

刘昌岭, 郝锡莹, 孟庆国, 等. 气体水合物基础特性研究进展[J]. 海洋地质前沿, 2020, 36(9): 1-10.

气体水合物基础特性研究进展

刘昌岭^{1,2}, 郝锡莹^{1,2}, 孟庆国^{1,2}, 李承峰^{1,2}, 孙建业^{1,2}

(1 自然资源部天然气水合物重点实验室, 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;

2 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266071)

摘要: 气体水合物的结构类型、热力学与动力学、界面现象与表面形貌特征等基础特性是水合物研究的重要基础, 也是水合物学科发展的基石。此外, 水合物在沉积物中的微观赋存形态及其对渗流的影响也是水合物的基础特性之一, 是水合物储层研究的热点。笔者主要基于近 3 年来的文献资料, 对气体水合物的结构类型、热力学与动力学、界面现象、微观赋存形态及其对渗流的影响这 4 个方面的研究进行了梳理与归纳, 追踪学科研究前沿, 较为全面地阐述了国内外气体水合物相关研究的最新进展, 也提出了气体水合物基础特性研究下一步的方向与趋势, 以期多尺度、多维度研究气体水合物的基础理论与科学问题提供借鉴。

关键词: 气体水合物; 结构类型; 热力学; 分解动力学; 表面形貌; 微观赋存形态

中图分类号: P744; TE31

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2020.080

0 引言

气体水合物的基础特性主要包括结构类型、热力学与动力学性质、表面形貌特征及其微观赋存形态, 对其基础特性的研究是水合物研究中最重要基础。天然气水合物被认为是未来最具潜力的战略资源之一, 其资源勘查、评价及开发, 亟需基础理论与技术支撑^[1]。从水合物微观的成核机理, 到宏观的成藏机制, 以及水合物开采机理和场地实施, 都要解决一些关键的科学问题, 如: 沉积物中水合物是如何成核、聚集与成藏? 复杂气体组分形成的水合物晶体结构有何特点, 气体分子是否填满了笼子? 水合数是多少? 水合物在沉积物孔隙或裂隙中饱和度多少? 如何分布? 微观赋存状态如何影响储层物性? 这些问题迫切需要有先进的测试技术来解答, 微观测试新技术是天然气水合物基础特性研究的重要手段。

近年来, 随着核磁共振(NMR)、原子力显微镜

(AFM)、X 射线计算机断层扫描(X-CT)、扫描电镜(SEM)等现代仪器在气体水合物研究中的广泛应用, 气体水合物基础特性研究取得了显著的成果。本文针对近 3 年来发表的气体水合物基础研究文献, 从水合物的结构类型、热力学与动力学特性、界面现象与表面形态、微观赋存形态及其对渗流的影响等方面, 对相关研究的进展进行了归纳、总结, 得到气体水合物基础特性研究的最新规律性认识, 提出下一步研究方向与趋势, 旨在为气体水合物的深入研究提供理论指导。

1 复杂水合物的结构特性

目前已发现的水合物主要有 3 种结构类型: I、II 和 H 型, 生成何种类型的水合物, 主要由客体分子的种类决定^[2]。一般来说, CH₄、C₂H₆、CO₂ 等分子生成 I 型水合物, C₃H₈ 等大分子和 N₂、O₂ 等小分子生成 II 型水合物, 而 H 型水合物则需要由 2 种分子组成, 大分子占据大笼, 小分子占据小笼与中笼。水合物结构特征的研究主要依赖于 X 射线衍射(XRD)、核磁共振及拉曼光谱(Raman)等微观测试技术, 是水合物基础研究的重要组成部分。XRD 通过测定水合物晶体的晶格常数, 判定水合物的结构类型^[3-5],

收稿日期: 2020-06-10

资助项目: 国家自然科学基金(41876051, 41906189, 41976074)

作者简介: 刘昌岭(1966—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然气水合物研究工作。E-mail: qdliuchangling@163.com

NMR 与 Raman 则通过对水合物客体分子的“指纹性”识别,实现对水合物样品的鉴定^[6-7]。利用上述3种技术手段能够有效获取水合物微观结构的多种信息,如水合物晶胞参数、客体分子组成、填充率及水合数等。

1.1 不同条件下水合物形成与结构特征

Arzbacher 等^[8]基于特殊的气相共沉积法制备 CO₂ 水合物,即采用无定形冰与干冰(固态 CO₂)生成 CO₂ 水合物。在水合物的形成过程中(由 77 K 升温至 200 K),用 XRD 对其进行了研究。结果表明,在 140 K 时仍可观察到无定形冰,以及六方冰晶和干冰的布拉格衍射峰,此时水合物尚未生成;在 160 K 时开始出现 sI 水合物的衍射峰,表明 I 型水合物开始生成;到 200 K 时水合物衍射峰更强,且干冰的衍射峰消失,表明干冰完全转化成 I 型水合物。

传统电厂排放的烟气中,CO₂ 是主要产物,采用生成水合物的方法可以捕获和分离 CO₂。Chazallon 和 Pirim^[9]用原位激光拉曼光谱研究了 N₂-CO₂ 混合气体水合物的生成对 CO₂ 的捕获能力以及在此过程中水合物结构的变化,结果表明在不同的烟气供给条件下,形成的水合物结构类型不同,当供给烟气中 CO₂ 浓度为 2%~70% 时,能够形成 I 型水合物并稳定存在。

在抑制剂存在的条件下,生成的水合物的结构是否会发生变化?针对这个问题,Tang 等^[10]采用 CH₄ 和 C₃H₈ 混合气合成了 II 型水合物,用拉曼光谱研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对结构参数的影响。实验结果表明,在形成的 II 型水合物中,CH₄ 分子在大小笼中均存在,而 C₃H₈ 分子则只存在于大笼中。结果表明,sII 水合物笼中并无 PVP,它对水合物的结构类型没有影响。然而,PVP 抑制了 CH₄ 分子在大笼中的占据。

由 2 种气态分子形成的 H 型水合物十分罕见。Kim 和 Seo^[3]首次使用八氟环丁烷(c-C₄F₈)与 CH₄ 混合气来合成水合物,通过 XRD 和 ¹³C 核磁共振谱分析,证实了 c-C₄F₈ 分子与 CH₄ 共同形成的水合物结构类型是 H 型,且 c-C₄F₈ 分子占据大笼(5¹²6⁸) (如图 1 示)。气态客体分子 c-C₄F₈ 的发现,拓展了 sH 型水合物形成的目标组分,为 sH 型水合物在气体分离中的应用提供了依据。

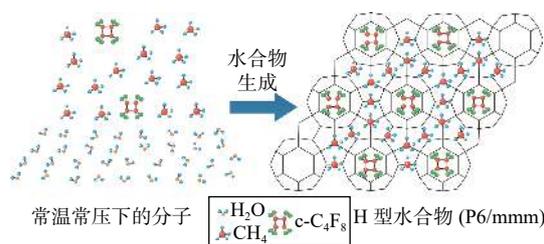


图 1 八氟环丁烷与甲烷分子形成 sH 型水合物示意图
(据文献 [3] 修改)

Fig.1 Schematic diagram of the formation of sH hydrate by c-C₄F₈ and CH₄(modified from reference [3])

Lee 等^[11]采用 NMR、XRD 及 Raman 联合表征了气态客体分子+环戊烷(CP)双组分水合物的结构特征。结果表明,甲烷+环戊烷和氮气+环戊烷水合物的结构类型与单一的环戊烷水合物一致,均为 II 型结构水合物,添加的客体分子并未影响水合物的结构类型;甲烷分子仅填充在 II 型结构小笼(5¹²)中,其笼占有率明显低于 I 型甲烷水合物。该研究对于拓展特定客体分子的笼占有率以及利用 CP 水合物开展气体储存和分离研究具有重要意义。

1.2 结构的转化与共存

近年来,由于中子散射等大型仪器的应用及微观测试技术的进步,水合物结构特征的研究正由静态向动态变化转变,特别是多组分水合物反应过程中结构的动态演变,为水合物置换机理研究提供理论依据。

当 CO₂ 注入到 CH₄+C₃H₈ 水合物(II 型)中,笼型水合物中客体分子交换(包括 CH₄ 释放和 CO₂ 进入)会引起晶体结构的转变,这个过程可用 XRD、NMR 和 Raman 等方法来定量研究^[12]。结果表明,CO₂ 分子优先占据 CH₄+C₃H₈ 水合物中大笼(5¹²6⁴)位置而置换出 C₃H₈ 分子,使结构 II 型水合物从表面到内部逐步向富 CO₂ 的结构 I 型水合物转换,转换反应结束后结构 I 和结构 II 型水合物共存。研究 CH₄+C₃H₈-CO₂ 置换过程中发生部分结构转换的机理,将有助于 CO₂ 置换法开采结构 II 型水合物方案的制定。

Zhong 等^[13]的研究表明,甲烷+乙烷混合气体水合物的分解过程中会发生水合物结构类型的转变,随着混合气体中甲烷含量的增加,在相同分解温度下结构转变的时间会缩短。他们认为这种结构转变的原因是甲烷在水合物客体分子中具有比

乙烷更强的自保护效应。由于 I 型水合物中 C_2H_6 占据的大笼比 CH_4 占据的小笼更容易分解。当混合气体中甲烷含量较高时, 甲烷分子在小笼(5^{12})中的占有率增加, 此时, 水合物分解 C_2H_6 占据的大笼($5^{12}6^2$)更容易与多余小笼(5^{12})构建出更大的笼($5^{12}6^4$), 形成 II 型水合物。

CO 气体是碳的主要形式之一, CO 水合物被认为可能是太阳系碳循环的重要组成部分。前人研究表明, CO 水合物形成的最初阶段为 I 型结构(动力学上有利), 之后逐步转变为 II 型结构(热力学上稳定)^[14]。Petuya 等^[15]利用密度泛函理论(DFT)计算和中子衍射测量研究 CO 水合物的结构和能量特性, 提出了一种分析水合物结构稳定性评价方法, 结果表明 II 型结构的 CO 水合物为热力学稳定的水合物相。此外, 增加大笼中 CO 的含量对 II 型结构有稳定作用, 但使 I 型结构失稳。这些发现与最近的实验结果^[16]一致, 证明了 I 型结构的 CO 水合物为亚稳态。

2 水合物热力学与动力学特性

2.1 复杂体系水合物热力学特性

近年来, 针对水合物的热力学性质的研究主要聚焦在复杂体系水合物的相平衡研究上^[17-18]。这些研究多采用实验测试与数值模拟相结合的办法, 以期在复杂体系水合物的相平衡预测上有所突破, 为水合物技术在多个领域的应用服务。

Hu 等^[19]测定了结构 I 和结构 II 型水合物在高盐浓度和高压 200 MPa 条件下的相平衡, 结果表明三相(溶液-水合物-蒸汽)或四相(溶液-水合物-盐沉淀-蒸汽)平衡取决于盐浓度, 实验数据与软件计算的水合物平衡预测值在高压和高盐度条件下偏差较大。

C_2F_6 (六氟乙烷, R116)是一种广泛应用于半导体工业的氟化气体, 大气寿命长, 温室效应大。Kim 等^[20]研究了 $C_2F_6+N_2$ 水合物的热力学特征, 据此来分离排放源中的 C_2F_6 水合物。实验测量了三元体系($C_2F_6+N_2+H_2O$)的三相(H-LW-V)平衡, 指出水合物共沸物在一定温度范围内可能存在。在 2 个不同温度(275.15 K 和 279.15 K)下得到的压力-成分图表明, 在 275.15 K 时 C_2F_6 高度富集于水

合物相, 而在 279.15 K 时 $C_2F_6+N_2+H_2O$ 体系具有水合物共沸物, 其中水合物相的成分与气相的成分相同。这说明水合物分离 C_2F_6 是热力学可行的, 在较低的温度范围内可以获得较高的分离效率。

针对甲烷, 乙烷, 丙烷, 氮气, 二氧化碳和硫化氢及其混合物等复杂体系, Dehaghani 和 Karami^[21]提出了一个能够预测水合物平衡压力的热力学模型。为表征固体水合物的相行为, 采用改进的 van der Waals and Platteeuw(vWD-P)模型, 该模型考虑了水分子与客体分子的相互作用以及笼形结构内客体分子和笼状结构的不对称性。此外, 还考虑了气体在水相中的溶解以及水的非理想状态。结果表明, 该模型能较准确地预测 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 CO_2 、 N_2 和 H_2S 水合物的平衡压力, 由上述单一组分组成的二元气体混合物所形成的水合物的初始压力也可以用这一模型预测, 且结果更加准确。

2.2 水合物生成分解动力学

2.2.1 水合物成核及影响因素

水合物的成核、结晶属于分子尺度的微观过程, 主要采用多种实验手段相结合的方法揭示水合物结晶过程中不同客体分子之间的交换机制^[22-24], 也有从宏观的角度研究沉积物介质对水合物成核的影响^[25]。天然气水合物基本性质和成核的理论研究, 依据各种控制机制可将水合物生长模型分为若干组, 有助于从微观层面上对水合物的形成过程的理解^[26]。

Casco 等^[27]采用在线小角和广角中子散射、XRD 和高压气体吸附技术, 对密闭体系甲烷水合物的生成进行了原位表征, 发现表面能是甲烷水合物形成的主要控制因素, 解决了约束状态下甲烷水合物形成机理的科学问题。Xu 等^[23]采用高压差示扫描量热仪(DSC)、Raman、傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)、SEM 和 XRD 等手段研究了 CH_4-CO_2 水合物形成的微观过程, 发现该过程是多种水合物共存与转化的状态, 其形成机理是: 在一定条件下, 在水分子构建水合物笼的过程中, 具有较低焓的组分优先进入笼形结构中以稳定水合物笼, 一旦相关的笼形结构稳定, 水合物就随之生成。Zeng 等^[22]利用三尺度原位观测技术结合光学显微镜、拉曼光谱仪, 研究了水合物膜在水中气泡上的增厚生长动力学特征, 解释了纯 CH_4 或 CH_4 与 C_2H_6 的混合物在

增稠过程中形成的水合物膜的形态和传质通道的演化。水合物膜在加厚生长过程中的形态演变取决于侧向生长过程中水合物膜的初始形态。I型水合物具有相同的最终形态(粒状),而II型水合物的生长形态最终呈现为块状。随着水合物膜的生长,水合物膜上的气孔会逐渐消失,说明水合物膜上主要的传质通道由气孔向晶格转变,水合物拉曼光谱在初始阶段受到自由气体分子在传质通道中的强烈干扰,这种干扰在生长末期逐渐开始减弱。

Thrane等^[28]利用高场强核磁共振(250 MHz)研究了液体环戊烷中分散水滴表面水合物形成相变分子动力学过程,发现随着水合物的持续生成水滴尺寸不断减小,水合物形成速率呈现空间依赖性。随着水合物壳层厚度的增加,水合物块体的孔隙率不断衰减。在二维 T1-T2 弛豫谱中,不同弛豫和扩散特性耦合产生了一个复杂扩散动力学的新信号,可表征水合物多孔结构演化过程和相变分子动力学。

近年来,水合物的形成过程的研究越来越多地用到分子动力学模拟的方法。Nakate等^[29]用分子动力学模拟的方法研究了在50 MPa压力以及260 K与270 K时,CO₂和CH₄水合物晶核的分子级生长随时间的变化规律,模拟结果表明,CO₂分子在水中的浓度在生长动力学中起着重要的作用。Zhang等^[30]研究了CO₂水合物的生成过程,观察了不同生成过程中水分子与二氧化碳分子的活动。结果表明,在模拟时间(2 ns)内,系统中CO₂分子的数量对水的结构几乎没有影响,温度降低系统结构更加规整,更有可能产生水合物;CO₂分子越多,H₂O分子的自扩散减弱,水合物更容易形成。

在实际地层中,水合物的成核还受到沉积物介质的粒径等环境因素的影响。Zhang等^[27]对6种不同粒径的沉积物介质中水合物的成核诱导时间进行了研究,并利用概率分布函数分析了沉积物中水合物的成核模式。结果表明,粒径较大的沉积介质可以有效地缩短水合物的成核诱导时间,提高诱导时间的集中程度。沉积物粒径与水合物诱导时间的变化相关。在一定范围内,随着沉积物粒径的增大,水合物形成难度逐渐降低。研究成果可为海洋天然气水合物资源勘查提供理论依据。

2.2.2 水合物分解动力学

水合物的分解动力学的研究或从微观角度揭示水合物分解过程中客体分子在笼形结构中的逸

散,或从宏观角度研究孔隙中水合物的分解行为。水合物分解的研究主要针对甲烷水合物,通过对分解过程,尤其是降压分解过程的研究,为天然气水合物开采提供理论支持。

Cho等^[24]通过耦合原位拉曼光谱技术,实时观测了甲烷水合物的生成和分解过程。在水合物生长初期,大笼(5¹²6²)和小笼(5¹²)中甲烷分子的拉曼峰强度逐渐增大,并伴随着溶解态甲烷拉曼峰值的急剧下降,大笼中甲烷分子的进入速率比小笼快。在分解初期,大笼和小笼解离的速率相似,但此后大笼解离速度较小笼快。Chen和Hartman^[31]利用原位拉曼光谱研究了I型甲烷水合物的分解动力学特征,建立了一个理论模型描述传热和传质对甲烷水合物分解速率的影响。结果表明,甲烷水合物的初始厚度、温度驱动力、压力和时间是影响其分解速率的主要因素。

在甲烷水合物降压分解过程中,甲烷分子是如何从笼型结构的大笼和小笼中扩散?为解决这个问题,Komatsu等^[32]提出了一个热力学传质模型,考虑了I型水合物中笼形结构及甲烷从大笼和小笼的扩散。他们设计一个实验,采用拉曼光谱和一个新的光学系统原位测量了解析过程中甲烷的笼占有率,实验测得结果与模型计算结果一致,说明水合物界面处的分解动力学与甲烷扩散和笼内占有率都有很强的相关性。

Wang等^[33]使用MRI可视化技术研究了不同降压模式对多孔介质中水合物分解行为的影响,确定了降压诱导产气作业中水合物分解的体积和空间变化特征。水合物分解前缘径向延伸的行为证实了环境传热是水合物分解成自由气体和液态水的关键因素,分步降压和连续降压可有效避免压力突降引起的水合物二次生成或结冰现象。

分子动力学模拟的方法同样也被用于水合物的分解过程的研究当中。Kondori等^[34]研究了甲烷水合物分解过程中涉及的微观机制/现象和分子间作用力,探讨了温度、压力和笼占有率对水合物分解的影响,确定了甲烷水合物的扩散系数、密度和热容。根据O-O、C-C原子的径向分布函数和均方位移,水合物笼的稳定性随温度的升高而降低,随压力和笼占有率的增加而增加。如果加入抑制剂,在水和抑制剂分子之间产生新的氢键,加速水合物的分解。因为水分子的迁移可能受到外加电

场的影响, 从而影响水合物的分解。Xu 等^[35] 采用分子动力学模拟方法研究了 $T=260\text{ K}$ 和 $P=100\text{ bar}$ 静态与振荡电场下甲烷水合物的分解过程。结果表明, 电场对甲烷水合物的影响存在强度阈值, 超过强度阈值 (1.5 v/nm) 的静电场可以诱导水分子沿电场的排列, 从而推动水合物的分解。

3 水合物界面现象与表面形貌

3.1 水合物界面现象

水合物界面现象的主要研究内容涉及水合物膜生长、界面材料的抑制作用等, 研究多采用数值模拟与实验模拟等手段, 建立的理论模型大都与实测数据进行对比研究, 近几年关于这方面研究较少。

无机盐在热力学上是抑制天然气水合物的形成的, 但一些低浓度的无机盐可以作为水合物动力学促进剂。为阐述低浓度无机盐促进水合物生成的机理, Asadi 等^[36] 在低浓度卤化钠和碱金属氯化物存在下对甲烷水合物的形成进行了研究, 结果表明, 低浓度的碱金属氯化物和卤化钠可以缩短诱导时间, 并在动力学上促进天然气水合物的形成。通过模拟气泡破裂以及对气-水界面的观察 (图 2), 在低浓度盐溶液中形成的气泡与纯水相比较小, 小气泡的形成能够增加气液界面面积, 提高溶液含气率, 从而增加气体水化过程中的传质。此外, 在低浓度盐溶液中, 离子对界面有序水分子的亲和力较弱, 有利于天然气水合物的形成。气泡 zeta 电位测量证实了在气-水界面上盐的离子效应, 气水界面的面积和离子效应对水合物的形成起着关键作用。

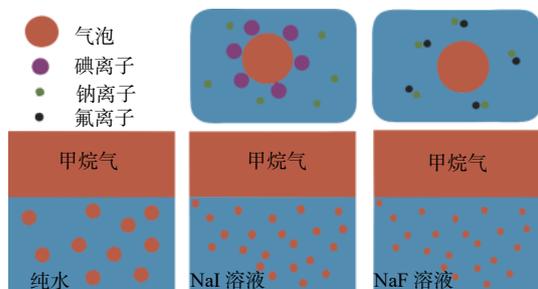


图 2 碘化钠与氟化钠离子在水溶液中甲烷气泡界面的行为 (据文献 [36] 修改)

Fig.2 Behaviors of sodium iodide and sodium fluoride ions on the interface of methane bubbles in aqueous solution (modified from reference [36])

考虑到碳氢化合物作为表面活性剂的显著吸附作用, 在相同温度和压力下, 天然气-水体系的界面张力衰减比纯液体-蒸汽-水或水-纯甲烷体系更为突出。Mirzaeifard 等^[37] 使用分子动力学模拟研究了天然气-水界面的分子构成、溶解度、密度和组分, 用合适的统计方法描述了界面热力学和力学。结果表明界面吸附是通过与靠近表面的稠密氢键网络的相互作用进行的。此外, 他们计算了将压力从 1 MPa 增加到 50 MPa , 温度从 273.15 K 增加到 303.15 K 时的界面张力, 发现界面张力随着压力和温度的增加而降低。这项研究将分子动力学与基本热力学相结合, 建立数学模型关系来预测界面张力。界面区域的微观和宏观性质所对映的分子机制对温度和压力都具有较好的敏感性, 这有助于人们对水-天然气界面过程的理解。

3.2 水合物表面形貌

水合物的表面形貌和性质是水合物研究领域的基础科学问题, 不仅制约人工环境下油气管线内水合物颗粒间聚集以及颗粒与管壁接触并阻塞管道的程度, 还影响自然环境下水合物与沉积物骨架颗粒间接触关系以及相应的内聚力和摩擦角。水合物的表面形貌可通过 SEM 及原子力显微镜技术进行直观观测, 研究在外界环境/生成组分等影响下水合物表面形态特征的变化。图 3 为使用 SEM 直接观测到的人工制备纯甲烷水合物及异丁烷水合物的表面形貌^[38]。当甲烷水合物在沉积物中生成时, 水合物则可能会表现出不同的表面形貌特征 (图 4)^[38]。

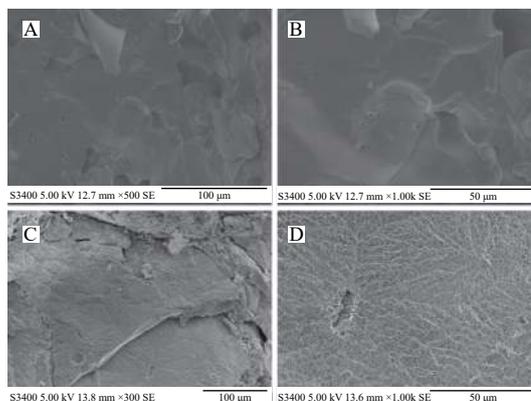


图 3 甲烷水合物 (A, B) 及异丁烷水合物 (C, D) 的表面形态 (据文献 [38] 修改)

Fig.3 Surface morphology of methane hydrate(A, B) and isobutane hydrate(C, D)(modified from reference [38])

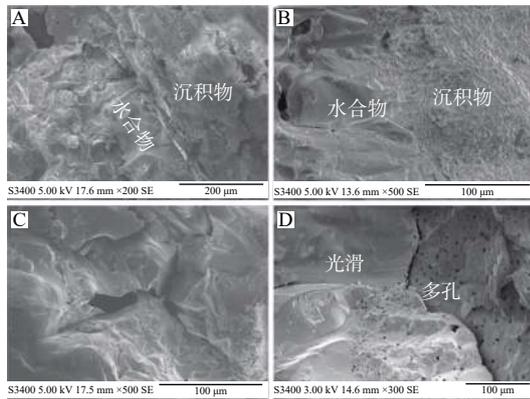


图4 沉积物中甲烷水合物的表面形貌特征
(据文献[38]修改)

Fig.4 Surface morphology of methane hydrate in sediments(modified from reference [38])

彭力等^[39]首次使用原子力显微镜(AFM)对不同温度和不同界面下合成的四氢呋喃(THF)水合物进行了表征。他们发现,在气-液界面自由生长的THF水合物,晶粒尺寸随生长温度降低而变小,且更容易出现不定形水合物。在固-液界面受限生长的THF水合物,其表面形貌和粗糙度除了受生长温度影响外还与接触的固体介质有关。当生长温度较高时晶粒尺寸较大,晶粒界面清晰可见;当生长温度较低时接触介质表面性质会影响二者分离后水合物表面形貌,如会出现微孔洞等结构且粗糙度变大,观察不到晶粒界面。这一发现可能有助于解释水合物沉积物残余强度特征与机制。

4 沉积物孔隙中水合物分布形态及其对微观渗流的影响

沉积物中水合物赋存形态(微观分布)及其对储层物性的影响机理是水合物勘探、开发的基础科学问题。水合物储层渗透率变化很大程度上取决于有效应力引起的骨架压缩与水合物聚散共同作用的微观孔隙结构演化。目前,X-CT和LF-NMR技术是探测含水合物沉积物中水合物微观赋存状态及其有效孔隙结构信息的最为常用的手段。

4.1 沉积物孔隙中水合物生长与分布

低场核磁共振(LF-NMR)技术在多孔介质体系中水合物的形成分解及孔隙结构演变规律研究方面应用广泛。通过核磁共振实验可以获取多孔介

质的孔隙度和孔隙内流体的横向弛豫T2谱,可以提供有关孔隙结构和流体类型的信息。T2分布往往与多孔介质孔隙分布有着高度的相关性,较长的T2值对应于较大的孔隙中分离度较好的水,而较短的T2值对应于粘土束缚水和毛细束缚水^[40-41]。Ge等^[42]监测了沉积岩中的甲烷气体水合物的形成和分解过程,T2谱面积随水合物的增加而减小。水合物优先在大孔隙中形成,其体积与孔隙率呈正相关,饱和度与孔隙率之间没有明显的关系。Ji等^[43]研究了非饱和砂岩中甲烷水合物的形成特征,发现水合物的空间分布受水在砂岩中初始分布状态影响,水合物的生成受水含量的控制。

黏土矿物体系中水状态及孔隙结构演变的研究正逐步成为低场核磁共振技术新的应用领域。黏土矿物的水化类型及水化程度直接关系到地层的井壁稳定性。苏俊霖等^[44]基于低场核磁共振T2谱与水分子运动性关系,得出了饱水黏土强结合水、弱结合水、自由水分别对应的T2值范围及其含量比例。通过黏土T2值的范围变化、峰面积的幅值变化可以定量描述黏土3种水分分布状态在温度、抑制剂等作用下的相互转化及质量变化规律。研究发现,温度升高可使黏土水分子从低自由度状态向高自由度状态转化。

X-CT主要用于研究水合物在沉积物中的生成、分布及其对沉积物孔隙度、渗透率等物性参数的影响。Sadeq等^[45]对砂岩中CO₂水合物的分布进行了CT成像研究,发现水合物主要形成在气水界面的孔隙中,不与颗粒表面接触,这与自由漂浮模型一致。Lei等^[46]对使用碘化钾(KI)溶液生成的含水合物沉积物进行了CT测试,在微米尺度对砂、甲烷气体、水合物与溶液进行了区分与识别。Lei等^[47]研究了CO₂水合物生成过程中沉积物细粒含量和压力-温度路径对物质迁移的影响。CT测试直观展示了水的运移、水合物向岩心外围的优先生成、水合物的局部斑片状分布和沉积物颗粒向岩心中心的运动。当高岭石质量分数为5%时,可显著抑制水合物生成引起的整体质量迁移。通过加压然后冷却而形成的水合物比通过冷却然后加压形成的水合物造成的质量迁移更少。冻结可以引起水的迁移和颗粒的推动,类似水合物成核和生长过程中的压力-温度路径和传热速率控制着沉积物中水合物分布的均匀性。Wang等^[48]使用X-CT研究了

水合物的形成和分解对细粒石英砂流动特性的闭环影响, 水合物在孔隙空间中的赋存方式不同, 主要以颗粒胶结方式生长, 但在某些中间阶段观察到孔隙充填水合物。

Liu 等^[49]提出了对 P 波速度和电阻率的联合分析, 以识别水合物赋存形态并估计连续深度剖面中的水合物饱和度。在水合物饱和度相同的情况下, 孔隙填充型水合物比裂缝填充型水合物具有更高的电阻率, 但 P 波速度较低, 可以识别出水合物形态并估算出水合物饱和度, 南海钻获的岩心样品证实了这 2 种水合物赋存形态的存在。Li 等^[50]使用三维水合物模拟器在沙质沉积物中进行了水合物形成过程模拟, 动态的水合物生成过程(结晶-运移-积累-重结晶)会引起水合物饱和度的局部富集。在低水合物形成速率的沉积物中, 发现“重结晶”对孔隙连通性和沉积物框架强度的影响非常明显。水合物缓慢形成后, 水合物的最终形态主要是骨架支撑和水合物块体。水合物的空间分布主要受甲烷浓度、温度和流体速度的控制。在甲烷利用率较低且温度梯度较低的沉积物中, 水合物的分布是不连续的。因此, 在未来的实验和数值模拟研究中, 应更加关注这种水合物分布的不连续性。

4.2 含水合物沉积物的微观渗流特性

沉积物中水合物饱和度、孔隙结构参数和渗透率存在定量关系, 从沉积物内部孔隙结构、水合物赋存形态和微观渗流规律角度, 可揭示了三者之间的内在联系(图 5)。Li 等^[51]利用 X-CT 技术观察了砂土中甲烷水合物的形成, 发现孔隙尺度下水合物的赋存形态(悬浮、接触和胶结)在不同的生长或分解阶段有显著差异。孔隙中气泡的存在也会改变水合物的分布特征, 当没有甲烷气泡时, 随着水合物饱和度的增加, 水合物的分布从悬浮形态演变为接触形态, 最后发展为胶结形态。当有甲烷气泡时, 则只有接触和胶结形态。水合物赋存形态及含量的变化会影响介质内部有效孔隙的连通性, 继而控制渗流性质。

基于 X-CT 图像, 一些学者发展了孔隙网络模型数值模拟技术、玻尔兹曼方程和分型渗透率模型, 较好地反映了沉积物微观分布、孔隙微观结构演化及渗透率响应, 促进了对含水合物沉积物渗透率演化机理的理解。Wang 等^[48]基于高分辨率 CT 图像,

建立了具有拓扑学代表性的孔网络, 评估水合物形成和分解过程中流动特性的演变。结果表明, 水合物的形成和分解可引起孔结构和流动性质改变, 水合物饱和度增加导致水的相对渗透率急剧下降, 而气体的相对渗透率没有明显的变化; 水合物的分解所引起的孔结构和流动性质的变化更强烈一些, 沉积物中 10~20 μm 孔隙的频率百分比增加。Wang 等^[52]采用基于 CT 图像的孔隙网络模型, 对含水多孔介质渗流特性影响的研究。结果表明, 随着表面张力(IFT)的增加, 甲烷和水的相对渗透率降低, IFT 对两相相对渗透率的影响随着多孔介质的粒径增大而增加, 但是, 绝对渗透率的变化总是与平均孔/喉半径成正相关。Chen 等^[53]研究了石英砂中氙气水合物的生长规律, 利用 CT 图像给出了孔隙尺度下的水合物分布状态及孔隙分布特征, 并用玻尔兹曼方程建立了气体相对渗透率(k_r)与水合物饱和度(S_h)的函数关系, 基于该模型计算了颗粒附着、粗颗粒孔隙填充和弥散状水合物的 k_r - S_h 曲线, 发现 3 种水合物赋存状态下的 k_r - S_h 曲线都是相似的。

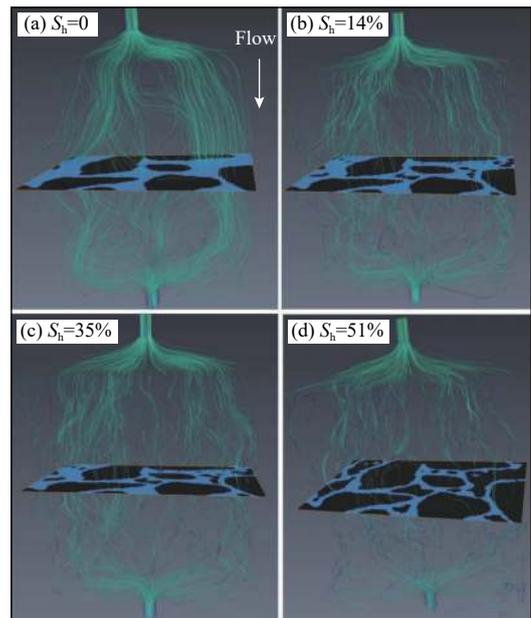


图 5 不同水合物饱和度下含水合物沉积物渗流流线图
(据文献 [51] 修改)

Fig.5 Seepage streamlines of hydrate bearing sediments under different hydrate saturation(modified from reference [51])

Liu 等^[54]研究发现 CT 图像显示出石英砂中水和气相的分布是分形的, 由此提出了一种基于分形理论的理论模型来预测含水合物沉积物绝对渗透率和相对渗透率模型, 很好地描述了含水合物沉积

物渗透率与孔隙尺度的关系,重现了水合物含量及其赋存形态对含水合物沉积物渗透率的影响过程,该模型在天然气水合物开采工程应用中具有较大的潜力。Zhang等^[55]建立了一个由2组分分形扩展为3组分分形的含水合物沉积物的结构模型,能够以任意小的尺度显示结构细节,当考虑无穷小尺度时,定义为2个不同体积之比(例如孔隙率和水合物饱和度)的任何参数都接近一个确定值。他们利用这一模型,计算了任意水合物颗粒与周围孔隙的界面,得出了沉积物中任意水合物颗粒的质量,分解速率和最大分解时间的理论值。模拟结果表明,在水合物分解后期,沉积物中任意水合物颗粒的有效分解面可能等于甚至大于纯水合物颗粒的有效分解面。

LF-NMR技术能定量地刻画微米级甚至纳米级的沉积物孔隙特征,是细颗粒沉积物孔隙结构分析的有效方法,在表征沉积物孔径分布、计算毛细压力及渗透率等方面具有良好的评价效果。Kossel等^[56]采用LF-NMR研究了石英砂中甲烷水合物的形成,获得了时间分辨的水合物饱和度分布三维图,并输入到水流的三维有限元模拟中。通过对5个最著名的渗透率方程的测试发现,所有合适的渗透率方程都包含 $(1-S_h)^N$ 项,其中 S_h 是水合物饱和度, N 是需要约束的参数。这项研究的结果可以在均质水合物饱和的假设下直接用于总体流量分析,并可用于进一步推导不同尺度下非均质水合物分布的有效渗透率模型。

5 结论与展望

气体水合物的基础特性研究是水合物研究的重要内容之一,是获得与掌握水合物基本性质的必经之路。近年来,气体水合物基础特性的研究从过去的单一气体水合物逐步转向复杂气体水合物体系。尽管这些研究增进了对于气体水合物的认识,拓展了气体水合物的应用领域,然而在天然气水合物的相关研究方面,基础理论仍不够深入,如水合物在沉积物孔隙中的成核和生长机理、孔隙中水合物与其赋存环境的互动机制、水合物的微观渗流机理、水合物开采控制机制等,这严重制约了天然气水合物资源有效开发与利用。

随着科技的进步,研究手段不断发展、丰富,水

合物基础特性研究将能得到快速发展,可望取得突破性成果。目前,针对水合物发展面临的机遇和挑战,建议重点开展以下研究:进一步发展气水合物微观探测技术,加强水合物在沉积物孔隙中的赋存形态及其环境相互作用研究,揭示水合物储层的基础物性及其响应机理。发展水合物储层孔隙微观表征技术,开展含水合物岩心可视化研究,阐明水合物沉积物中多相渗流过程与多场耦合流动机理,为天然气水合物资源的有效开发提供理论依据。

参考文献:

- [1] Letcher M T. Future energy: Improved, sustainable and clean options for our planet (Third Edition)[M]//Boswell R, Hancock S, Yamamoto K, et al. Natural gas hydrates: Status of potential as an energy resource. Elsevier, 2020: 111-131.
- [2] Sloan E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrate[J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 353-359.
- [3] Kim E, Seo Y. A novel discovery of a gaseous sH clathrate hydrate former[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 775-778.
- [4] Liu C, Meng Q, Hu G, et al. Characterization of hydrate-bearing sediments recovered from the Shenhu area of the South China Sea[J]. *Interpretation*, 2017, 5(3): 13-23.
- [5] 孟庆国,刘昌岭,李承峰,等.常见客体分子对笼型水合物晶格常数的影响[J].*物理化学学报*, 2020, 1910010.
- [6] Wei J, Fang Y, Lu H, et al. Distribution and characteristics of natural gas hydrates in the Shenhu Sea Area, South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 98: 622-628.
- [7] Yu Y S, Zhang Q Z, Li X S, et al. Kinetics, compositions and structures of carbon dioxide/hydrogen hydrate formation in the presence of cyclopentane[J]. *Applied Energy*, 2020, 265: 114808.
- [8] Arzbacher S, Rahmatian N, Ostermann A, et al. Macroscopic defects upon decomposition of CO₂ clathrate hydrate crystals[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(19): 9694-9708.
- [9] Chazallon B, Pirim C. Selectivity and CO₂ capture efficiency in CO₂-N₂ clathrate hydrates investigated by in-situ Raman spectroscopy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 171-183.
- [10] Tang C, Zhou X, Li D, et al. In situ Raman investigation on mixed CH₄-C₃H₈ hydrate dissociation in the presence of polyvinylpyrrolidone[J]. *Fuel*, 2018, 214: 505-511.
- [11] Lee J, Jin Y K, Seo Y. Characterization of cyclopentane clathrates with gaseous guests for gas storage and separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 572-578.
- [12] Lee Y, Choi W, Seo Y, et al. Structural transition induced by cage-dependent guest exchange in CH₄+C₃H₈ hydrates with CO₂ injection for energy recovery and CO₂ sequestration[J]. *Applied Energy*, 2018, 228: 229-239.
- [13] Zhong J R, Sun Y F, Li W Z, et al. Structural transition range of methane-ethane gas hydrates during decomposition below ice point[J]. *Applied Energy*, 2019, 250(1): 873-881.
- [14] Zhu J, Du S, Yu X, et al. Encapsulation kinetics and dynamics of carbon monoxide in clathrate hydrate[J]. *Nature Commun-*

- ations, 2014, 5: 4128.
- [15] Petuya C, Martin-Gondre L, Aurel P, et al. Unraveling the meta-stability of the sI and sII carbon monoxide hydrate with a combined DFT-neutron diffraction investigation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 150(18): 184705.
- [16] Petuya C, Damay F, Talaga D, et al. Guest partitioning in carbon monoxide by Raman spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 13798-13802.
- [17] Beheshtimaal A, Haghtalab A. Thermodynamic modeling of hydrate formation conditions using different activity coefficient models in the presence of tetrahydrofuran (THF)[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 129: 150-159.
- [18] Boufares A, Provost E, Dalmazzone D, et al. Kinetic study of CO₂ hydrates crystallization: characterization using FTIR/ATR spectroscopy and contribution modeling of equilibrium/non-equilibrium phase-behavior[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 192: 371-379.
- [19] Hu Y, Taras Y M, Prasad K, et al. Gas hydrates phase equilibria for structure I and II hydrates with chloride salts at high salt concentrations and up to 200 MPa[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, 117: 27-32.
- [20] Kim E, Ko G, Seo Y. Phase equilibria and azeotropic behavior of C₂F₆+N₂ gas hydrates[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, 117: 43-47.
- [21] Dehaghani A, Karami B. A new predictive thermodynamic framework for phase behavior of gas hydrate[J]. *Fuel*, 2018, 216: 796-809.
- [22] Zeng X, Wu G, Zhong J, et al. Three-scale in situ investigation on the film morphology and mass transfer channels during the thickening growth of hydrates on gas bubble[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19: 3158-3165.
- [23] Xu C G, Yan R, Fu J, et al. Insight into micro-mechanism of hydrate-based methane recovery and carbon dioxide capture from methane-carbon dioxide gas mixtures with thermal characterization[J]. *Applied Energy*, 2019, 239: 57-69.
- [24] Cho S J, Hai T L S, Lee J D. In-situ Raman and kinetic study on the methane hydrate formation and decomposition[J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 5615-5621.
- [25] Zhang B, Zhou L, Liu C, et al. Influence of sediment media with different particle sizes on the nucleation of gas hydrate[J]. *Natural Gas Industry B*, 2018, 5(6): 652-659.
- [26] Ke W, Svartaas T M, Chen D. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 61: 169-196.
- [27] Casco M E, Zhang E, Grätz S, et al. Experimental evidence of confined methane hydrate in hydrophilic and hydrophobic model carbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(39): 24071-24079.
- [28] Thrane L W, Seymour J D, Codd S L. Probing diffusion dynamics during hydrate formation by high field NMR relaxometry and diffusometry[J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2019, 303: 7-16.
- [29] Nakate P, Ghosh B, Das S, et al. Molecular dynamics study on growth of carbon dioxide and methane hydrate from a seed crystal[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(9): 2074-2080.
- [30] Zhang Y, Li Z, Deng S, et al. Molecular dynamics simulation on carbon dioxide hydrate formation[J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 4648-4654.
- [31] Chen W, Hartman R L. Methane hydrate intrinsic dissociation kinetics measured in a microfluidic system by means of in situ raman spectroscopy[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(11): 11761-11771.
- [32] Komatsu H, Sasagawa T, Yamamoto S, et al. Methane clathrate hydrate dissociation analyzed with Raman spectroscopy and a thermodynamic mass transfer model considering cage occupancy[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2019, 489: 41-47.
- [33] Wang B, Fan Z, Wang P, et al. Analysis of depressurization mode on gas recovery from methane hydrate deposits and the concomitant ice generation[J]. *Applied Energy*, 2018, 227: 624-633.
- [34] Kondori J, Zendejboudi S, James L. New insights into methane hydrate dissociation: Utilization of molecular dynamics strategy[J]. *Fuel*, 2019, 249: 264-276.
- [35] Xu T, Lang X, Fan S, et al. The effect of electric fields in methane hydrate growth and dissociation: A molecular dynamics simulation[J]. *Computational & Theoretical Chemistry*, 2019, 1149: 57-68.
- [36] Asadi F, Ejtemaei M, Birkett G, et al. The link between the kinetics of gas hydrate formation and surface ion distribution in the low salt concentration regime[J]. *Fuel*, 2019, 240: 309-316.
- [37] Mirzaeifard S, Servio P, Rey A D. Molecular dynamics characterization of the water-methane, ethane, and propane gas mixture interfaces[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 208: 114769.
- [38] Sun J, Li C, Hao X, et al. Study of the surface morphology of gas hydrate[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2020, 2: 331-338.
- [39] 彭力, 宁伏龙, 李维, 等. 用原子力显微镜研究温度和接触界面对THF水合物形貌的影响[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2019, 49: 034612.
- [40] Huo J H, Peng Z G, Ye Z B, et al. Preparation, characterization and investigation of low hydration heat cement slurry system used in natural gas hydrate formation[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 170: 81-88.
- [41] Ma S, Sun L, Kelland M, et al. Hydrophobic hydration affects growth of clathrate hydrate: Insight from NMR relaxometric and calorimetric study[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(20):

- 2936-2939.
- [42] Ge X, Liu J, Fan Y, et al. Laboratory investigation into the formation and dissociation process of gas hydrate by low-field NMR technique[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2018, 123: 3339-3346.
- [43] Ji Y K, Hou J, Cui G D, et al. Experimental study on methane hydrate formation in a partially saturated sandstone using low-field NMR technique[J]. *Fuel*, 2019, 251: 82-90.
- [44] 苏俊霖, 董汶鑫, 冯杰, 等. 黏土表面结合水的低场核磁共振定量研究[J]. *钻井液与完井液*, 2018, 35(1): 8-12.
- [45] Sadeq D, Iglauer S, Lebedev M, et al. Experimental pore-scale analysis of carbon dioxide hydrate in sandstone via X-Ray micro-computed tomography[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 79: 73-82.
- [46] Lei L, Seol Y, Jarvis K. Pore-scale visualization of methane hydrate-bearing sediments with micro-CT[J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45(11): 5417-5426.
- [47] Lei L, Liu Z, Seol Y, et al. An investigation of hydrate formation in unsaturated sediments using X-ray computed tomography[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2019, 124(4): 3335-3349.
- [48] Wang D, Wang C, Li C, et al. Effect of gas hydrate formation and decomposition on flow properties of fine-grained quartz sand sediments using X-ray CT based pore network model simulation[J]. *Fuel*, 2018, 226: 516-526.
- [49] Liu T, Liu X, Zhu T. Joint analysis of P-wave velocity and resistivity for morphology identification and quantification of gas hydrate[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 112: 104036.
- [50] Li N, Sun Z F, Sun C Y, et al. Simulating natural hydrate formation and accumulation in sediments from dissolved methane using a large three-dimensional simulator[J]. *Fuel*, 2018, 216: 612-620.
- [51] Li C, Liu C, Hu G, et al. Investigation on the multiparameter of hydrate-bearing sands using nano-focus X-ray computed tomography[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2019, 124(3): 2286-2296.
- [52] Wang J, Zhang L, Zhao J, et al. Variations in permeability along with interfacial tension in hydrate-bearing porous media[J]. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 2018, 51: 141-146.
- [53] Chen X, Verma R, Espinoza D N, et al. Pore-scale determination of gas relative permeability in hydrate-bearing sediments using X-ray computed micro-tomography and lattice Boltzmann method[J]. *Water Resources Research*, 2018, 54(1): 600-608.
- [54] Liu L, Dai S, Ning F, et al. Fractal characteristics of unsaturated sands-implications to relative permeability in hydrate-bearing sediments[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 66: 11-17.
- [55] Zhang H, Luo X, Bi J, et al. Multi-component fractal representation of multi-scale structure of natural gas hydrate-bearing sediments[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 60: 144-152.
- [56] Kossel E, Deusner C, Bigalke N, et al. The dependence of water permeability in quartz sand on gas hydrate saturation in the pore space[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2018, 123(2): 1235-1251.

RESEARCH PROGRESS IN BASIC CHARACTERISTICS OF GAS HYDRATE

LIU Changling^{1,2}, HAO Xiluo^{1,2}, MENG Qingguo^{1,2}, LI Chengfeng^{1,2}, SUN Jianye^{1,2}

(1 Key Laboratory of Gas Hydrate of Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China; 2 Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

Abstract: The basic characteristics of gas hydrate, such as its structure type, thermodynamics, dynamics, interface process and surface morphology, are the major topics in gas hydrate research, which founded the cornerstone for the development of the science of natural gas hydrate. In addition, the micro-distribution of gas hydrate in sediments, as the research focus of hydrate reservoir, and its influence on gas seepage are also the basic characteristics of gas hydrate. Based on the published literatures in the past three years, the latest progress in the structural type, thermodynamics and dynamics, interface process, micro-distribution of gas hydrate and its influence on seepage characters are summarized in this paper, aiming to track the frontier of the discipline and comprehensively expounds the latest progress in the related research fields of gas hydrate both at home and abroad. Meanwhile, future direction and trend of the study on basic characteristics of gas hydrate are discussed in this paper, so as to provide a reference for multi-scale and multi-dimensional research on the basic theory of gas hydrate.

Key words: gas hydrate; structure type; thermodynamics; decomposition kinetics; surface morphology; micro-distribution