



粉土中二氧化碳水合物分解过程的核磁试验研究

田慧会¹, 韦昌富^{1*}, 颜荣涛², 陈合龙³

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. 桂林理工大学土木与建筑工程学院, 桂林 541004;

3. 湖北理工学院土木与建筑工程学院, 黄石 435003

*联系人, E-mail: cfwei@whrsm.ac.cn

收稿日期: 2018-04-28; 接受日期: 2018-06-26; 接受日期: 2018-08-30

国家自然科学基金(批准号: 41502301, 51639008, 11562007)资助项目

摘要 多孔介质中天然气水合物的相变条件及分解过程是研究水合物开采的核心问题. 本文基于核磁共振技术探测了粉土中二氧化碳水合物分解过程中液态水的含量与分布并计算了水合物饱和度. 实验结果表明在水合物分解过程中随着温度的升高小孔隙中的水合物先分解, 随后大孔隙中的水合物开始分解; 由分解过程中试样表面弛豫率并没有发生变化, 可以排除水合物在土颗粒表面形成的现象, 推断水合物应该赋存在粉土孔隙中间位置; 粉土中二氧化碳水合物的相平衡条件为 P - T - S_h 空间中的一条曲线, 代表了具体的试验路径; 试验前后粉土 T_2 分布曲线变化较大, 说明水合物生成与分解过程中试样微观结构发生了变化, 主要表现为小孔隙体积变少, 相应的大孔隙体积变多; 在 4°C 时随着二氧化碳的消耗, 水合物饱和度反而有轻微降低的现象, 表明试验过程中水合物水合数变小.

关键词 二氧化碳水合物, 相平衡, 核磁共振, 水合物饱和度, 微观结构

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

1 前言

天然气水合物是一种在一定范围的高温低压下由水分子和碳氢化合物分子形成的非化学计量的笼型结晶态固体化合物, 广泛分布于海底沉积物和大陆永久冻土层中^[1]. 在标准状态下, 1单位体积的天然气水合物可释放多达162单位体积的天然气^[2]. 由于储量巨大, 天然气水合物已成为一种广受关注的新型战略性替代能源, 如何安全、有效地对其进行开发利用已成为当

前的研究重点^[3-8]. 人类开采活动会导致天然气水合物分解, 从而在土层中产生水和大量的天然气. 在海底环境中, 水合物分解将使含水合物地层发生软化甚至液化, 土体强度急剧降低, 土层压缩性升高, 从而导致大范围的海底沉降、失稳、滑坡等工程地质灾害^[9,10]. 另外, 水合物分解后释放出大量的甲烷等天然气, 这些气体如果没有被捕获而进入大气层会导致全球气候的温室效应. 因此, 明确孔隙介质中天然气水合物稳定存在的温压条件, 也即孔隙介质中的水合物相平衡条件

引用格式: 田慧会, 韦昌富, 颜荣涛, 等. 粉土中二氧化碳水合物分解过程的核磁试验研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 034615
Tian H H, Wei C F, Yan R T, et al. A NMR-based analysis of carbon dioxide hydrate dissociation process in silt (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 034615, doi: 10.1360/SSPMA2018-00151

及分解过程对于水合物资源的准确评价及合理开发利用都有十分重要的意义。

在水合物试验研究中, Yousif和Sloan^[11]在砂岩中研究了天然气水合物的形成和分解过程, 发现水合物分解速率是分解压力的函数. Uchida等人^[12]在名义孔径为10, 30和50 nm的维克玻璃珠中合成了甲烷水合物, 名义孔径为30和50 nm的维克玻璃珠中水合物相平衡条件与大体积水合物的相平衡条件差别不大. 于是Smith等人^[13,14]在名义孔径为3, 5和7.5 nm的硅胶颗粒中合成了甲烷水合物, 提出一种新的水合物相平衡概念模型并结合计算模型对实验数据作了解释. Handa和Stupin^[15]在名义孔径为7 nm的硅胶中合成了甲烷和丙烷水合物, 研究了水合物的热力学性质和分解特性, 发现硅胶中水合物的相平衡压力比纯水合物的压力高20%–100%. Kneafsey等人^[16]结合CT研究了砂样中甲烷水合物合成与分解过程中水分的迁移问题. Zhang等人^[17]研究了0°C以下二氧化碳水合物在孔隙介质中的形成过程并证实了水合物相平衡条件的孔隙效应. Khlebnikov等人^[18]研究了多孔介质中天然气水合物生长动力过程. 上述试验结果表明孔隙效应是水合物相平衡条件的一个基本现象, 但文献中采用的多孔介质多为人工材料, 与天然沉积物有一定的差距. 另外试验中很少测试孔隙介质中水合物饱和度.

由于天然气水合物对环境变化非常敏感, 固-液-气三相组成随温度压力变化而迅速变化, 使得测试与分析HBS孔隙中各相组分含量与分布非常困难. 尽管目前进行的有关水合物生成与分解的实验研究不少, 利用的技术手段也很多, 但水合物形成与分解过程的研究多采用间接法, 即通过研究试验系统的浓度或温压变化^[19–22]等物性参数, 经过计算来反算水合物形成过程中的物质转化, 如超声波检测技术、时域反射技术(TDR)、CT技术、红外扫描技术等. 然而这些方法都不是直接测量反应物或生成物的量, 所以研究结果受实验环境和仪器精度以及计算误差的影响比较大.

质子核磁共振技术是一项研究单位体积中质子(即氢核)含量与分布的快速、无损探测技术. 由于水中氢核的核磁信号较强, 且水广泛存在于大自然中, 目前基于质子探测的核磁共振技术已广泛应用于医学、地质找水、岩土工程、食品和生物分析等领域^[23–25]. 其中核磁共振分析技术中的核磁共振信号正比于相应质子数, 可用于含水量的定量分析, 信号衰

减快慢(由弛豫时间表征)能够反映孔隙水所处的物理化学环境, 可用于分析多孔介质中的水分分布^[23]. Gao等人^[26]曾利用低场核磁共振(2 MHz)分析技术, 研究了THF和重水体系形成水合物过程中溶液与水合物中THF含量的变化, 并取得了很好的实验结果. 但重水不易制得, 因此不具有一般性, 且实验并没有考虑孔隙介质对水合物相平衡的影响.

本文利用核磁共振分析技术研究了粉土中二氧化碳水合物的分解过程, 测试了1°C–8°C时粉土的 T_2 (横向弛豫时间)分布, 探讨了二氧化碳水合物分解的微观过程及在粉土中的赋存状态. 同时基于核磁信号获得粉土中水合物饱和度, 确定了粉土中二氧化碳水合物的相平衡条件.

2 核磁共振理论背景

核磁共振是指具有自旋磁矩的质子群在均匀磁场(主磁场)与射频磁场的作用下, 宏观磁化矢量发生偏转, 失去平衡, 当射频停止后质子群从非平衡态恢复到平衡状态的过程. 质子群从非平衡态恢复到平衡态的过程中核磁信号开始自由衰减, 利用CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)序列可以获得核磁信号随时间的变化曲线简称为CPMG曲线. CPMG曲线包含了大量有关孔隙介质中水分含量与分布的信息. 首先曲线上的第一个点也即初始核磁信号与试样中的水分含量成正比^[27]. 因此核磁信号能用于确定土样含水量, 目前已有大量实验验证了此方法的可行性及精度^[28]. 同时CPMG曲线的形状与多孔介质中孔隙水 T_2 有关, 通过傅里叶转换, 可以得到土样中孔隙水的 T_2 时间分布曲线, 曲线下方的峰面积(即核磁信号, 无量纲)代表对应 T_2 范围内的含水量^[26,29]. 土样中孔隙水的 T_2 可以表示为^[24]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{\rho_2 S}{V} + \frac{1}{T_{2D}}, \quad (1)$$

式中, T_{2B} 表示在一个足够大的容器中测得的孔隙流体的 T_2 弛豫时间; T_{2S} 表示表面弛豫引起的孔隙流体的 T_2 弛豫时间; T_{2D} 表示梯度磁场下扩散引起的孔隙流体的 T_2 弛豫时间.

对于液态水, 相比 T_{2S} 和 T_{2D} , T_{2B} 很大, 因此 T_{2B} 对 T_2 的影响可以忽略, 同时假设材料满足快速扩散的条件, T_{2D} 对 T_2 的影响也可以忽略不计, 事实上, 对于多孔介

质中的孔隙水, 以上两个条件是可以满足的^[24,30]. 则土体中孔隙水的 T_2 值与其所处的土体内部孔隙结构直接相关, 即

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{S}{V}, \quad (2)$$

式中, S 和 V 分别为水分所处孔隙的表面积与体积, ρ_2 为横向弛豫率, 与土颗粒的表面物理化学性质有关^[24], 如颗粒表面顺磁性杂质的表面密度等.

假设土体中孔隙形状为柱形, 则式(2)又可简写为

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_2 \frac{2}{R}. \quad (3)$$

式(3)表明孔隙水 T_2 值与孔隙半径 R 成正比, 表明吸附水或小孔隙中水的 T_2 值比大孔隙中水的 T_2 值小, 基于此理论, 土样的 T_2 分布曲线就能反映岩土介质中孔隙水分布^[30]. 而曲线下方的峰面积(等价于初始核磁信号)代表对应 T_2 范围内的含水量, 因此核磁共振技术能测量岩土介质中的各类孔隙水的含量.

3 试验方法与过程

3.1 试验设备及材料

该试验采用了由苏州纽迈公司研制的型号为PQ-001的MiniNMR核磁共振分析仪. 核磁共振分析仪主要由永磁体、试样管、射频系统、温控系统和数据采集分析系统组成. 永久磁体磁场强度为0.52 T(特斯拉), 为了保证主磁场的均匀性与稳定性, 磁体温度维持在 $(32 \pm 0.01)^\circ\text{C}$, 试样管的有效测试区域为 $60 \text{ mm} \times \Phi 60 \text{ mm}$, 本试验中核磁测试系统接收机死时间约为 $70 \mu\text{s}$, 表明仪器在正式采样之前的等待时间为 $70 \mu\text{s}$.

试验中的蒸馏水为自制, 粉土取自黄河三角洲, 最小干密度为 1.3 g/cm^3 , 最大干密度为 1.7 g/cm^3 , 土体物性参数有风干含水率为1.22%, 比重 G_s 为2.71, 液限 w_L 为23.2%, 塑限 w_p 为12.1%, 塑性指数 I_p 为10.1%, 颗分曲线见图1. 试验采用了武汉翔云贸易有限公司提供的纯度高达99.9 mol%二氧化碳气体.

3.2 试验方法与步骤

由于二氧化碳水合物的形成需要高压条件, 因此二氧化碳水合物在置于高压室(体积约 35.83 cm^3)的聚四氟乙烯试样盒中合成(高 38.25 mm , 内径 24.5 mm), 高压室与试样盒均无核磁信号, 不会对核磁试验产生

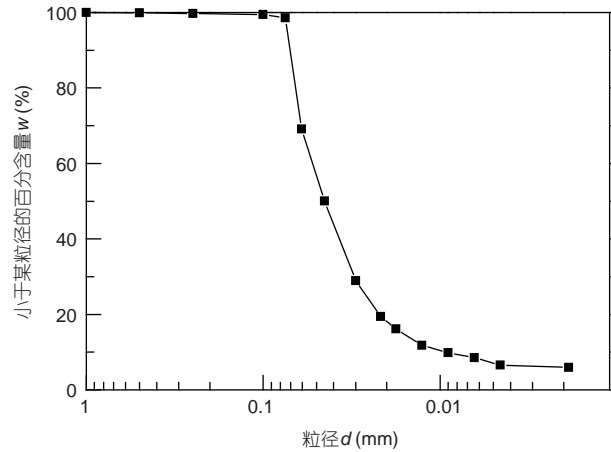


图1 粉土颗分曲线
Figure 1 Grain size distribution curves of silt.

干扰. 由于试样盒比较小, 为了使粉土中水分分布均匀, 同时也为了装样方便, 这里先配制含水量为12.5%散土, 随后将20 g散土装入圆柱形试样盒, 然后将3 g蒸馏水用滴管小心均匀地滴在试验盒中粉土表面饱和粉土. 用保鲜膜密封试样盒, 并放置48 h, 直到粉土中水分分布均匀. 最后将试验盒放入高压室. 为了减少气体杂质对二氧化碳水合物合成的影响, 对装有试样的高压室抽真空20 min, 经前期检测, 抽真空过程中土样的水分损失量不超过初始含水量0.5%, 可以忽略抽真空过程中试样水分的损失.

水合物分解试验可分为如下3步: (1) 气体溶解, 在排除气体杂质后向高压室中充入足量的二氧化碳气体使得水合物生成后能有足够的二氧化碳气体稳定粉土中的水合物, 静置24 h, 让二氧化碳气体充分溶解于孔隙水中, 直到高压室气压稳定; (2) 水合物生成, 由于孔隙介质中水合物生成与分解的相平衡条件存在滞回性, 这里选择分解过程中的温压条件作为水合物的相平衡条件, 为了加速水合物在孔隙中的成核与生成, 试验中水合物的初始合成温度为 -5°C , 并保持24 h以上, 直到高压室压力稳定不变, 表明水合物已充分生成; (3) 水合物分解, 本文采用多步升温法测试孔隙介质中水合物相平衡条件, 分解温度依次为 0°C - 1°C - 2°C - 3°C - 4°C - 5°C - 6°C - 7°C - 8°C , 以高压室压力不变视为水合物分解平衡. 每级温度平衡后从冷浴中取出高压室并用吸水巾把表面液体擦拭干净, 迅速放入核磁仪器的试样管中进行核磁试验. 试验过程中采用了与试样温度相当的低温氮气冲刷试样管中的高压室, 以

减小核磁试验过程中水合物分解对试验结果的影响. 每次核磁试验结束后立即取出高压室放入冷浴中施加下一级温度. 重复上述步骤, 直至试验完成. 本核磁试验采用CPMG序列测得CPMG曲线, 其中采样重复时间为1000 ms, 回波数为10000, 半回波时间为120 μs .

4 结果与讨论

4.1 粉土中二氧化碳水合物的分解特性

图2给出了水合物分解过程1°C–8°C时粉土的 T_2 分布曲线. 由于起始温度为1°C, 所以能够排除冰的影响. T_2 分布曲线中峰面积代表了含水量, T_2 代表液态水在粉土中的赋存位置, 因此由 T_2 分布曲线上存在两个峰可推断, 小峰范围为0.03–0.5 ms, 代表了小孔隙中的水, 大峰范围为0.5–100 ms, 代表了大孔隙中的水. 从分解过程中粉土 T_2 分布曲线的变化可以看出整个分解过程可以分为两阶段, 4°C前, 粉土 T_2 分布曲线基本不变, 表明水合物的分解可以忽略不计, 从5°C开始大小孔隙中核磁信号同时开始增加, 说明大小孔隙中的水合物同时开始分解, 随着温度逐渐升高, 小孔隙中核磁信号基本保持不变, 大孔隙中核磁信号越来越大, 因此可以推断小孔隙中水合物先于大孔隙中水合物分解完成.

导致水合物在相变上的这种时序性是因为相比纯水和孔隙中水, 小孔隙中水与吸附水受毛细作用与吸附作用的影响更强烈从而具有更小的热力学势能. 这也表明多孔介质中水合物的相平衡条件与孔隙半径

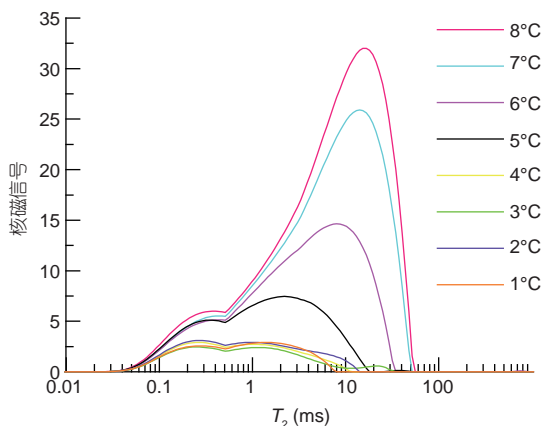


图2 (网络版彩图)水合物分解过程中 T_2 分布曲线
Figure 2 (Color online) T_2 distribution curves of silt during hydrate dissociation.

有关. 因此多孔介质中水合物的相平衡不仅是 P - T 空间的曲线, 而应是 P - T - R (R 为孔隙半径)空间中的曲面. 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, 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. 相同温度 T 下, 不同大小的毛细管中水合物对应的相平衡压力分别 $P_1 > P_2 > P_3 > P_4 > P_5 \dots$. 假设最开始土体中水合物饱和度 $S_h = 100\%$, 当沉积物中水合物随着温度的升高开始分解, 水合物从小孔隙开始分解, 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 (对应的水合物饱和度为 S_{h1}). 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 (对应的水合物饱和度为 S_{h2} , 此现象对应4°C→5°C时, 大小孔隙中核磁信号同时增加). 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, 对应的 S_h 不断减小. 因此多孔介质中的相平衡条件可以进一步表示成温度, 压力与水合物饱和度的关系即 P - T - S_h , 且相对于 P - T - R 有明显的优势, 首先本质上孔隙半径 R 是一个微量, 不易测得, 另外引入水合物饱和度更有利于对含水合物土的水力学性质如渗透系数和强度进行评估. 因此为了更深入地研究孔隙介质中水合物相平衡关系, 获得不同温压条件下水合物饱和度是关键.

另外, 从图2也可以看出水合物的分解并没有导致液态水的 T_2 分布曲线发生突变, 两个峰的位置没有发生显著移动, 由此判断在水合物分解过程中表面弛豫率并没有发生变化, 可以排除水合物在土颗粒表面形成的可能^[31,32]. 因为如果水-颗粒交界面被水-水合物交界面替代, 那么孔隙水的弛豫由在土颗粒表面的弛豫变为水合物表面的弛豫, 这必然导致 T_2 分布曲线整体向右移动并发生很大的变化. 因此可以推断绝大部分水合物应该在孔隙中间生长.

4.2 粉土中二氧化碳水合物的相平衡条件

基于核磁共振理论, 固态水分子(如冰和水合物等)的核磁信号衰减太快, T_2 约为5 μs , 远小于核磁接收机死时间70 μs , 以致核磁设备不能捕捉到这类水分

子的信号, 因此在水合物形成与分解过程中可以通过核磁信号的变化获得土体中液态水含量随温度与压力的变化, 从而反推出土体中水合物含量随温度与压力的变化. 本文选择CPMG曲线的初始点(A)代表了试样中所有液态水的信号, 因此水合物分解过程中核磁信号A的变化能够量化水合物的分解量. 为了计算水合物饱和度, 引入水分转化度 η :

$$\eta(T, P) = \frac{A_0 - A(T, P)}{A_0} \times 100\%, \quad (4)$$

其中, A_0 代表不含水合物时的粉土核磁信号, $A(T, P)$ 代表相应温压条件下粉土核磁信号.

利用式(4)计算了图2中各温压条件下的水合物饱和度, 见表1与图3. 由于粉土样为饱和状态, 这里将水分转化度等同水合物饱和度. 图3表明粉土中水合物相平衡条件是 P - T - S_h 空间中的一条曲线. 理论上粉土中的水合物相平衡条件应该是 P - T - S_h 空间中的一个曲面, 本试验结果只是该曲面上的一条曲线, 代表了具体的试验路径.

从表1与图3中可以发现两个反常的现象. 首先, 在 1°C - 3°C , 随着温度的升高, 压力保持不变, 根据气体状态方程可知高压室中二氧化碳气体减少, 同时水合物饱和度增加, 说明随着温度的升高, 水合物没有分解, 反而合成. 我们认为可能是升温过程中粉土微观结构发生变化, 导致孔隙水势能增加, 水合物继续生成. Uchida等人^[33]也发现了类似的现象. 为了证实实验过程中粉土微观结构的变化, 图4给出了试验前后粉土 T_2 分布曲线.

两条差异明显的 T_2 分布曲线表明试验过程中粉土

表 1 粉土中二氧化碳水合物相平衡数据

Table 1 Experimental data of carbon dioxide hydrate phase equilibrium in silt

T (K)	P (MPa)	核磁信号	S_h
274.15	2.1	158.808	0.85098
275.15	2.1	152.453	0.85695
276.15	2.1	127.945	0.87994
277.15	2.05	135.624	0.87274
278.15	2.2	298.203	0.72018
279.15	2.5	563.405	0.47132
280.15	2.82	911.081	0.14508
281.15	3	1104.339	0

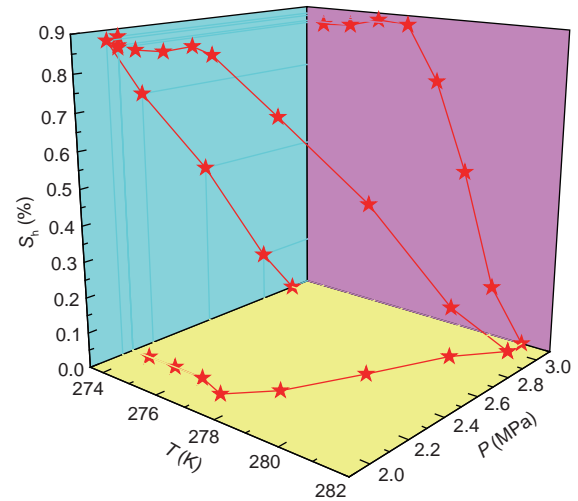


图 3 (网络版彩图)二氧化碳水合物 P - T - S_h 曲线

Figure 3 (Color online) P - T - S_h curve of carbon dioxide calculated based on proposed method.

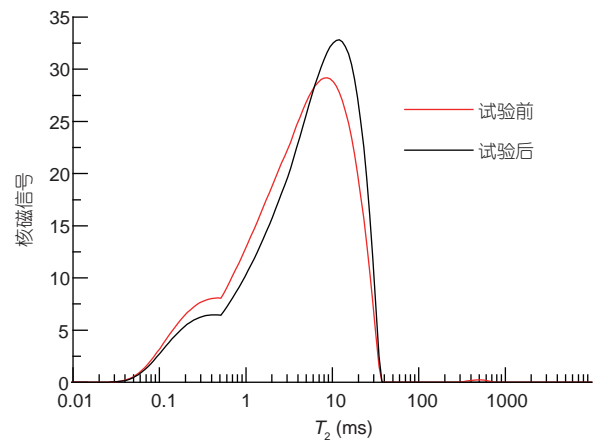


图 4 (网络版彩图)室温下试验前后粉土 T_2 分布曲线

Figure 4 (Color online) T_2 distribution curves before and after hydrate formation at room temperature.

微观结构发生了变化, 主要为小孔隙体积变少, 相应地, 大孔隙体积变多. 另外在 4°C 时, 气压与饱和度同时降低, 表明随着二氧化碳的消耗, 水合物饱和度反而有轻微降低. 排除漏气的可能, 由于水合物是非计量的化合物, 我们推断试验过程中水合数降低了, 这与文献中提到水合数会随着温压及溶液组分的变化而变化的现象一致^[1].

5 讨论和结论

基于核磁共振技术探测了粉土中二氧化碳水合物

分解过程中的 T_2 分布曲线. 由于核磁信号可用于含水量的定量分析, T_2 能够反映孔隙水所处的物理化学环境, 本文分析了粉土中二氧化碳水合物分解的微观过程并得到如下结论.

水合物分解过程中小孔隙中水合物先分解完, 随后大孔隙中水合物开始分解, 导致水合物在相变上的这种时序性是因为相比纯水和大孔隙中水, 小孔隙中水与吸附水受毛细作用与吸附作用的影响更强烈从而具有更小的热力学势能.

水合物的分解并没有导致液态水的 T_2 分布曲线发生突变, 说明水合物分解过程中表面弛豫率并没有发

生变化, 可以排除水合物在土颗粒表面形成的现象, 推断水合物应该赋存在粉土孔隙中间位置.

理论上粉土中的水合物相平衡条件应该是 $P-T-S_h$ 空间中的一个曲面, 本试验中粉土中二氧化碳水合物相平衡条件是 $P-T-S_h$ 空间中的一条曲线, 代表了具体的试验路径.

试验前后粉土 T_2 分布曲线的明显差异表明试验过程中粉土微观结构发生了变化, 主要表现为小孔隙相对变少, 大孔隙相对变多, 同时在 4°C 时随着二氧化碳的消耗, 水合物饱和度反而有轻微降低的现象也表明试验过程中水合物水合数变小.

参考文献

- 1 Sloan E D, Koh C A. Clathrate Hydrate of Natural Gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008
- 2 Kleinberg R L, Flaum C, Straley C, et al. Seafloor nuclear magnetic resonance assay of methane hydrate in sediment and rock. *J Geophys Res*, 2003, 108: 2137
- 3 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 Geophys Res*, 1999, 104: 22985–23003
- 4 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
- 5 Chen G J, Guo T M. Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts. *Fluid Phase Equilib*, 1996, 122: 43–65
- 6 Chen G J, Guo T M. A new approach to gas hydrate modelling. *Chem Eng J*, 1998, 71: 145–151
- 7 Sun R, Duan Z. An accurate model to predict the thermodynamic stability of methane hydrate and methane solubility in marine environments. *Chem Geol*, 2007, 244: 248–262
- 8 Duan Z, Li D, Chen Y, et al. The influence of temperature, pressure, salinity and capillary force on the formation of methane hydrate. *Geosci Front*, 2011, 2: 125–135
- 9 Yan R, Wei C. Constitutive model for gas hydrate-bearing soils considering hydrate occurrence habits. *Int J Geomech*, 2017, 17: 04017032
- 10 Santamarina J C, Ruppel C. The impact of hydrate saturation on the mechanical, electrical, and thermal properties of hydrate-bearing sand, silts, and clay. In: *Proceeding of the 6th International Conference on Gas Hydrates*. Vancouver, 2008
- 11 Yousif M H, Sloan E D. Experimental investigation of hydrate formation and dissociation in consolidated porous media. *Society of Petroleum Engineers of AIME, SPE*, 1990
- 12 Uchida T, Ebinuma T, Ishizaki T. Dissociation condition measurements of methane hydrate in confined small pores of porous glass. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 3659–3662
- 13 Smith D H, Wilder J W, Seshadri K. Methane hydrate equilibria in silica gels with broad pore-size distributions. *AIChE J*, 2002, 48: 393–400
- 14 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
- 15 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
- 16 Kneafsey T J, Tomutsa L, Moridis G J, et al. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample. *J Pet Sci Eng*, 2007, 56: 108–126
- 17 Zhang X M, Li Q P, Wu Q B, et al. Experimental study on the characteristics of CO_2 hydrate formation in porous media below freezing point. *China Petrol Process Petrochem Tech*, 2015, 17: 32–38
- 18 Khlebnikov V N, Antonov S V, Mishin A S, et al. Major factors influencing the generation of natural gas hydrate in porous media. *Nat Gas*

- Industry B, 2017, 4: 442–448
- 19 Sun Y H, Li S L, Zhang G B, et al. Hydrate phase equilibrium of $\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{CO}_2$ gas mixtures and cage occupancy behaviors. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 8133–8142
- 20 Ma Y H, Gou L T, He X X, et al. Study on the formation kinetics of THF hydrate above 0°C . *Nat Gas Geosci*, 2006, 17: 244–248
- 21 Cruz Duarte A R, Peters C J, Zevenbergen J F. Kinetics of formation and dissociation of sII hydrogen clathrate hydrates. In: *The 6th International Conference on Gas Hydrates*. Vancouver, 2008
- 22 Sun C Y, Chen G J. The kinetics of hydrate growth for (Nitrogen+Tetrahydrofuran+Water) system (in Chinese). *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*, 2005, 21: 99–105 [孙长宇, 陈光进. (氮气+四氢呋喃+水)体系水合物的生长动力学. *石油学报(石油加工)*, 2005, 21: 99–105]
- 23 Coates G R, Xiao L L, Prammer M G. *NMR Logging Principles and Application*. Houston: Halliburton Energy Services Publication, 1999
- 24 Jaeger F, Bowe S, Van As H, et al. Evaluation of ^1H NMR relaxometry for the assessment of pore-size distribution in soil samples. *Eur J Soil Sci*, 2009, 60: 1052–1064
- 25 Nakashima Y, Mitsuhashi Y, Nishiwaki J, et al. Non-destructive analysis of oil-contaminated soil core samples by X-ray computed tomography and low-field nuclear magnetic resonance relaxometry: A case study. *Water Air Soil Pollut*, 2011, 214: 681–698
- 26 Gao S, Chapman W G, House W. Application of low field NMR T_2 measurements to clathrate hydrates. *J Magn Reson*, 2009, 197: 208–212
- 27 Ishizaki T, Maruyama M, Furukawa Y, et al. Premelting of ice in porous silica glass. *J Cryst Growth*, 1996, 163: 455–460
- 28 Black P B, Tice A R. Comparison of soil freezing curve and soil water curve data for windsor sandy loam. *Water Resour Res*, 1989, 25: 2205–2210
- 29 Bird N R A, Preston A R, Randall E W, et al. Measurement of the size distribution of water-filled pores at different matric potentials by stray field nuclear magnetic resonance. *Eur J Soil Sci*, 2005, 56: 135–143
- 30 Jaeger F, Shchegolikina A, As H V, et al. Proton NMR relaxometry as a useful tool to evaluate swelling processes in peat soils. *Open Magn Reson J*, 2010, 3: 27–45
- 31 Godefroy S, Korb J P, Fleury M, et al. Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media. *Phys Rev E*, 2001, 64: 021605
- 32 D'orazio F, Bhattacharja S, Halperin W P, et al. Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass. *Phys Rev B*, 1990, 42: 9810–9818
- 33 Uchida T, Takeya S, Chuvilin E M, et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads. *J Geophys Res*, 2004, 109: B05206

A NMR-based analysis of carbon dioxide hydrate dissociation process in silt

TIAN HuiHui¹, WEI ChangFu^{1*}, YAN RongTao² & CHEN HeLong³

¹ State Key Laboratory Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China;

² College of Civil Engineering and Architecture, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

³ School of Civil Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China

It is necessary to determine the equilibrium condition and dissociation process of natural gas hydrate in porous media in the evaluation and recovery of natural gas hydrate as an energy resource. Based on the NMR technique, the liquid water content and distribution during hydrate dissociation process in the silt were detected and the hydrate saturations were calculated. The results showed that the hydrate in the small pores dissociated first as the increase of temperature, and then the hydrate in the macropores began to dissociate. Since the surface relaxivity of sample kept unchanged during the hydrate dissociation process, it was inferred that the hydrate cannot coat soil particles and hydrate grown in the middle of pore. The phase equilibrium condition of carbon dioxide hydrate in silt was a curve in P - T - S_h space, which indicated the specific experimental path. Variation of T_2 distribution curves of silt before and after hydrate formation/dissociation verified the microstructure alteration during the test and small pores decreased and correspondingly large pores increased. As the temperature increased to 4°C, hydrate saturation decreased with carbon dioxide consumption, which indicated that hydrate number decreased during hydrate dissociation process.

carbon dioxide hydrate, phase equilibrium, nuclear magnetic resonance, hydrate saturation, microstructure

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

doi: 10.1360/SSPMA2018-00151