

研究论文

粉土中 CO₂ 水合物的稳定性条件

颜荣涛¹, 魏厚振¹, 吴二林¹, 鲁晓兵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, 湖北 武汉 430071;

² 中国科学院力学研究所, 北京 100190)

摘要: 测定纯 CO₂ 水合物和干密度为 1.40、1.50、1.65 g·cm⁻³ 粉土中 CO₂ 水合物的稳定性条件。通过实验数据的对比分析, 表明了粉土孔隙效应对 CO₂ 水合物稳定性条件具有重要影响, 较于纯水合物, 粉土中水合物稳定性压力更高、温度更低。另外, 比较了不同初始分解温度下 1.50 g·cm⁻³ 粉土中 CO₂ 水合物的稳定性条件, 证明了水合物初始分解温度会对沉积物中水合物的稳定性条件测定产生影响。最后, 基于修正的 van der Waals-Platteeuw 热力学模型对干密度为 1.65 g·cm⁻³ 粉土中 CO₂ 水合物稳定性条件进行分析, 发现毛细效应对水合物稳定性条件的影响程度不是恒定的, 随着水合物的分解, 孔隙毛细效应逐步减弱, 对水合物的稳定性条件影响逐渐减小。

关键词: 粉土; CO₂ 水合物; 毛细效应; 稳定性条件

中图分类号: TE 58

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157(2011)04-0889-06

Stability condition of CO₂ hydrate in silts

YAN Rongtao¹, WEI Houzhen¹, WU Erlin¹, LU Xiaobing², WEI Changfu¹

(¹ State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, Hubei, China; ² Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Evaluation of stability condition is an important issue in the study of gas hydrate. In this study, the stability conditions for the bulk CO₂ hydrate and the CO₂ hydrate in silts with dry densities 1.40 g·cm⁻³, 1.50 g·cm⁻³ and 1.65 g·cm⁻³, respectively, are measured and compared. It is shown that the pore effect of silts affects the stability of CO₂ hydrate. Compared with the bulk hydrate, the hydrate in the silts has higher equilibrium pressure and lower equilibrium temperature. In addition, the initial dissociation temperature of pore hydrate may affect the stability of hydrate in the silts. Based on the modified van der Waals-Platteeuw model, the stability conditions of gas hydrate in the silt with density 1.65 g·cm⁻³ are analyzed. It is found that the effect of capillarity on the stability varies. As the hydrate in the silt dissociates, the capillary effect diminishes.

Key words: silts; CO₂ hydrate; capillary effect; stability conditions

2010-08-03 收稿初稿, 2010-10-10 收到修改稿。

联系人: 韦昌富。第一作者: 颜荣涛 (1984-), 男, 博士研究生。

基金项目: 中科院“百人计划”择优支持项目; 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-JS108); 岩土力学与工程国家重点实验室开放基金项目 (Z000801); 国家科技重大专项课题 (2008ZX05026-004-10)。

Received date: 2010-08-03

Corresponding author: WEI Changfu, cfwei@whrsm.ac.cn

Foundation item: supported by the ‘One Hundred Talents’ Program, Chinese Academy of Sciences, the Project of Knowledge Innovation, Chinese Academy of Sciences (KZCX2-YW-JS108), the Open Fund of State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering (Z000801) and the Special Project of National Science and Technology (2008ZX05026-004-10).

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分子质量比较低的气体(如 CH_4 、 CO_2 等,主要是 CH_4 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类冰状的固体物质^[1]。它以其巨大的储量,被各国学者认为是一种新型战略性替代能源,同时也被认为在海底地质灾害和全球气候变化中起着不可忽视的作用。因此,天然气水合物的研究日益受到了能源、环境、地质岩土等领域众多学者的广泛关注^[2-5]。

水合物稳定性条件的确定是水合物研究的一个关键问题。稳定性条件就是确定水合物形成或分解的温压条件。它是确定天然气水合物潜在分布区域和计算储量大小等问题的重要依据,因此水合物稳定性条件一直是水合物领域研究的重点与热点问题之一^[6-12]。在 20 世纪 90 年代以前,水合物的稳定性问题研究主要集中于纯水体系中水合物的合成分解研究,建立的模型已趋于成熟。Handa 等^[8]通过测试平均孔径为 7 nm 的石英玻璃中甲烷和丙烷水合物稳定性条件,发现小孔隙能使稳定性条件发生改变,即在温度相同条件下对应的平衡压力更高,而在压力相同条件下对应的平衡温度更低。这种小孔隙对水合物稳定性条件的影响被称为孔隙毛细效应^[6,7]。Anderson 等^[10]通过测试多孔硅胶中的 CO_2 和 CH_4 水合物的稳定性条件,得出了与 Handa 等^[8]相同的结论,并且利用 Gibbs-Thomson 函数计算出了冰-水、 CO_2 水合物-水、 CH_4 水合物-水的界面张力分别为 (32 ± 2) 、 (30 ± 3) 、 (32 ± 3) $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。同时,还有其他学者也通过实验验证了这一现象,并且建立了考虑毛细效应的理论模型^[6,7,12-13]。

前人研究孔隙毛细效应的水合物稳定性实验的赋存介质多为以硅胶粉和微玻璃珠为主的人工材料^[8-11],针对于自然沉积物(如砂、粉土和黏土)中水合物的稳定性条件的测定比较少,能否把这种人工材料实验得出结论应用到自然沉积物中仍然是一个疑问。为了较真实地理解自然沉积物对其中水合物的影响,本文测定了不同干密度粉土中 CO_2 水合物的稳定性条件,分析了粉土对其中水合物的稳定性的影响机理,同时也为进一步的研究提供了基础性的实验数据。

1 实验部分

1.1 实验原理

测试水合物的稳定性条件即测试水合物形成或分解的温度、压力条件。本测试实验在定容系统中,通过分步加热升温分解系统中 CO_2 水合物来实行。系统中的 CO_2 气体和水在高压低温条件下合成水合物,随后升温分解。当系统温度升高到设定温度(此时温度压力条件无法使水合物稳定)并保持稳定,系统中的水合物开始分解,由于系统体积不变,水合物会导致系统压力升高。当系统达到平衡时,水合物不发生分解也不合成,系统压力不变,此时压力和温度即为水合物的稳定性平衡点。再逐步升温,测得下一级稳定性平衡点。

1.2 实验装置和材料

实验采用自行设计后委托江苏海安石油科技仪器有限公司加工的含天然气水合物沉积物稳定性条件测试装置(图 1)。实验装置主要包括高压反应容器、调压系统、控温系统、气源和采集装置 5 个方面。反应容器耐压 40 MPa,内部容积 405 ml,内置容积 120 cm^3 用于放置土样的内筒。温度测试采用直径 3 mm,精度 ± 0.1 $^\circ\text{C}$ 的 Pt100 型铂电阻温度传感器。压力传感器量程 0~15 MPa,精度为 0.1% F·S。反应容器内土样温度由恒温水槽与恒温制冷装置之间循环水浴控制,温度控制范围 -20~20 $^\circ\text{C}$,温度波动值 ± 0.1 $^\circ\text{C}$ 。实验开始前各传感器都进行了校正。

实验土样相对密度 2.70,颗粒分布如表 1 所示,最小干密度为 1.33 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,最大干密度为 1.70 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,定名为粉土。根据不同的干密度控制进行了 3 组粉土中水合物稳定性条件测试,3 组土样(编号分别为 S1、S2、S3)的干密度分别为 1.40、1.50、1.65 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,对应的含水率分别为 30.0%、27.0%、21.1%。实验气体采用武汉翔云工贸有限责任公司提供的纯度为 99.9% 的 CO_2 气体。

1.3 实验方法与步骤

首先进行纯水合物的稳定性条件测试,随后测试 3 种不同干密度粉土中 CO_2 水合物的稳定性条件,其中 S2 土样采用不同初始分解温度(其他因素完全一样)测得了三组稳定性条件。纯水合物的稳定性条件的测试比较简单,这里不加以说明。下面主要介绍在粉土中测试水合物稳定性条件的过程。

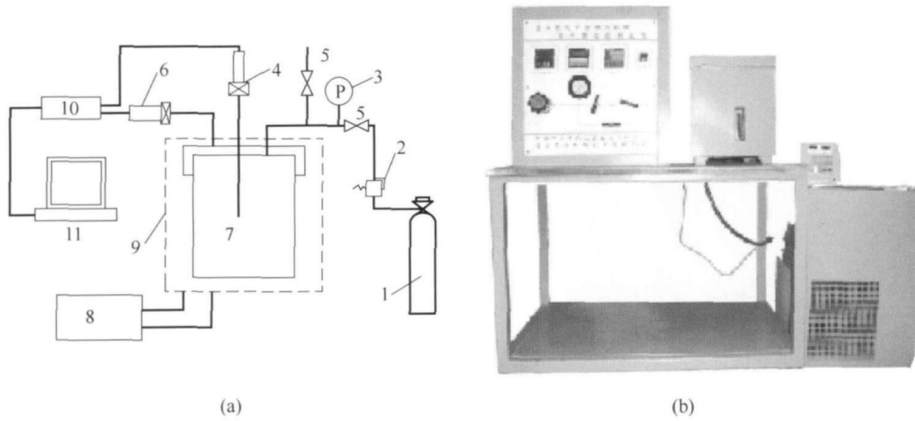


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental equipment

1—gas cylinder; 2—regulator; 3—pressure gauge; 4—temperature sensor; 5—valve;
6—pressure sensor; 7—high pressure reaction vessel; 8—temperature controller;
9—cooling bath; 10—data acquisition; 11—computer

表 1 土颗粒大小分布

Table 1 Distribution of soil particle sizes

Particle size range / mm	Size distribution / %
≥0.075	34.5
0.075—0.05	30.5
0.05—0.005	35
≤0.005	0

实验前首先按照设定的干密度将相应质量的粉土采用分层压实法均匀装入内筒, 随后利用滴管均匀地向土样中加入相应质量的除离子蒸馏水, 再把土样放入保湿缸内养护 24 h 使得土样中水分分布均匀。

实验开始把装有粉土的土样内筒放入反应容器中, 安装密封好各接口。利用氮气进行检漏保证装置的气密性完好。通过抽真空排除装置中的杂异气体, 抽真空时间为 20 min 左右。经前期实验测定, 抽真空过程土样的水分损失不足 0.5%, 可忽略土样中水分损失影响。向反应容器中通入适量 CO₂ 气体 (CO₂ 气体量必须保证有足够的气体使水合成 CO₂ 水合物并且保证水合物的稳定), 其中 CO₂ 气体的压力不宜超过 CO₂ 液、气、液态水、固态水合物的上四相点的压力。随后降低温度使气体和孔隙水形成水合物, 此过程大概需要 4 d 时间。当系统压力保持不变时, 可以判定水合物合成完成。水合物的分解过程采用分步加热分解, 分步加热分解水合物通过水浴循环提升系统温度。在设定的温度下, 系统压力由于水合物的分解而升高,

一段时间后保持稳定, 此时系统的压力和温度为水合物的稳定性平衡点。随后, 逐步提高温度, 测得下一级平衡点。

2 实验结果与分析

实验测得了纯 CO₂ 水合物和不同干密度的粉土中 CO₂ 水合物的稳定性条件。图 2 中绘出了纯 CO₂ 水合物和 S1、S2、S3 粉土中 CO₂ 水合物的稳定性条件, 其中 S2 粉土中测试了不同初始分解温度的 CO₂ 水合物稳定性条件, 初始分解温度分别为 275.35 K (S2-1)、276.50 K (S2-2)、277.65 K (S2-3)。同时还给出了用 CSMGEM^[14] 稳定性条件计算软件计算出的纯 CO₂ 水合物的稳定性条件曲线。如图 2 所示, S1、S2、S3 粉土沉积物对其中 CO₂ 水合物稳定性条件产生了不同程度的影响, 即粉土中 CO₂ 水合物较纯 CO₂ 水合物稳定性平衡压力更高、平衡温度更低。

从图 2 中曲线趋势可以定性分析出实验粉土在较高温度阶段对 CO₂ 水合物稳定性条件影响不大, 在较低温度阶段对 CO₂ 水合物稳定性条件有明显影响。为了定量分析不同干密度粉土对 CO₂ 水合物稳定性的影响程度, 定义参数 PD 描述粉土对 CO₂ 水合物稳定性的影响程度, PD 值表示在某一温度下, 粉土中 CO₂ 水合物的稳定性压力高于纯水合物的部分与纯水合物稳定性压力的比值。即

$$PD = \frac{P_s - P_0}{P_0} \times 100\% \quad (1)$$

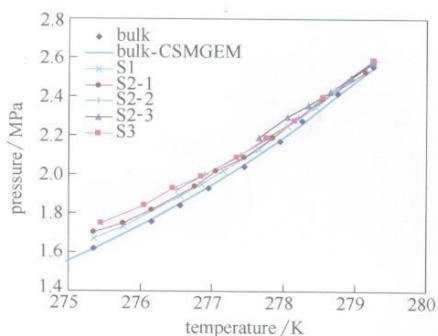


图 2 不同干密度粉土中 CO₂ 水合物的稳定性条件

Fig 2 Stability conditions of CO₂ hydrate in silts of different dry densities

式中 P_s 表示粉土中 CO₂ 水合物温度 T 对应的稳定性压力, P_0 表示纯 CO₂ 水合物温度 T 对应的稳定性压力, P_0 利用 CSMGEM^[14] 稳定性计算软件计算得到。图 3 给出了不同温度下, S1、S2-1、S2-2、S2-3、S3 粉土中 CO₂ 水合物的 PD 值。从图 3 中可以得知, 实验粉土对稳定性的影响不大, S1 粉土中 CO₂ 水合物 PD 值为 1.57% ~ 3.41%, S2 粉土中 CO₂ 水合物 PD 值为 0.8% ~ 4.94%, S3 粉土中 CO₂ 水合物 PD 值为 1.93% ~ 7.16%, 这也定量说明了实验粉土在较高温度阶段对 CO₂ 水合物稳定性条件影响不大, 在较低温度阶段对 CO₂ 水合物稳定性条件有明显影响。

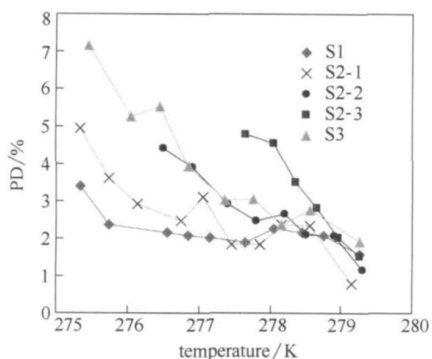


图 3 粉土中 CO₂ 水合物不同温度对应的 PD 值

Fig 3 PD for CO₂ hydrate in silts of different dry densities corresponding to temperatures

由图 3 可知在同一温度条件下, S2-1、S2-2、S2-3 对应的 PD 值是不相同的, 由式(1)可知它们所对应的平衡压力也是不同的。究其原因, 主要是此温度下 S2-1、S2-2、S2-3 实验中处于相变状态 CO₂ 水合物的位置孔径不同, 引起了不同的孔隙毛细效应, 影响了稳定性条件, 这一点在后面会有

比较详细的解释。这一现象说明, 测试沉积物中水合物的稳定性条件时, 初始温度的选择会影响测试结果。

由图 3 中曲线的走势可以得知, S1、S2、S3 粉土中 PD 值随温度的变化都遵循一个规律, 随着实验温度的升高, PD 值越来越小。这说明随着粉土中 CO₂ 水合物的分解, 粉土的孔隙毛细效应影响越来越小, 对其中水合物的稳定性条件影响程度越来越小。为了较为深入分析这种现象, 以 S3 为代表进行进一步分析。

CO₂ 水合物的修正的 van der Waals-Platteeuw 热力学模型可以表示为^[13]

$$\frac{\Delta \mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta H_w}{RT^2} dT + \int_0^{P_f} \frac{\Delta V_w}{RT_f} dP - \ln(\gamma_w x_w) + \sum_i \eta_i \ln(1 - Y_i) + V_L \frac{2 \cos \theta_{hw}}{rRT_f} = 0 \quad (2)$$

式(2)中的参数取值参考文献[13]。 $\Delta \mu_w^0$ 表示在温度为 T_0 (这里, $T_0 = 273.15$ K)、压力为 0 (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 和 ΔV_w 分别表示水合物空晶格与液态水 (或冰) 热焓差和摩尔体积差; σ_{hw} 是水-水合物的界面张力; θ 是水-水合物界面接触角; 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 类空晶格子被气体占据的比率。利用式(2), 计算出不同半径孔隙的 CO₂ 水合物的稳定性条件, 结果见图 4, 图中绘出了半径为 60、80、100、200、300 nm 孔隙的 CO₂ 水合物的稳定性条件曲线以及 S3 粉土中 CO₂ 水合物的稳定性条件。分析可知, 在沉积物孔隙半径为 200 nm 和 300 nm 时, 对应的 PD 值分别为 1.5% ~ 1.9% 和 1.0% ~ 1.3%, 仍然存在毛细效应的作用。从图中可以看出, 在水合物分解的整个过程中, 对 S3 粉土中 CO₂ 水合物稳定性条件有影响的毛细效应孔隙半径不是单一的, 而是一个范围, 并且随着水合物的分解, 此半径依次增大。从图中可以初步估计出各个稳定性平衡点的毛细效应孔隙半径, 依次为 50、80、80、100、110、190、300、310、> 310 nm。所以, 在粉土中 CO₂ 水合物分解的全过程中, 粉土中的孔隙毛细效应影响程度不是恒定的, 而是变化的, 并且随着粉土中水合物的孔隙毛细效应逐渐变弱, 粉土对其中 CO₂ 水合物的稳定性条件影响程度也逐渐减小。

出现以上这种现象主要是由粉土孔隙分布不均匀引起的。由于粉土中孔隙分布不均匀, 可以假设

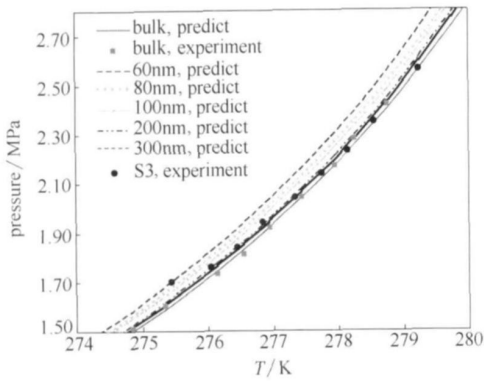


图 4 不同半径孔隙中 CO₂ 水合物预测稳定性和 S3 稳定性对比

Fig. 4 Comparison of CO₂ hydrate phase equilibria in different size pores with that in S3 silt

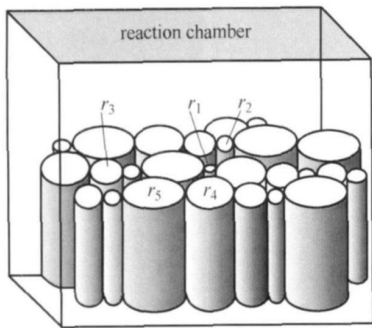


图 5 沉积物简化模型

Fig. 5 Simplified model of sediment^[12]

沉积物孔隙由不同孔径的圆形管组成 (图 5)^[11-12], 圆管的管径分别为 $r_1 < r_2 < r_3 < r_4 < r_5 \dots$, 圆管之间为沉积物介质。总体上, 水合物的形成是从大孔隙中开始, 而分解则是从小孔隙开始的, 当此一级孔隙水合物分解完成后, 高一级的孔隙水合物开始分解。如图 5 中所示, r_1 孔隙中的水合物先开始分解, 此时影响稳定性条件的毛细效应对应的孔隙为 r_1 孔隙, 随着温度的升高, r_1 孔隙水合物分解完成, r_2 孔隙水合物开始分解, 此时影响稳定性条件的毛细效应对应的孔隙为 r_2 孔隙, 依次分解下去, 处于分解状态水合物所处孔隙半径越来越大, 毛细效应影响越来越弱, 当孔隙达到一定程度时, 孔隙毛细效应对稳定性的影响微乎其微, 沉积物中水合物稳定性点将落于纯水合物稳定性条件曲线上。

3 结论

本实验测得了纯 CO₂ 水合物和干密度为 1.40,

1.50、1.65 g·cm⁻³ 粉土中 CO₂ 水合物的稳定性条件, 为日后研究粉土中 CO₂ 水合物的问题提供了一些数据。同时对数据进行分析得出了如下结论。

(1) 粉土会改变其中 CO₂ 水合物的稳定性条件, 即粉土中 CO₂ 水合物稳定性的压力更大、温度更低。

(2) 在测试沉积物中水合物的稳定性条件时, 初始温度的选择会影响测试结果。

(3) 利用修正的 van der Waals-Platteeuw 稳定性模型对 S3 粉土进行分析认为, 由于沉积物的孔隙尺寸分布广, 随着沉积物中水合物的分解, 对水合物稳定性条件产生影响的孔隙半径将逐渐变大。换言之, 随着沉积物中水合物的分解, 孔隙毛细效应对水合物稳定性影响将逐渐变小。

References

- [1] Jin Qinghuan (金庆焕), Zhang Guangxue (张光学), Yang Muzhuang (杨木壮). Introduction of Natural Gas Hydrate Resources (天然气水合物资源概论) [M]. Beijing: Science Press, 2006
- [2] Gan Huayang (甘华阳), Hu Gaowei (胡高伟). The relation of gas hydrate in marine sediments and submarine landslides [J]. *Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering* (防灾减灾工程学报), 2004, 24 (2): 177-181
- [3] Xu Xuezu (徐学祖), Cheng Guodong (程国栋). Research prospect and recommendations of gas hydrate in permafrost in Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Advances in Earth Science* (地球科学进展), 1999, 14 (2): 201-204
- [4] Sultan N, Cochonat P, Foucher J P, Mienert J. Effect of gas hydrates melting on seafloor slope instability [J]. *Marine Geology*, 2004b, 213 (F4): 379-401
- [5] Feng Ziping (冯自平), Shen Zhiyuan (沈志远), Tang Lianguang (唐良广), Li Xiaosen (李小森), Fan Shuanshi (樊栓狮), Li Qingping (李清平). Experimental and numerical studies of natural gas hydrate dissociation by depressurization in different scale hydrate reservoirs [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, 58 (6): 1548-1553
- [6] Ben Clennell M, Hovland M, Booth J S, Henry P, Winters W J. Formation of natural gas hydrates in marine sediments (1): Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties [J]. *J. Geophys Res - Solid Earth*, 1999, 104 (B10): 22985-23003
- [7] Henry P, Thomas M, Ben Clennell M. Formation of natural gas hydrates in marine sediments (2): Thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments [J]. *J. Geophys Res - Solid Earth*, 1999, 104 (B10): 23005-23022
- [8] Handa Y P, Stupin D Y. Thermodynamic properties and

- dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica gel pores [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96** (21): 8599-8603
- [9] Anderson R, Llamedo M, Tohidi B, Burgass R W. Characteristics of clathrate hydrate equilibria in mesopores and interpretation of experimental data [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107** (15): 3500-3506
- [10] Anderson R, Llamedo M, Tohidi B, Burgass R W. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003b, **107** (15): 3507-3514
- [11] Uchida T, Ebinuma T, Takeya S, Nagao J, Narita H. 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
- [12] Wilder J W, Seshadri K, *et al.* Modeling hydrate formation in media with broad pore size distributions [J]. *Langmuir*, 2001, **17** (21): 6729-6735
- [13] Smith D H, Wilder J W, *et al.* Thermodynamics of carbon dioxide hydrate formation in media with broad pore size distributions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36** (23): 5192
- [14] Dendy Sloan E, Koh C A. *Hydrates of Natural Gases-Clathrate* [M]. 3rd ed USA: CRC Press, 2007: 752