



考虑沉积物孔隙毛细效应影响的宏观相平衡模型

颜荣涛^{1*}, 牟春梅^{1*}, 张芹¹, 田慧会², 周家作², 韦昌富^{1,2}

1. 桂林理工大学土木与建筑工程学院, 广西建筑新能源与节能重点实验室, 桂林 541004;

2. 中国科学院武汉岩土力学研究所, 武汉 430071

*联系人, 颜荣涛, E-mail: yrt301@163.com; 牟春梅, E-mail: 1993008@glut.edu.cn

收稿日期: 2018-04-30; 接受日期: 2018-05-29; 网络出版日期: 2018-12-07

国家自然科学基金(编号: 11562007, 41602312)、广西自然科学基金项目(编号: 2017GXNSFAA198215)和广西建筑新能源与节能重点实验室项目(编号: 桂科能18-J-21-1)资助

摘要 天然气水合物(以下简称水合物)的相平衡关系是水合物研究领域中的最基础的问题之一. 沉积物的孔隙毛细效应对其中水合物的相平衡关系模型存在重要影响, 应该在相平衡模型中进行考虑. 本文对比分析了沉积物孔径大小分布特征对其非饱和状态下的气-水界面吸力和其中水合物相变过程中水合物-水界面吸力的影响机制, 发现二者具有相似之处. 据此, 参考描述非饱和状态下沉积物的气-水界面吸力随水饱和度变化规律的V-G模型关系, 建立了考虑相变过程中水合物-水界面吸力随水合物饱和度的变化规律的数学关系式. 结合已有的van der Waals-Platteeuw热力学模型, 建立了考虑沉积物毛细效应影响的宏观相平衡模型, 并且给出了模型参数的确定方法. 相比已有模型, 该模型中的毛细效应势能项的参数不再涉及沉积物孔径大小等微观层面参数, 而是通过有限的相平衡数据点来确定的宏观模型参数. 最后, 该模型预测了CH₄水合物和CO₂水合物在多孔介质中的相平衡条件, 通过与试验数据点进行对比, 说明该模型能有效预测沉积物中水合物的相平衡条件.

关键词 天然气水合物, 毛细效应, 相平衡模型

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

1 引言

天然气水合物(以下简称水合物)是一种由小分子气体分子和水在低温、高压条件下形成的具有笼型结构的似冰状的固体物质. 自然界中, 大量的甲烷水合物赋存于永久冻土区和深海沉积物. 因此, 甲烷水合物被视为一种新型的战略型能源^[1,2]. 经过多年研究, 初步确定了水合物的开采方法: 通过加热、降压或注入

抑制剂等方法分解水合物, 而后抽取甲烷气体. 然而, 水合物无控制地分解可能引起海底塌陷、滑坡等地质灾害, 同时大量的甲烷气体的释放进入大气也会导致温室效应^[3-5].

水合物的相平衡关系是描述水合物合成或分解的温度、压力条件, 属于水合物领域研究中最基础的问题之一. 研究表明, 盐分浓度和沉积物孔径大小及分布特征是影响沉积物中水合物相变条件的主要因素.

引用格式: 颜荣涛, 牟春梅, 张芹, 等. 考虑沉积物孔隙毛细效应影响的宏观相平衡模型. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 034607
Yan R T, Mu C M, Zhang Q, et al. A phase equilibrium model for hydrate in sediment accounting for pore capillary effect (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 034607, doi: 10.1360/SSPMA2018-00155

由于盐分可以降低普通水的活度, 使得水合物的相变条件更为严格, 具体表现为: 随着盐分浓度的增大, 水合物的相平衡条件的压力更大, 温度更低^[6,7]. 盐分浓度这一影响因素在已有的相平衡条件模型中已经得到了较好的考虑, 现有模型已能有效地模拟不同盐溶液浓度下水合物的相平衡条件^[8-10]. 然而, 由于沉积物孔径尺寸分布特征相对复杂, 目前已有模型并没有很有效的解决途径.

沉积物孔径大小对其中水合物相平衡关系的影响主要是基于孔隙毛细效应改变了水的活度, 影响了水的化学势能, 从而改变了水合物相变的相平衡条件. 这一问题一直是相平衡关系研究中的热点和难点. 1992年, Handa和Stupin^[11]研究了名义孔径为7 nm的硅胶材料中甲烷水合物和丙烷水合物的相平衡条件, 发现在同样的温度下孔隙中相平衡压力比纯水合物要高出20%–100%. 随后, Uchida等人^[12,13]和Lee和Seo^[10]又分析了以维克玻璃珠为沉积物的水合物的相平衡条件, 得出了类似的结论. 而后, 张鹏等人^[14]、颜荣涛等人^[15]通过测试粉土中CH₄水合物和CO₂水合物的相平衡条件, 分析了真实土体中孔径分布特征对相平衡条件的影响规律. 刘昌岭等人^[16]测试了南海神狐海域沉积物中CH₄水合物相平衡条件, 发现其分解温度比纯水合物平均降低了1.9 K左右. 很明显, 这些试验有力地证实了沉积物孔径毛细效应对水合物相平衡关系存在显著影响.

为了在相平衡关系模型中考虑沉积物孔径毛细效应的影响, Ben Clennell等人^[8]和Henry等人^[9]修正了van der Waals-Platteeuw模型, 引入平均孔径的毛细效应来描述沉积物孔径对相平衡的影响. 随后, 一些学者对此方法进行了完善优化, 如Wilder和Smith^[17]、Smith等人^[18]、Sun等人^[19]、Barmavath等人^[20]、Song等人^[21]等. 然而, 现有的试验已经揭示了沉积物中的孔径分布不是均一的, 而是具有一定的分布状态, 因此采用单一平均孔径的毛细效应来描述沉积物中水合物分解全过程中毛细效应的影响并不合适^[15]. 此外, 沉积物平均孔径属于微观参数, 很难有效准确测定.

为了考虑沉积物孔径分布特征对相平衡关系的综合影响, Clarke等人^[22]通过孔隙率、渗透系数等宏观状态参数与沉积物孔径的关系, 试图通过孔隙率、渗透系数等宏观参数来描述沉积物孔径对相平衡关系的影响. Klauda和Sandler^[23]采用统计平均的方法来同时

考虑沉积物多尺寸孔径的毛细效应对相平衡关系的影响. 这两个模型从平均的角度综合考虑沉积物中各孔隙毛细效应的影响, 虽然相对于原始的van der Waals-Platteeuw模型都能更好地描述沉积物中水合物的相平衡关系, 但是并没有真正的反应沉积物孔径特征对其中水合物的相平衡关系的影响机理^[24].

事实上, 目前的试验和理论已经揭示了沉积物中孔径特征对其中水合物相平衡关系的影响机理和规律. 颜荣涛等人^[24]从水合物形成和分解过程对沉积物的孔隙毛细效应进行了分析总结, 其分析结果认为: 沉积物中的孔径分布不是均一的, 而是具有一定的分布状态, 因此影响水合物相平衡的关键参数是相变边界所处位置的孔隙半径大小, 称之为有效孔隙半径^[20]; 随着水合物于沉积物孔隙中生成或是分解, 有效孔隙半径是随之变小或是变大的. 考虑水合物于沉积物中形成时, 水合物总是优先形成并赋存于大孔隙中, 当大孔隙填充完成后, 水合物将在小一级孔隙中生长赋存, 以此类推, 直至水合物形成完成. 而对于水合物分解过程, 孔隙中水合物总是优先从小孔隙开始分解, 待小孔隙分解完成后, 分解过程进入较大孔隙, 直至水合物分解完成. 因此, 水合物形成过程中有效孔隙半径是逐渐变小的, 而分解过程中有效孔隙半径是逐渐变大的.

为了描述以上沉积物孔径特征对其中水合物相平衡关系的毛细效应影响机理, 颜荣涛等人^[24]引入了有效孔隙半径的概念, 假设孔径分布服从正态分布形式, 建立有效孔隙半径随水合物饱和度的变化规律, 随后代入传统的van der Waals-Platteeuw相平衡模型, 提出了一个能有效考虑孔径分布特征影响的相平衡关系模型. 该模型除了需要提供传统van der Waals-Platteeuw相平衡模型的参数以外, 还需提供沉积物的孔隙平均半径和孔隙均方差. 需要说明的是, 传统van der Waals-Platteeuw相平衡模型的参数只与水合物气体类型有关, 而与沉积物无关; 而孔隙平均半径和孔隙均方差只与沉积物类型有关. 值得说明的是, 孔隙平均半径和孔径均方差属于微观层面上的物理参数, 目前采用压汞仪或是氮吸附等手段来进行测试, 一般实验室难以满足.

根据以上分析, 沉积物中水合物相变过程的水合物-水界面吸力是随着水合物饱和度变化而发生改变的, 若是能直接建立水合物-水界面吸力随水合物饱和

度的数学表达式, 而不涉及沉积物孔隙半径, 将会使模型应用过程和模拟结果更为简单有效. 因此, 本文将在综合分析沉积物孔径分布特征对其非饱和状态下的气-水界面吸力和其中水合物相变过程中水合物-水界面吸力的影响机制的基础上, 参考描述非饱和状态下沉积物的气-水界面吸力随水饱和度变化规律的土水特征曲线关系模型, 建立了考虑相变过程中水合物-水界面吸力随水合物饱和度的变化规律的数学关系式, 并且基于传统的van der Waals-Platteeuw相平衡模型, 建立了考虑沉积物毛细效应影响的宏观相平衡模型, 并且分析了相平衡模型参数的确定方法.

2 毛细效应对持水性和相平衡关系的影响

土体的持水性主要指土体保持水的能力, 可以用土水特征曲线表示, 具体表现为气-水界面吸力与水饱和度的关系, 主要受沉积物中孔径尺寸分布特征控制. 核磁共振分析手段已经揭示了土体中水分迁移过程中水分分布状态^[25], 主要表现为: 土体在脱湿行为下水分先从小孔隙排出, 气-水界面的毛细吸力主要受气-水界面所处位置孔径大小根据Laplace方程决定. 随着水分脱湿过程进一步持续, 气-水界面所处位置孔径大小将进一步变小, 受Laplace方程控制的毛细吸力就会增加. 因此, 在脱湿过程中, 气-水界面所处位置孔隙大小的演变规律直接影响毛细吸力的变化规律. 这些影响规律将直接受沉积物孔隙孔径大小分布特征控制. 对于吸湿过程, 其演变行为和影响机理则与此相反.

由于沉积物孔隙毛细效应降低了水的活性, 沉积物中水合物的相平衡稳定范围要小于纯水合物. 在相变过程中, 水合物-水界面是水合物相变前缘, 参与反应的水的活性的降低将导致相平衡压力更高、相平衡温度更低. 在水合物形成过程中, 水合物优先形成并且赋存于大孔隙中, 水合物相变前缘所处孔隙较大, 水-水合物界面的毛细吸力相对较小. 随着水合物进一步增长, 水合物进入沉积物下一级孔径中, 水合物相变前缘所处孔隙大小尺寸变小, 相应的水-水合物界面的毛细吸力变大, 这种过程直至水合物形成完成为止. 对于沉积物中水合物的分解过程, 所表现的效应则相反. 也就是说, 在水合物形成过程中, 水-水合物界面的毛细吸力随着水合物饱和度的增大而增大, 而对于水合物分解过程, 水-水合物界面的毛细吸力随着水合物饱

和度的减小而减小. 同样地, 水-水合物界面的毛细吸力随水合物饱和度的变化关系也受沉积物孔径分布特征直接影响.

根据以上分析, 沉积物非饱和状态下气-水界面毛细吸力随水饱和度的变化规律与相变过程中水-水合物界面毛细吸力随水合物饱和度的变化规律都主要受沉积物的孔径大小分布状态控制. 由于二者都是受沉积物孔径大小分布特征控制, 非饱和状态下气-水界面毛细吸力随水饱和度的变化规律与相变过程中水-水合物界面毛细吸力随水合物饱和度的变化规律具有相似性. 目前, 描述沉积物非饱和状态下气-水界面毛细吸力随水饱和度的变化规律的土水特征曲线模型研究已经取得丰富的成果, 若借用这种模型关系, 则可以建立描述相变过程中水-水合物界面毛细吸力随水合物饱和度的变化规律的数学表达式. 进一步, 根据van der Waals-Platteeuw相平衡模型, 建立了考虑沉积物毛细效应影响的宏观相平衡模型.

3 模型建立

目前关于沉积物非饱和状态下的土水特征曲线模型的研究较多, 而较为经典的土水特征曲线模型是V-G模型^[26], 具体公式如下:

$$p_c = p_0 \left[\left(\frac{s_w - s_r}{1 - s_r} \right)^{\frac{1}{m}} - 1 \right]^{1-m} \quad (1)$$

式中, p_c 为沉积物中水-气界面毛细吸力, p_0 为进气值, s_r 为残余饱和度, m 为模型参数. m 主要受沉积物孔径分布特征影响.

参考描述沉积物非饱和状态下气-水界面毛细吸力随水饱和度的变化规律的V-G模型, 给出了下式来描述相变过程中水-水合物界面吸力随水合物饱和度的变化规律:

$$p_c^h = p_0^h \left[(1 - s_h)^{-\frac{1}{m_h}} - 1 \right]^{1-m_h} \quad (2)$$

式中, p_c^h 为沉积物中水合物-水界面毛细吸力, s_h 为水合物饱和度, p_0^h , m_h 为模型参数. 式(2)中的两个模型参数 p_0^h 和 m_h 控制了水合物-水界面毛细吸力随着水合物饱和度的变化规律.

图1给出了参数 p_0^h 和 m_h 对毛细吸力与水合物饱和度和关系规律的影响分析. 从图1(a)中可以看出, p_0^h 从整体上影响土体的毛细吸力. 随着 p_0^h 值的增大, 毛细效应吸力整体上呈现增大的趋势, 例如, 当 p_0^h 由1.5 MPa提升到4.5 MPa时, 毛细效应吸力也整体增大到原来吸力的3倍. 另外, 模型参数 m_h 主要影响毛细效应吸力随水合物饱和度的变化率, 从而来改变毛细吸力随水合物饱和度的影响规律. 主要表现为: 随着模型参数 m_h 的增大, 毛细效应吸力随水合物饱和度的增长率逐渐减小.

在以往的模型中^[8,9,17-19], 通过在van der Waals-Platteeuw模型的基础上增加毛细效应势能项来考虑沉积物孔径大小分布对相平衡关系. 在本文中, 采用同样的方法, 把式(2)代入van der Waals-Platteeuw模型中考虑沉积物孔隙大小对相平衡关系, 并且进行适当修正, 可以得出下式:

$$\frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta H_w}{RT^2} dT + \int_0^{p_f} \frac{\Delta V_w}{RT_f} dp - \ln(\gamma_w \chi_w) + \sum_i \eta_i \ln(1 - Y_i) + \frac{V_L}{RT_f} P_c^h = 0, \quad (3)$$

其中,

$$\int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta H_w}{RT^2} dT = \begin{cases} \int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta H_w^{liq}}{RT^2} dT, & T_f > T_{Q1} \\ \int_{T_0}^{T_{Q1}} \frac{\Delta H_w^{liq}}{RT^2} dT + \int_{T_{Q1}}^{T_f} \frac{\Delta H_w^{ice}}{RT^2} dT, & T_f < T_{Q1} \end{cases} \quad (4)$$

$$\Delta H_w = \Delta H_w^0 + \int_{T_0}^{T_f} \Delta C_p(T) dT, \quad (5)$$

$$\Delta C_p(T) = \Delta C_p^0 + b(T - T_0), \quad (6)$$

$$Y_i = \frac{C_i f_i}{1 + C_i f_i}, \quad (7)$$

$$C_i = \left(\frac{A_i}{T} \right) \exp\left(\frac{B_i}{T} \right). \quad (8)$$

式(3)–(8)中, $\Delta\mu_w^0$ 为在温度 T_0 (273.15 K)和大气压力环境下水合物空晶格与液态水之间的化学势差值; ΔH_w^0 为温度 T_0 (273.15 K)时水合物空晶格与液态水或固态冰之

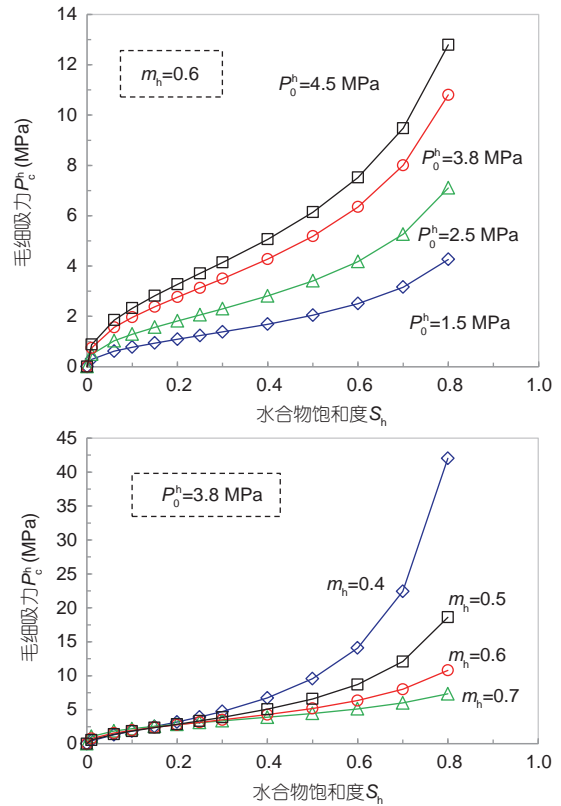


图1 (网络版彩图)毛细吸力公式参数分析. (a) p_0^h 参数分析; (b) m_h 参数分析

Figure 1 (Color online) Parameter analyses ((a) p_0^h ; (b) m_h) for capillary effect formula.

间的热焓差值; 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 表示等压热容温度系数. 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 为朗缪尔吸附常数, 与温度有关; A_i , B_i 为实验拟合常数, 与气体种类有关.

T_{Q1} 为气体、水合物、液态水和固态冰四相共存的温度. 考虑到沉积物孔隙毛细效应也同样会影响 T_{Q1} , 可以按照下式进行计算 T_{Q1} ^[27]:

$$T_{Q1} = T_0 \left[1 - \frac{p_c^h}{\rho_w \Delta H_{fw}} \right] \quad (9)$$

式中, ρ_w 为液态水的密度; ΔH_{fw} 为冰融化成水的焓变值. 式(9)采用的毛细吸力为水-水合物界面的吸力, 这

是因为水-水合物界面张力与水-冰的界面张力一样, 在同样的位置处产生的界面毛细吸力一样.

很明显, 此模型的核心方程为式(2)和(3). 该模型显示描述沉积物中水合物相变过程条件的相平衡关系为压力、温度和水合物饱和度的关系, 在这一点上与颜荣涛等人^[24]提出的相平衡模型相同. 本文提出模型直接给了水合物相变过程中水-水合物界面毛细吸力随水合物饱和度的变化关系, 且涉及参数均为宏观层面参数; 而颜荣涛等人^[24]提出的相平衡模型的应用必须提前测试沉积物的平均孔径大小, 以及孔径均方差, 并且孔径分布必须服从正态分布.

4 模型参数

这一小节主要对本文提出相平衡模型的参数进行分析, 并且给出相应的确定方法. 本文所提出模型的参数可以分为两个组:

第一组: $\Delta\mu_w^0, (\Delta H_w^0)_{ice}, (\Delta H_w^0)_{liq}, \Delta C_p^0, \Delta V_w, b, A_i$ 和 B_i ;

第二组: p_0^h 和 m_h .

第一组模型参数主要与形成水合物的气体和水有关, 与沉积物类型特征无关, 可以根据纯水合物的相平衡条件确定; 第二组模型参数主要受沉积物的孔隙分布特征、水-水合物界面张力控制. 根据已有的文献资料^[18,19,22], 可以得出不同类型气体水合物的第一组模型参数, 此处对此过程不做详细说明.

第二组模型参数主要控制相变过程中水-水合物界面吸力随水合物饱和度的影响规律. 参数 p_0^h 和 m_h 主要通过试验室测试所得的相平衡数据点反算后确定, 一般需要3个以上的相平衡数据点. 当然, 选用的相平衡数据点越多, 计算所得的参数 p_0^h 和 m_h 精度越高.

确定参数 p_0^h 和 m_h 的主要步骤如下:

(1) 根据式(3), 可以按照下式根据已有的相平衡数据点的温度和压力计算出毛细吸力 p_c^h :

$$p_c^h = -\frac{RT_f}{V_L} \left(\frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta H_w}{RT^2} dT + \int_0^{p_f} \frac{\Delta V_w}{RT_f} dp - \ln(\gamma_w \lambda_w) + \sum_i \eta_i \ln(1 - Y_i) \right). \quad (10)$$

(2) 根据不同水合物饱和度 s_h 及对应的水-水合物

界面吸力 p_c^h , 采用式(2)可以拟合得出参数 p_0^h 和 m_h 的值.

5 模型验证

相对于2011年颜荣涛等人^[24]提出的相平衡模型, 本模型主要将水合物-水界面毛细吸力与水合物饱和度关系的宏观化, 建立了水合物-水界面毛细吸力随水合物饱和度的数学表达式, 不再涉及沉积物平均孔径及孔径分布均方差等微观参数. 在验证模型过程中, 主要采用Handa和Stupin^[11], Wilder等人^[28]和Smith等人^[18]测试的多孔硅胶中甲烷水合物、二氧化碳水合物的相平衡数据用来验证本文提出的相平衡模型. 在这些试验中, 作者没有考虑水合物饱和度和相平衡条件之间的关系, 因此文献中没有提供水合物饱和度这一参数. 为此, 本文基于文献给出的资料, 估算出了相应的相平衡数据点对应的水合物饱和度, 这种估算方法在文献[24]中也被应用, 具体的估算方法可以参见文献[24]. 这里值得说明的是, 在计算Handa和Stupin^[11]相平衡数据点对应的水合物饱和度时, 假设了试验中得出的第一相平衡数据点对应的水合物饱和度为75%. 用于验证模型的甲烷水合物、二氧化碳水合物的相平衡数据点列于表1.

在验证模型过程中, 模型的第一组参数只与水合物类型有关, 参考已有文献得出的第一组模型参数列于表2. 第二组模型参数 p_0^h 和 m_h 与沉积物类型有关, 可以通过试验相平衡数据点确定. 选用表1中的加粗相平衡数据点来确定模型参数 p_0^h 和 m_h , 其他相平衡数据点用来对模型进行验证. 确定的第二组模型参数列于表3.

利用所获取的模型参数, 模型预测了给定温度和水合物饱和度情况下的相平衡压力, 所得的预测结果与试验数据点对比列于图2-4.

图2和3给出了多孔硅胶(平均孔径为7, 5 nm)中CH₄水合物的相平衡条件模型预测值与试验实测值的对比情况. 为了说明模型预测纯CH₄水合物的相平衡条件的能力, 图中也给出了纯CH₄水合物的相平衡条件预测值, 其一致性很好地证实了模型预测纯CH₄水合物的相平衡条件的能力. 纯CH₄水合物相平衡条件实测数据取自于文献[1].

表1 沉积物中甲烷、二氧化碳水合物相平衡数据点

Table 1 The phase equilibrium data of CH₄ hydrate and CO₂ hydrate in sediment

Methane (7 nm)			Methane (5 nm)			Carbon dioxide (7.5 nm)		
<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	2.63	75.0	259.0	2.429	95.6	261.0	0.708	50.1
264.2	2.691	74.5	260.0	2.503	94.0	262.0	0.778	45.0
264.6	2.738	74.1	261.0	2.587	91.7	263.0	0.851	44.1
266.2	2.908	72.7	262.0	2.645	90.3	264.0	0.885	43.3
268.2	3.188	70.3	262.9	2.745	87.5	265.0	0.940	42.1
270.0	3.551	67.1	264.0	2.816	83.2	266.0	0.997	41.1
272.0	4.011	63.1	265.0	2.890	80.2	267.0	1.069	40.5
273.2	4.347	60.2	266.0	2.961	75.0	268.0	1.138	40.2
274.2	4.610	58.0	267.0	3.061	63.5	269.0	1.278	40.0
276.2	5.860	47.0	268.0	3.189	54.5	270.0	1.375	36.0
–	–	–	269.0	3.334	43.2	271.0	1.499	32.0
–	–	–	270.0	3.512	38.5	272.0	1.609	29.0
–	–	–	271.0	3.732	32.3	273.0	1.739	27.0
–	–	–	272.0	3.967	29.0	–	–	–

表2 CH₄水合物和CO₂水合物模型参数

Table 2 Model parameter values for CH₄ hydrate and CO₂ hydrate

Parameters	Values	
	CH ₄ hydrate	CO ₂ hydrate
$\Delta\mu_w^0$ (J mol ⁻¹)	1263	1380.8
$(\Delta H_w^0)_{ice}$ (J mol ⁻¹)	1389	1300
$(\Delta H_w^0)_{liq}$ (J mol ⁻¹)	-4622	-4711
ΔC_p^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-34.583 ^{a)}	-34.583 ^{a)}
	3.315 ^{b)}	3.315 ^{b)}
ΔV_w (cm ³ mol ⁻¹)	2.9959	2.9959
σ_{hw} (J m ⁻²)	0.0267	0.0267
<i>b</i> (mol K ²)	0.189 ^{a)}	0.189 ^{a)}
	0.121 ^{b)}	0.121 ^{b)}
<i>A_i</i> (K Pa ⁻¹)	0.7299×10 ⁻⁸ c)	2.0607×10 ⁻¹³ c)
	2.5103×10 ⁻⁷ d)	0.3152×10 ⁻⁷ d)
<i>B_i</i> (K)	3267.99 ^{c)}	5582.46 ^{c)}
	2782.94 ^{d)}	2934.69 ^{d)}

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

图2和3中多孔硅胶(平均孔径为7, 5 nm)中CH₄水合物相平衡条件预测值和实测值的对比一致性说明该相平衡模型总体上能有效地预测多孔介质中CH₄水合物的相变条件. 然而, 在图3中, 当温度小于266.2 K时,

表3 与沉积物相关模型参数

Table 3 Model parameters involving sediment characteristics

Parameters	CH ₄ (7 nm)	CH ₄ (5 nm)	CO ₂ (7.5 nm)
p_0^h (MPa)	6.0	9.8	6.8
m_h	0.66	0.81	0.81

相平衡模型的预测值比实测值偏小. 造成这种情况可能存在以下几种原因: (1) 用于模型计算采用的水合物饱和度为估算值, 估算所得水合物饱和度存在的误差; (2) 计算第二组模型参数 p_0^h 和 m_h 选用的相平衡数据点不够充分, 没有完全体现沉积物孔径大小分布特征对相平衡关系的影响.

图4给出了多孔硅胶(平均孔径7.5 nm)中CO₂水合物相平衡条件模型预测值与试验实测值的比较结果, 二者具有很好的一致性, 有力地说明了本文提出的相平衡关系模型也能有效地描述多孔介质中CO₂水合物相平衡条件. 此外, 纯CO₂水合物相平衡预测结果与试验数据点的对比显示了该相平衡模型能很好的描述纯CO₂水合物的相平衡条件. 值得注意的是, 多孔硅胶(平均孔径7.5 nm)中CO₂水合物较低温度范围内的相平衡线与纯水合物相平衡线重合, 这主要是由于在低温范

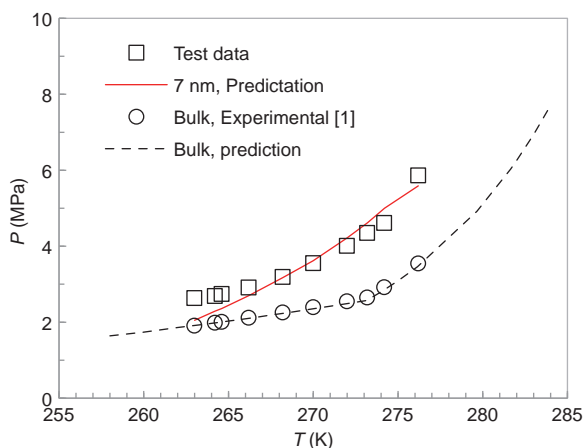


图2 (网络版彩图)硅胶(7 nm)中CH₄水合物相平衡条件模型值与试验值

Figure 2 (Color online) Comparison of predicted results and experimental data for CH₄ hydrate in silicon gel (7 nm).

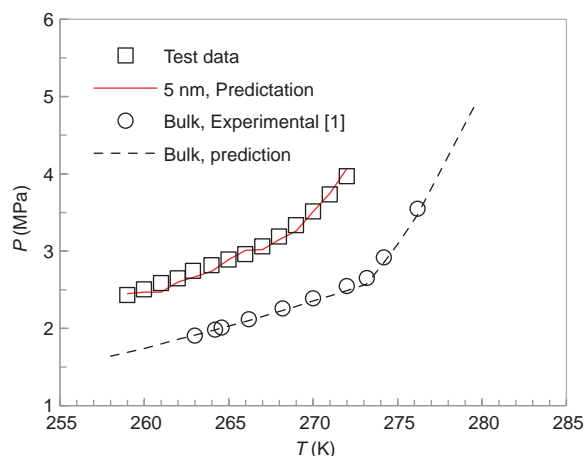


图3 (网络版彩图)硅胶(5 nm)中CH₄水合物相平衡条件模型值与试验值

Figure 3 (Color online) Comparison of predicted results and experimental data for CH₄ hydrate in silicon gel (5 nm).

围内水转化成固态冰,冰-水合物界面张力很小,并不对水合物的相平衡条件下产生明显影响。

根据以上验证分析,可知本宏观相平衡模型已具备了考虑相变过程中沉积物孔径分布对其中水合物的相平衡条件的能力,能有效预测沉积物中水合物的相平衡关系。此外,该模型中描述水-水合物界面吸力随水合物饱和度变化规律的模型参数不再涉及微观层面参数,如平均孔径大小、孔径大小均方差等。模型参数易于测定。

然而,本相平衡模型仍需要进一步验证,主要原因为:(1) 本文对模型的验证的实测数据缺少水合物饱和度,用于模型预测的水合物饱和度为估算所得,存在一定误差;(2) 本文选用试验数据点为人工多孔硅胶,与自然实际环境中沉积物物理化学性质具有一定的差异,该模型仍需要针对于自然实际沉积物情况进行验证。因此,作者下一步工作将重点针对于自然实际沉积物情况测试CH₄水合物和CO₂水合物的相平衡条件,并且测试沉积物中水合物的饱和度,建立相变过程中P-T-S_h的三维关系,用于此模型的进一步验证。

6 结论

本文通过对比分析沉积物孔径尺寸分布特征对其非饱和状态气-水界面吸力与水合物相变过程中水合物-水界面吸力的影响机理,发现二者存在相似之处。

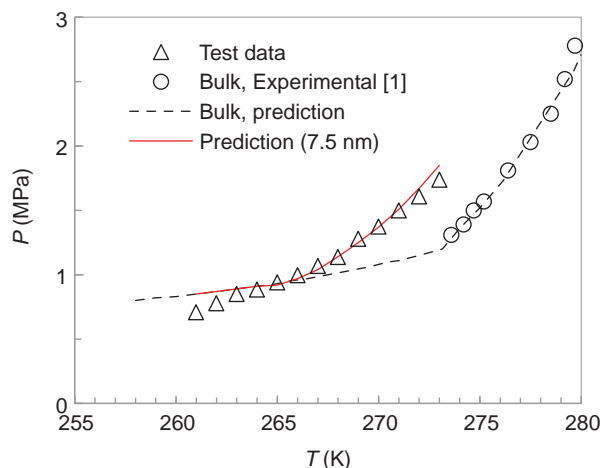


图4 (网络版彩图)硅胶(7.5 nm)中CO₂水合物相平衡条件模型值与试验值

Figure 4 (Color online) Comparison of predicted results and experimental data for CO₂ hydrate in silicon gel (7.5 nm).

在此基础上,参考描述非饱和状态下沉积物气-水界面吸力随水饱和度的变化规律的V-G模型,提出了考虑沉积物中水合物相变过程中水合物-水界面吸力随水合物饱和度变化规律的数学表达式。综合已有的van der Waals-Platteeuw热力学模型,建立了考虑沉积物毛细效应影响的宏观相平衡模型。在该模型中,描述参与相变反应的水的毛细效应势能项的模型参数不再涉及沉积物孔径大小等微观层面参数,所有参数均为采用相平衡试验数据点反算的宏观模型参数,并且所需要

的相平衡试验数据点只需要大于或等于3个即可. 通过模型预测结果与试验相平衡数据点进行对比, 说明该模型具有令人满意的预测精度. 需要说明的是, 验证该模型所采用的相平衡试验数据点的饱和度由估算而

来, 并不是实际测试所得, 在和模型预测结果的对比过程中会存在一些误差. 此外, 缺少实际自然沉积物中水合物的相平衡数据的验证. 这些将是下一步工作的重点.

参考文献

- 1 Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases. New York: CRC Press, 1998
- 2 Klauda J B, Sandler S I. Global distribution of methane hydrate in ocean sediment. *Energy Fuels*, 2005, 19: 459–470
- 3 Waite W F, Santamarina J C, Cortes D D, et al. Physical properties of hydrate-bearing sediments. *Rev Geophys*, 2009, 47: RG4003
- 4 Moridis G J, Collett T S, Boswell R et al. Toward production from gas hydrates: Current status, assessment of resources, and simulation-based evaluation of technology and potential. *Soc Petrol Eng*, 2009, 5: SPE-114163-PA
- 5 Tang L G, Li X S, Feng Z P, et al. Control mechanisms for gas hydrate production by depressurization in different scale hydrate reservoirs. *Energy Fuels*, 2007, 21: 227–233
- 6 Seo Y, Lee H. Hydrate phase equilibria of the ternary $\text{CH}_4+\text{NaCl}+\text{water}$, $\text{CO}_2+\text{NaCl}+\text{water}$ and $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{water}$ mixtures in silica gel pores. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 889–894
- 7 Sun S C, Kong Y Y, Zhang Y, et al. Phase equilibrium of methane hydrate in silica sand containing chloride salt solution. *J Chem ThermoDyn*, 2015, 90: 116–121
- 8 Ben Clennell M, 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 Geophys Res*, 1999, 104: 22985–23003
- 9 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 Geophys Res*, 1999, 104: 23005–23022
- 10 Lee S, Seo Y. Experimental measurement and thermodynamic modeling of the mixed $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ clathrate hydrate equilibria in silica gel pores: Effects of pore size and salinity. *Langmuir*, 2010, 26: 9742–9748
- 11 Handa Y P, Stupin D Y. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica gel pores. *J Phys Chem*, 1992, 96: 8599–8603
- 12 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 Phys Chem B*, 2002, 106: 820–826
- 13 Uchida T, Takeya S, Chuvilin E M, et al. Decomposition of methane hydrates in sand stone clays and glass beads. *J Geophys Res Solid Earth*, 2004, 109: B05206
- 14 Zhang P, Wu Q B, Wang Y M. Water transfer rules during methane hydrate formation and dissociation inside saturated coarse sand and loess (in Chinese). *Chin J Geophys*, 2011, 54: 1071–1078 [张鹏, 吴青柏, 王英梅. 饱和粗砂、粉土内甲烷水合物形成与分解过程中的水分迁移规律. *地球物理学报*, 2011, 54: 1071–1078]
- 15 Yan R T, Wei H Z, Wu E L, et al. Stability condition of CO_2 hydrate in silts (in Chinese). *CIESC J*, 2011, 62: 889–894 [颜荣涛, 魏厚振, 吴二林, 等. 粉土中 CO_2 水合物的稳定性条件. *化工学报*, 2011, 62: 889–894]
- 16 Liu C L, Ye Y G, Sun S C, et al. Experimental studies on the P-T stability conditions and influencing factors of gas hydrate in different systems. *Sci China Earth Sci*, 2013, 56: 594–600 [刘昌岭, 业渝光, 孙始财, 等. 不同体系下天然气水合物P-T稳定条件及其影响因素的实验研究. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43: 406–413]
- 17 Wilder J W, Smith D H. Dependencies of clathrate hydrate dissociation fugacities on the inverse temperature and inverse pore radius. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 2819–2825
- 18 Smith D H, Wilder J W, Seshadri K. Thermodynamics of carbon dioxide hydrate formation in media with broad pore-size distributions. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 5192–5198
- 19 Sun R, Duan Z. An accurate model to predict the thermodynamic stability of methane hydrate and methane solubility in marine environments. *ChemGeol*, 2007, 244: 248–262
- 20 Barmavath T, Mekala P, Sangwai J S. Prediction of phase stability conditions of gas hydrates of methane and carbon dioxide in porous media. *J*

- Nat Gas Sci Eng, 2014, 18: 254–262
- 21 Song Y, Wang S, Jiang L, et al. Hydrate phase equilibrium for CH₄-CO₂-H₂O system in porous media. *Can J Chem Eng*, 2016, 94: 1592–1598
 - 22 Clarke M A, Pooladi-Darvish M, Bishnoi P R. A method to predict equilibrium conditions of gas hydrate formation in porous media. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 2485–2490
 - 23 Klauda J B, Sandler S I. Predictions of gas hydrate phase equilibria and amounts in natural sediment porous media. *Mar PetGeol*, 2003, 20: 459–470
 - 24 Yan R T, Wei H Z, Wu E L, et al. A phase equilibrium model for gas hydrates considering pore-size distribution of sediments (in Chinese). *Acta Phys-Chim Sin*, 2011, 27: 295–301 [颜荣涛, 魏厚振, 吴二林, 等. 一个考虑沉积物孔径分布特征的水合物相平衡模型. *物理化学学报*, 2011, 27: 295–301]
 - 25 Tian H H, Wei C F, Wei H Z, et al. A NMR- based analysis of drying process of compacted clayey sands (in Chinese). *Rock Soil Mech*, 2014, 35: 2129–2136 [田慧会, 韦昌富, 魏厚振, 等. 压实黏质砂土脱湿过程影响机制的核磁共振分析. *岩土力学*, 2014, 35: 2129–2136]
 - 26 van Genuchten M T. A closed-form equation for predication the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil sci Soc Am J*, 1980, 44: 892–898
 - 27 Fu X C, Shen W X, Yao T Y, et al. *Physical Chemistry* (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2005 [傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. *物理化学*. 北京: 高等教育出版社, 2005]
 - 28 Wilder J W, Seshadri K, Smith D H. Modeling hydrate formation in media with broad pore size distributions. *Langmuir*, 2001, 17: 6729–6735

A phase equilibrium model for hydrate in sediment accounting for pore capillary effect

YAN RongTao^{1*}, MU ChunMei^{1*}, ZHANG Qin¹, TIAN HuiHui²,
ZHOU JiaZuo² & WEI ChangFu^{1,2}

¹ GuangXi Key Laboratory of New Energy and Building Energy Saving, College of Civil Engineering and Architecture, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

² Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China

The hydrate phase equilibrium relationship is the one of the most fundamental issues in the hydrate related research area. In the procedure for developing a phase equilibrium model, it is critical to address the influence of pore capillary effect of sediment. This paper firstly compares the influence mechanisms of pore size distribution on water-gas suction in unsaturated soil and on hydrate-water capillary suction during hydrate phase transition, and finds that both influence mechanisms are similar to each other. With reference to the existing formula used for describing the relationship of water-gas suction and water saturation, such as V-G model, an expression for relating hydrate-water capillary suction to hydrate saturation is presented. Combined with the van der Waals-Platteeuw thermodynamic model, a modified phase equilibrium model for hydrate in sediment accounting for pore capillary effect is proposed. Furthermore, an approach for quantifying model parameters is developed. Compared to the existing models, the micro model parameters, such as pore diameter, are not involved in the proposed model. Instead, the model parameters are macro variables, and can be calculated from the measured phase equilibrium data of hydrate in sediment. Finally, part of experimental data is used to determine the model parameters, and the other part of experimental data is employed to verify the proposed phase equilibrium model. Through the comparison of the model predicated results and experimental data, it have been demonstrated that the proposed model is able to effectively predicate the phase equilibrium condition for hydrate in sediment. Note that, the proposed phase equilibrium model is needed to be verified in the following work because of shortage of relative experimental data.

gas hydrate, capillary influence, phase equilibrium model

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

doi: 10.1360/SSPMA2018-00155