 提出了一个可以预测孔隙大小分布较广的沉积物中水合物的相平衡模型. 通过对比计算结果与实验数据, 证明了所建模型能有效地模拟孔隙大小分布广的沉积物中水合物的相平衡条件, 且优于其他考虑单一孔径毛细效应的相平衡模型.

本模型建立了在平衡条件下沉积物中水合物的温度、压力和饱和度之间的关系, 在沉积物孔隙孔径分布特征参数给定的前提下, 从温度、压力和饱和度中任意两个可推算出其他一个. 因此, 运用所建模型可以推算出地层中水合物的饱和度, 进而对水合物储量进行估算.

References

- (1) Jin, Q. H.; Zhang, G. X.; Yang, M. Z. *Introduction of Natural Gas Hydrate Resources*; Science Press: Beijing, 2006; pp 1–169. [金庆焕, 张光学, 杨木壮. 天然气水合物资源概论. 北京: 科学出版社, 2006: 1–169.]
- (2) Gan, H. Y.; Wang, J. S.; Hu, G. W. *Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering* **2004**, *24*, 177. [甘华阳, 王家生, 胡高韦. 防灾减灾工程学报, **2004**, *24*, 177.]
- (3) Xu, X. Z.; Cheng, G. D. *Advances in Earth Science* **1999**, *14*, 201. [徐学祖, 程国栋. 地球科学进展, **1999**, *14*, 201.]
- (4) Yan, W. T.; Chen, J. W.; Fan, D. J. *Marine Geology Letters* **2006**, *22*, 38. [颜文涛, 陈建文, 范德江. 海洋地质动态, **2006**, *22*, 38.]
- (5) Xu, W. Y. *American Mineralogist* **2004**, *89*, 1271.
- (6) Mienert, J.; Vanneste, M.; Bunz, S.; Andreassen, K.; Haflidason, H.; Sejrup, H. P. *Marine and Petroleum Geology* **2005**, *22*, 233.
- (7) Sultan, N.; Cochonat, P.; Foucher, J. P.; Mienert, J. *Marine Geology* **2004**, *213*, 379.
- (8) Parrish, W. R.; Prausnit, J. M. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1972**, *11*, 26.
- (9) van der Waals, J. H.; Platteeuw, J. C. *Adv. Chem. Phys.* **1959**, *2*, 1.
- (10) Ben Clennell, M.; Hovland, M.; Booth, J. S.; Henry, P.; Winters, W. J. *J. Geophys. Res.-Solid Earth* **1999**, *104*, 22985.
- (11) Henry, P.; Thomas, M.; Ben Clennell, M. *J. Geophys. Res.-Solid Earth* **1999**, *104*, 23005.
- (12) Clarke, M. A.; Pooladi-Darvish, M.; Bishnoi, P. R. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, *38*, 2485.
- (13) Wilder, J. W.; Seshadri, K.; Smith, D. H. *Langmuir* **2001**, *17*, 6729.
- (14) Sun, R.; Duan, Z. H. *Chemical Geology* **2007**, *244*, 248.
- (15) Chen, G. J.; Ma, Q. L.; Guo, T. M. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* **2000**, *51*, 626. [陈光进, 马庆兰, 郭天民. 化工学报, **2000**, *51*, 626.]
- (16) Sheng, Z.; Xie, S. Q.; Pan, C. Y. *Probability and Mathematical Statistics*; Higher Education Press: Beijing, 2001; pp 37–69. [盛 骤, 谢式千, 潘承毅. 概率论与数理统计. 北京: 高等教育出版社, 2001: 37–69.]
- (17) Seshadri, K.; Wilder, J. W.; Smith, D. H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2627.
- (18) Munck, J.; Skjoid-Jorgensen, S.; Rasmussen, P. *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 2661.
- (19) Dewhurst, D. N.; Aplin, A. C.; Sarda, J. P. *J. Geophys. Res.-Solid Earth* **1999**, *104*, 29261.
- (20) Klauda, J. B.; Sandler, S. I. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, *40*, 4197.
- (21) Handa, Y. P.; Stupin, D. Y. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8599.
- (22) Wilder, J. W.; Seshadri, K.; Smith, D. H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9970.
- (23) Smith, D. H.; Wilder, J. W.; Seshadri, K. *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, 5192.
- (24) Smith, D. H.; Wilder, J. W.; Seshadri, K. *AIChE Journal* **2002**, *48*, 393.
- (25) Sloan, E. D.; Carolyn, A. K. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2008; pp 359–435.