

孟庆国, 刘昌岭, 李承峰, 等. 祁连山冻土区多组分气体水合物形成过程实验研究[J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(1): 72-79.

MENG Qingguo, LIU Changling, LI Chengfeng, et al. Experimental study on the forming process of multi-component gas hydrates in Qilian Mountain permafrost area[J]. Marine Geology Frontiers, 2022, 38(1): 72-79.

祁连山冻土区多组分气体水合物形成过程实验研究

孟庆国^{1,2}, 刘昌岭^{1,2*}, 李承峰^{1,2}, 郝锡萃^{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 266237;

2 青岛海洋科学与技术试点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 266237)

摘要: 祁连山冻土区天然气水合物气体组成复杂, 储层裂隙发育, 研究其形成过程对准确理解该区域天然气水合物的形成机制具有重要意义。基于祁连山冻土区水合物的气体组成配置了多组分气体, 并对其在纯水、水合物矿区水及冻土岩芯介质体系中的水合过程进行了实验观测, 获得了不同条件下多组分气体水合物的诱导时间及聚集形态特征, 探讨了不同反应介质(水样盐度、沉积介质)对多组分气体水合物形成过程的影响。结果表明, 冻土岩芯中多组分气体水合物的形成诱导时间较溶液体系更短, 水合反应更快。多组分气体水合物呈现“松针状”“发丝状”“块体状”等多种形态, 并优先在气液界面和反应釜内壁形成聚集, 其形成过程呈现明显的“界面优势”特征, 即冻土岩芯孔裂隙表面以及矿区水中悬浮颗粒为水合反应提供了除气液界面和反应釜壁外的“第三界面”, 有效加快了多组分气体水合物的形成过程。

关键词: 多组分气体水合物; 生成过程; 诱导时间; 聚集形态; 祁连山冻土区

中图分类号: P618.13

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2020.128

0 引言

作为一种极具潜力的能源资源, 天然气水合物受到世界各国的高度重视^[1-2]。近年来, 我国海域天然气水合物研究取得快速发展^[3-4], 特别是海域天然气水合物连续 2 次试采均取得成功, 加速了我国天然气水合物产业化进程^[2,5-7]。除海域外, 我国陆域冻土区(如祁连山)气源丰富, 水合物成矿条件优越, 资源前景较为广阔^[8]。自 2008 年首次钻获实物样品后, 我国冻土水合物勘查和试采也取得了系列成果^[9]。

天然气水合物成藏除受温度、压力因素影响外, 还与沉积物类型、孔隙水盐度、流体运移通道和气体组分等密切相关。祁连山冻土区含水合物储层

岩性以粉砂岩、油页岩和泥岩等致密型岩石为主, 裂隙较为发育, 水合物分布呈现出明显的裂隙控制作用^[10], 这与海洋水合物的赋存状态有着较大差别。研究表明^[11-15], 祁连山冻土区水合物中除 CH₄ 外, 还含有较高浓度的 C₂H₆、C₃H₈、C₄H₁₀ 等重烃组分, 部分样品还含有 CO₂ 和 H₂S。实验模拟自然条件下水合物的形成聚集过程, 对于水合物的成藏过程研究具有重要的实际意义。苏凯等^[16]在祁连山冻土区裂隙性地层人工岩芯中合成甲烷水合物以研究祁连山水合物的形成特点及相平衡条件。田苗^[17]在纯水体系中采用类似祁连山水合物的混合气体实验考察了温度、压力以及扰动强度等因素对多组分气体水合物生成过程的影响。部分学者注意到了祁连山冻土区水合物特殊的赋存特征, 但目前针对祁连山冻土水合物的实验研究仍明显不够深入^[18]。

水合物生成过程受传质传热控制, 主要分为成核和生长 2 个阶段(即达到临界尺寸且形成较稳定晶核的过程及其成长过程)。水合物成核过程存在一个“等待期”, 即诱导时间^[19], 诱导时间一般被定

收稿日期: 2020-09-08

资助项目: 国家自然科学基金(41876051, 41976074, 41302034)

作者简介: 孟庆国(1983—), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事天然气水合物实验测试与模拟实验方面的研究工作。E-mail: mengqing@126.com

* 通讯作者: 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方面的研究工作。E-mail: qdliuchangling@163.com

义为从水合反应开始到系统内某状态参数(如系统压力、气体消耗量等)发生急剧变化所经历的时间^[20-21]。诱导时间是定量评价水合物生成动力学的重要指标,是多数水合物生成过程的控制步骤^[22]。研究发现^[23-29],气体种类和组成、溶液性质、扰动强度、驱动力(温度和压力)以及多孔介质等对水合物诱导时间和生成速率都有影响。目前,针对 CH₄、CO₂ 等单一组分水合物生成过程研究较多^[29-31],而多组分水合物相关报道较少。部分研究表明,混合气体中 C₃H₆ 组分对多组分水合物生成过程影响显著^[28,32-37]。张保勇等^[21,38-41]系统研究了瓦斯水合物成核及生长行为,总结了溶液性质、沉积物粒径、驱动力等对瓦斯水合物生成过程的影响,并以复配的南海神狐海域含水合物沉积物为载体,考察了沉积介质粒径对水合物成核的影响^[42]。

综上所述,祁连山冻土区水合物气体组成和赋存特征有别于以 CH₄ 为主的海域水合物,针对其形成与聚集机制的相关认识仍较为匮乏,相关研究较少且未能结合祁连山冻土区水合物的实际赋存环境开展实验模拟^[18]。为此,本文采用祁连山冻土区水合物实际赋存介质(冻土岩芯、矿区水样)与配置的多组分气体系统地开展水合物生成过程的模拟实验,探讨多组分气体水合物的形成聚集形态以及赋存环境(沉积介质及盐度)对水合物生成诱导时间

的影响,以期获得祁连山冻土区水合物成藏机理的新认识。

1 实验过程与方法

1.1 实验装置

1.1.1 水合物生成分解 P-T 装置

实验采用图 1 所示水合物生成分解 P-T 装置获取祁连山水合物赋存介质中多组分气体水合物生成诱导时间。该装置主要由高压反应釜、水浴控温槽、高压供气系统、真空泵及数据采集与显示系统等组成。高压反应釜有效容积 500 mL,可耐压 40 MPa,采用快开式设计。水浴控温槽控温范围 -20~90 °C,控温精度为 ±0.1 °C。高压供气系统主要由高压气体钢瓶、气体减压器、单向阀、高压阀门及管线等组成,单向阀可避免充气过程中混合气体轻重组分的分异,同时防止气体回流污染钢瓶内气体。数据采集与显示系统:主要由温度传感器、压力传感器、压力表、多通道数据采集器、数据采集软件及计算机等组成。其中,PT100 铠装温度传感器测温精度 ±0.1 °C,压力测量采用高精度传感器,量程 0~3 MPa,精度 ±0.05% F.S,可精密监测系统压力变化。

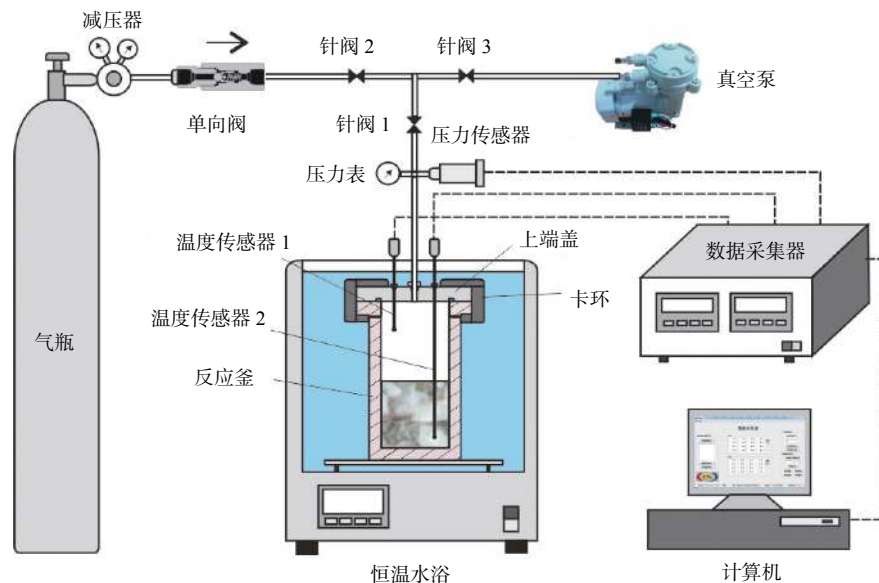


图 1 水合物生成分解 P-T 实验装置

Fig.1 P-T experimental device for hydrate formation and decomposition

1.1.2 水合物生成分解可视化实验装置

实验基于水合物生成分解可视化动力学实验装置^[18],通过该实验装置观测了多组分气体水合物的生成聚集形态。水合物生成分解可视化动力学

实验装置主要由流体注入及增压系统、可视高压反应釜、控温系统、磁力搅拌系统、视频及数据采集系统等组成。图 2 为可视化高压反应釜的示意图,反应釜可耐压 20 MPa,有效容积为 600 mL,工业摄

像机透过釜壁的蓝宝石视窗,可实时拍摄水合物形成过程;磁力搅拌的最大转速为2 000 r/min,转速可调;实验采用空气浴箱和恒温水夹套二级控温,控

温精度为 ± 0.1 K;反应温度采用PT100温度传感器测量,精度为 ± 0.1 K;压力变送器测量范围为0~15 MPa,精度为 ± 0.1 MPa。

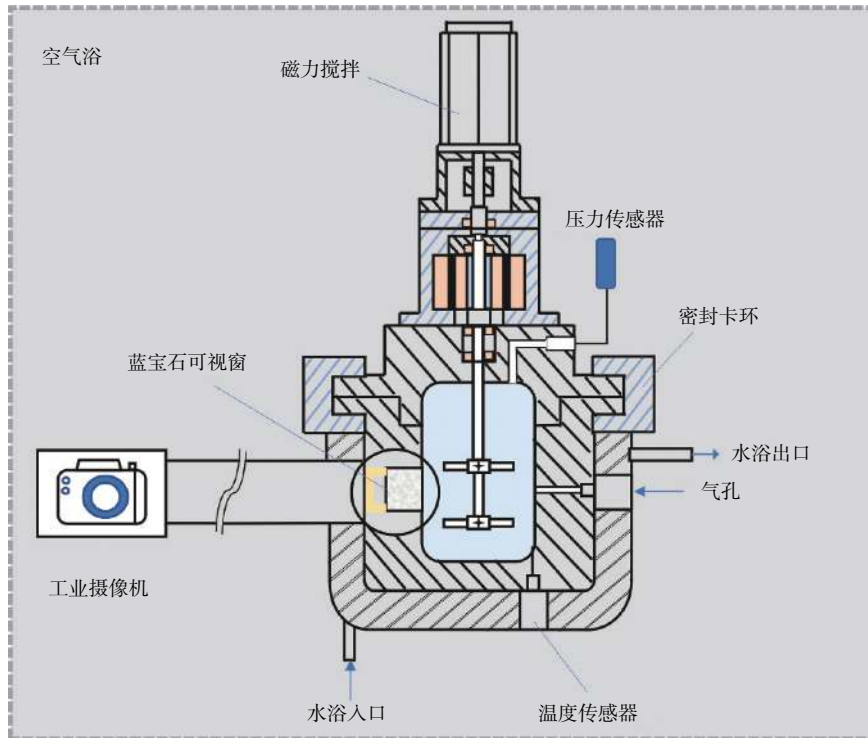


图2 水合物生成分解动力学可视化实验装置

Fig.2 Visualization apparatus for the hydrate formation and decomposition

1.2 实验材料

本研究涉及的主要实验材料包括去离子水(实验室自制)、多组分气体、祁连山水合物储层岩芯及矿区水样等。参照祁连山冻土区水合物样品分解气体组成,配置了2组气体组成相似的混合气样分别用于多组分水合物生成诱导过程实验和聚集形态观测实验,具体组成详见表1。祁连山冻土区岩芯样品为青海木里水合物矿区DK8-19钻孔岩芯,取样深度126.1 m,由中国地质调查局油气资源调查中心提供。水样取自青海木里水合物矿区,由中国科学院兰州油气资源研究中心提供,其盐度及离子浓度详见表2。王平康等^[43]研究表明,祁连山含水合物岩芯中裂隙孔隙水盐度非常低,仅为7.5%~8.0%,而不含水合物岩芯孔隙水盐度均 $< 1\%$ 。事实上,祁连山含水合物岩芯样品中含水率较低,很难获取到原始孔隙水样品用于模拟实验。从盐度看,矿区水样符合祁连山水合物赋存区裂隙孔隙水特征,用于祁连山水合物生成模拟实验具有一定的代表意义。

表1 实验用多组分气体组成比例

Table 1 Compositions of multi-component gas samples used in the experiments

									%
	C1	C2	C3	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5	C6	CO ₂
气样1	60.09	7.01	24.90	3.12	0.57	0.01	1.93	0.20	2.17
气样2	55.43	7.13	25.70	3.42	1.48	0.01	2.95	0.25	3.63

表2 祁连山水合物矿区水样化学组成

Table 2 Chemical composition of mine water samples in Qilian Mountain hydrate deposit area

样品编号	盐度/%	离子浓度/(mg/L)						
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1#	0.3	4.83	29.08	269.07	26.04	9.07	36.03	55.38
2#	0.5	18.93	88.26	88.35	181.90	4.78	7.15	14.91

1.3 实验过程与方法

实验采用气样1分别在纯水、祁连山木里矿区水样1#(盐度0.3%)、水样2#(盐度0.5%)、冻土岩芯+纯水及冻土岩芯+矿区水样2#等5种介质体系中生成了多组分气体水合物,总体工况条件如表3

所示。在确定生成分解 P-T 装置状态正常后, 取适量碎块岩芯样品(颗粒大小介于 20~40 目)置于反应釜内, 注入适量纯水或矿区水样至饱和。然后将反应釜密封并置于恒温水浴中, 连接真空泵抽真空后冲入多组分气体至实验压力。恒温一段时间待体系状态稳定后, 降温开始水合物生成实验。明显地, 相同温度条件下, 多组分气体水合物形成所需压力较纯甲烷水合物要低得多^[18]。

表 3 不同介质体系中多组分气体水合物生成条件
Table 3 Formation conditions of multi-component gas hydrates in different media systems

实验体系	初始压力/MPa	初始温度/K	生成温度/K
纯水	1.36		
矿区水样1#	1.35		
矿区水2#	1.38	286	276
冻土岩芯+纯水	1.25		
冻土岩芯+矿区水样2#	1.39		

实验采用气样 2 在水合物可视化实验装置中观测纯水体系中多组分气体水合物的生成聚集形态。实验前检查并确保装置各系统工作状态正常。利用流体注射泵将一定量纯水注入反应釜内, 调节摄像机位置与液面高度相匹配, 以便于观察气液界面水合物形态变化。对系统抽真空后, 注入反应气体至实验所需压力; 以 1 000 r/min 转速搅拌 15 min, 加快多组分气体的溶解扩散; 调节气浴及水浴温度,

使系统温度缓慢降至实验设计温度; 设置图片保存和数据采集间隔, 开始摄像和数据采集。

2 结果与讨论

2.1 多组分气体水合物生成诱导时间

实验记录了纯水、祁连山木里矿区水样 1#(盐度 0.3‰)、矿区水样 2#(盐度 0.5‰)、祁连山水合物赋存区岩芯+纯水及岩芯+矿区水样 2#等 5 种介质体系中水合物形成过程温度和压力数据变化。实验采用压力曲线法获取水合物形成诱导时间^[41], 即以反应体系的宏观压力变化判定水合物的形成诱导期的起始点, 进而确定诱导时间。图 3 为祁连山水合物储层岩芯+矿区水样 2#体系中多组分气体水合物的形成过程温度和压力变化曲线。可以看出, 实验过程中压力变化曲线大致分为 3 个阶段: 恒温准备期、水合物形成诱导期和水合物快速生成期。恒温准备期间(O—A), 体系 285.6 K 恒温 60 min, 压力保持 1.39 MPa 基本不变。待体系稳定后, 调节恒温水浴使体系温度降至 276 K, 开始水合物生成实验。随着温度下降, 体系压力逐渐降低(A—B), 图中 A 点为压力下降起始点, 作为多组分气体水合物形成诱导时间的起点。温度下降至水合物形成温度后, 体系压力基本不变(B—C)。图中 C 点体系压力突然下降, 此刻为水合物开始形成起点, 即水合物形成诱导期的结束时刻。因此, A—C 区间即为该实验体系下多组分气体水合物形成诱导时间。

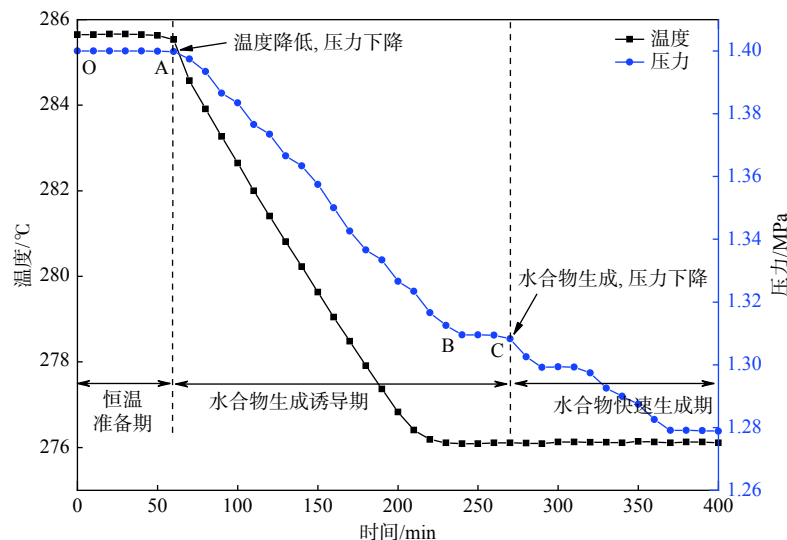


图 3 冻土岩芯+矿区水样 2#体系中多组分气体水合物形成过程温度和压力变化

Fig.3 Variations of temperature and pressure during the formation process of multi-component gas hydrates in the permafrost core + mine water sample No.2

纯水、祁连山低盐度矿区水样以及岩芯+纯水体系中多组分气体水合物形成过程温压变化趋势,与上述祁连山赋存区岩芯+矿区水样(盐度 0.5‰)体系类似,其诱导时间确定方法相同,在此不做赘述。

图 4 为不同体系中多组分气体水合物形成诱导时间对比图。从图中实验结果看,纯水体系中多组分气体水合物经历的诱导时间最长,约为 652 min。在初始压力和生成温度基本相同的条件下,盐度为 0.3‰和 0.5‰的矿区水样体系中,多组分气体水合物生成诱导时间相差不大,分别为 542 和 533 min,但明显较纯水体系中的水合物生成诱导时间短。这说明在本实验条件下,矿区水样参与的水合反应速率明显快于纯水体系。研究表明,通常情况下溶液体系中电解质对水合物形成和生长具有显著抑制作用^[44-47],而该气液反应体系中,多组分水合物形成不但未受到矿区水样品盐度的显著影响,反而矿区水样在一定程度上加快了多组分气体的水合反应。分析认为,矿区水样虽然具有一定的盐度,但相对较低,对水合物生成过程的影响并不明显^[8]。重要的是,矿区水中除可溶盐离子外还含有大量微小不溶颗粒物,颗粒粗糙表面成为反应体系中除气液界面和反应釜壁外的“第三界面”^[48],气体分子更加容易吸附在颗粒表面,从而增加了气体分子与水分子的接触。同时,细小的颗粒物类似晶种,可能在一定程度上加快水合物的成核过程,缩短了水合物的形成时间。

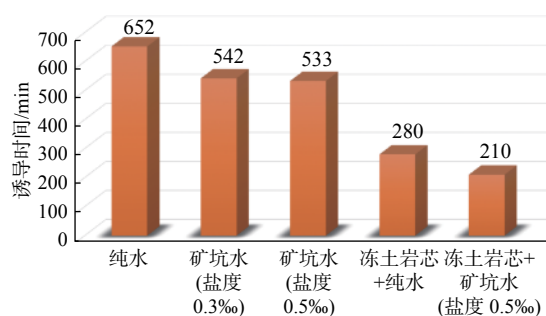


图 4 不同体系中多组分气体水合物的形成诱导时间

Fig.4 Formation induction times of multi-component gas hydrates in different systems

在冻土岩芯+纯水和冻土岩芯+矿区水样 2#两组实验中,多组分气体水合物的形成诱导时间分别为 280 和 210 min,水合物形成速度较溶液体系中显著加快。这说明沉积介质的存在加快了水合物的成核和生长过程。分析认为,作为“第三界面”的沉积物岩芯为多组分气体水合物的快速形成提供了“界面优势”。一方面,沉积物岩芯表面粗糙,且

孔裂隙发育^[6],显著增大了气体与水的接触面积,为水合物快速成核生长提供了有利“界面”和赋存空间;另一方面,冻土岩芯孔隙及裂隙为水合物形成提供了物质供给通道,有利于气体在溶液中的溶解和扩散。

2.2 多组分气体水合物聚集形态

气体水合物生成形态特征直观观测是了解水合物形成聚集行为的重要手段^[31]。实验观测了纯水体系中多组分气体水合物形成过程,以了解祁连山多组分气体水合物的形成和聚集形态特征。实验初始压力为 1.21 MPa,生成温度为 275 K。纯水体系中多组分气体水合物的生成过程较为缓慢,成核阶段所需时间(诱导时间)较长且无法直观观测,只有水合物成核直至生长为肉眼可见的晶体后,方可直观观测其形态及聚集过程。

图 5 为静止状态下拍摄到的纯水体系中祁连山冻土区多组分气体水合物形成和聚集形态变化图片。从整体来看,祁连山冻土复杂气体水合物快速形成聚集过程大致可分为快速生成初期、快速生成中期和快速生成后期 3 个阶段。图 5a 和 5b 为水合物快速生成初期的图像。从图 5a 中可以看出,在快速生成初期水合物主要分布在气液两相界面处,液面下方出现大量类似“松针状”的水合物晶体,而在液相内部也零星分布有孤立的细小“松针状”水合物颗粒。随后,在气液界面处出现了许多飘浮的块状水合物,液相中“松针状”水合物也不断生长(图 5b)。进入快速生成中期后,视野内靠近左下方位置开始出现“发丝状”水合物(图 5c)。“发丝状”水合物沿着反应釜内壁向中心快速生长,而先前气液界面处的“松针状”水合物团聚形成块状水合物悬浮在液面附近。在图 5d 中,也能看到视野深处沿釜壁生长出的“发丝状”水合物。而到了水合物快速生成后期,“发丝状”水合物快速生长,先与悬浮的“松针状”水合物交联(图 5e),而后与漂浮在液面的块状水合物聚合成一体,并几乎填满整个视野(图 5f)。

不难发现,祁连山复杂组分气体水合物的形成聚集形态呈现一定特征,首先在气液界面附近出现细微的“松针状”水合物颗粒,而后在反应釜内壁呈“发丝状”大量生长并聚集成体,水合物形成聚集过程呈现明显的“界面优势”现象,即水合物主要优先在气液界面和反应釜壁生成并快速生长。分析认为,在静态体系中,体系内的“界面”(气液界面和反

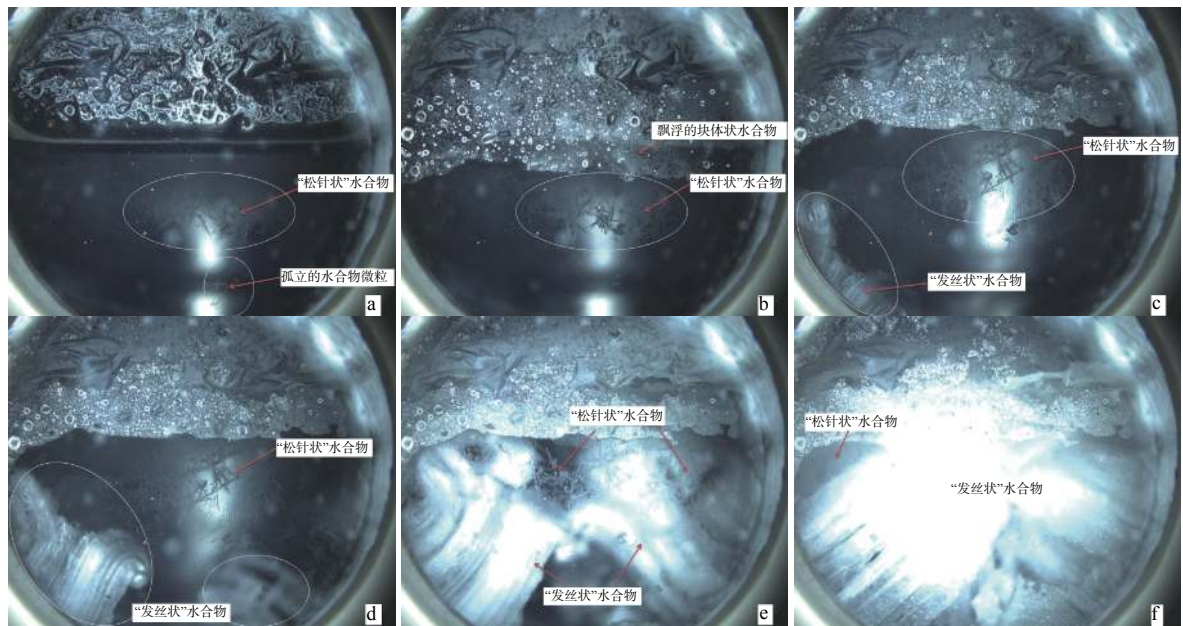


图 5 纯水体系中多组分水合物形成聚集形态变化

Fig.5 The aggregation morphologies during the multi-component gas hydrate formation process

反应釜内壁)为水合物快速形成和大量聚集提供了反应接触面和过冷度等有利条件^[49-51]。在相同条件下,气液界面处气体分子浓度高,与水分子接触碰撞几率高,成核 Gibbs 自由能较低,在快速生成时物质供给更为充足,有利于水合物的生成和快速聚集;过冷度是水合物的成核和生长的重要驱动力,反应釜壁直接与外部冷媒接触,是体系内过冷度相对较大的位置,有利于快速转移水合物形成过程释放的大量热量,因此,反应釜壁也是水合物形成和聚集的有利位置。

总之,多组分气体水合物在祁连山冻土区水合物储层介质中的形成聚集过程呈现出明显的“界面优势”,水合物主要优先在气液界面和反应釜内壁生成并快速生长,祁连山冻土区岩芯样品和低盐度矿区水样为水合物成核和生长提供了有利的“第三界面”。上述认识,为准确理解祁连山冻土区天然气水合物成藏机理提供了新的启示:祁连山冻土区水合物赋存区储层裂隙发育,在为多组分水合物提供储集空间的同时,也为水合物生成提供了有利界面,而低盐度孔隙水也有利于多组分气体的水合固化^[8]。

3 结论

祁连山冻土区天然气水合物气体组成复杂,储层裂隙发育,水合物分布呈现出明显的裂隙控制作用。基于祁连山冻土区天然气水合物储层介质(冻

土岩芯、矿区水样以及多组分气体)的多组分气体水合物生成过程模拟实验表明:多组分气体水合物优先在气液界面和反应釜内壁形成聚集,并呈现“松针状”“发丝状”“块体状”等多种形态。与纯水体系相比,祁连山水合物赋存区矿区水体系中多组分气体水合反应诱导时间更短,生成速度更快,低盐度矿区水样未对多组分气体水合物的形成产生抑制作用;而祁连山冻土岩芯体系中的多组分水合物的形成诱导时间较溶液体系更短,水合反应更快。祁连山冻土岩芯孔隙、裂隙、矿区水样中颗粒为水合反应提供了除气液界面和釜壁外的“第三界面”,明显缩短了多组分气体水合物的形成过程。多组分水合物形成过程呈现的“界面优势”特征,可为祁连山冻土区复杂组分水合物的分布控制机制和成藏过程研究提供有益参考。

致谢: 感谢中国地质调查局油气资源调查中心和中国科学院兰州油气资源研究中心为本研究提供样品!

参考文献:

- [1] 张伟,邵明娟,姜重昕,等.世界天然气水合物勘探历程与试采进展[J].海洋地质与第四纪地质,2018,38(5):1-13.
- [2] 沙志彬,许振强,王平康,等.世界天然气水合物研究发展对我国加快推进其产业化的启示[J].海洋地质前沿,2019,35(8):1-10.
- [3] 陈强,胡高伟,李彦龙,等.海域天然气水合物资源开采新技术展望[J].海洋地质前沿,2020,36(9):44-55.
- [4] 蔡峰,吴能友,闫桂京,等.海洋浅表层天然气水合物成藏特

- 征[J]. 海洋地质前沿, 2020, 36(9): 73-78.
- [5] LI J F, YE J L, QIN X W, et al. The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea[J]. *China Geology*, 2018, 1(1): 5-16.
- [6] 叶建良, 秦绪文, 谢文卫, 等. 中国南海天然气水合物第二次试采主要进展[J]. *中国地质*, 2020, 47(3): 557-568.
- [7] 何家雄, 钟灿鸣, 姚永坚, 等. 南海北部天然气水合物勘查试采及研究进展与勘探前景[J]. *海洋地质前沿*, 2020, 36(12): 1-14.
- [8] 王平康, 祝有海, 卢振权, 等. 青海祁连山冻土区天然气水合物研究进展综述[J]. *中国科学:物理学 力学 天文学*, 2019, 49(3): 034606.
- [9] 祝有海. 陆域天然气水合物资源勘查与试采取得系列成果[J]. *中国地质调查成果快讯*, 2017, 3(63/64): 1-5.
- [10] 王平康, 祝有海, 卢振权, 等. 祁连山冻土区天然气水合物岩性和分布特征[J]. *地质通报*, 2011, 30(12): 1839-1850.
- [11] LIU C L, MENG Q G, HE X L, et al. Comparison of the characteristics for natural gas hydrate recovered from marine and terrestrial areas in China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 152: 67-74.
- [12] 孟庆国, 刘昌岭, 李承峰, 等. 青海聚乎更钻探区天然气水合物拉曼光谱特征[J]. *现代地质*, 2015, 29(5): 1180-1188.
- [13] 孟庆国, 刘昌岭, 贺行良, 等. 祁连山冻土区天然气水合物激光拉曼光谱特征[J]. *地质通报*, 2011, 30(12): 1863-1867.
- [14] 贺行良, 刘昌岭, 孟庆国, 等. 青海聚乎更钻探区含水合物岩芯气体组成及其指示意义[J]. *现代地质*, 2015, 29(5): 1194-1200.
- [15] 黄霞, 祝有海, 王平康, 等. 祁连山冻土区天然气水合物烃类气体组分的特征和成因[J]. *地质通报*, 2011, 30(12): 1851-1856.
- [16] 苏凯, 张国彪, 孙友宏, 等. 冻土区裂隙性地层中水合物形成机理及相态研究[J]. *石油钻探技术*, 2016, 44(2): 93-98.
- [17] 田苗. 多元气体水合物生成与分解过程研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2018.
- [18] 孟庆国. 多组分气体水合物结构特征及生成分解过程研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2019.
- [19] KASHCHIEV D, FIROOZABADI A. Induction time in crystallization of gas hydrates[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 250(3): 499-515.
- [20] 潘云仙, 刘道平, 黄文件, 等. 气水合物形成时的诱导时间定义辨析[J]. *上海理工大学学报*, 2006, 28(1): 1-4.
- [21] 张保勇, 刘金华, 周泓吉. 瓦斯水合物诱导时间影响因素实验研究[J]. *黑龙江科技大学学报*, 2016, 26(2): 122-127.
- [22] 王新. 甲烷水合物在含动力学抑制剂体系中的生成动力学研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2004.
- [23] SKOVBOG P, NG H J, RASMUSSEN P, et al. Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates[J]. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48(3): 445-453.
- [24] SLOAN E D. Clathrate hydrates of natural gases, Second Edition[M]. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [25] 唐翠萍, 戴兴学, 杜建伟, 等. 含低剂量抑制剂体系气体水合物生成动力学[J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(1): 145-151.
- [26] WU Q, ZHANG B Y. Memory effect on the pressure-temperature condition and induction time of gas hydrate nucleation[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, 19(4): 446-451.
- [27] KE W, SVARTAAS T M, CHEN D Y. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 61: 169-196.
- [28] METAXAS P J, Lim V W S, Booth C, et al. Gas hydrate formation probability distributions: induction times, rates of nucleation and growth[J]. *Fuel*, 2019, 252: 448-457.
- [29] RENAULT-CRISPO J S, SERVIO P. Role of induction time on carbon dioxide and methane gas hydrate kinetics[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, 43: 81-89.
- [30] 王树立, 黄俊尧, 闫朔, 等. 基于化学亲和力模型的水合物生成动力学[J]. *化工进展*, 2020, 39(3): 966-974.
- [31] SUN Y H, JIANG S H, LI S L, et al. Growth kinetics of hydrate formation from water-hydrocarbon system[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(9): 2164-2179.
- [32] KINI R A, DEC S F, SLOAN E D. Methane + propane structure II hydrate formation kinetics[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(44): 9550-9556.
- [33] MAEDA N. Nucleation Curves of Methane-propane mixed gas hydrates in hydrocarbon oil[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 155: 1-9.
- [34] MAEDA N. Nucleation curves of methane-propane mixed gas hydrates in the presence of a stainless steel wall[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 413: 142-147.
- [35] KLAPPROTH A, PILTZ R O, KENNEDY S, et al. Kinetics of sII, and mixed sI/sII, gas-hydrate growth for a methane/propane mixture using Neutron diffraction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(5): 2703-2715.
- [36] BABAKHANI S M, BOUILLOT B, DOUZET J, et al. A new approach of studying mixed gas hydrates involving propane at non-equilibrium conditions and final state: an experimental study and modeling[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 179: 150-160.
- [37] BABAKHANI S M, BOUILLOT B, Douzet J, et al. PVTx measurements of mixed clathrate hydrates in batch conditions under different crystallization rates: influence on equilibrium[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, 122: 73-84.
- [38] 李智峰, 张强, 吴强, 等. 驱动力对瓦斯气体水合物成核诱导时间的影响[J]. *黑龙江科技大学学报*, 2013, 23(4): 329-332.
- [39] 吴强, 朱玉梅, 张保勇. 低浓度瓦斯气体水合物分离过程中十二烷基硫酸钠和高岭土的影响[J]. *化工学报*, 2009, 60(5): 1193-1198.
- [40] 张强, 吴强, 张保勇, 等. NaCl-SDS复合溶液中多组分瓦斯水合物成核动力学机理[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(10): 2430-2436.
- [41] 张保勇, 周莉红, 刘昌岭, 等. 不同粒度沉积物介质对气体水合物成核的影响[J]. *天然气工业*, 2018, 38(5): 148-155.
- [42] ZHANG B Y, ZHOU L H, LIU C L, 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.
- [43] 王平康, 祝有海, 卢振权, 等. 祁连山冻土区天然气水合物现

- 场识别方法[J]. *矿床地质*, 2013, 32(5): 1045-1056.
- [44] 刘庭崧, 刘妮, 陈利涛, 等. CH₄水合物生长速率影响因素的分子动力学模拟[J]. *原子与分子物理学报*, 2020, 37(5): 778-782.
- [45] LOUIS Y, THOMAS C, ZACHARY A, et al. Hydrate growth on methane gas bubbles in the presence of salt[J]. *Langmuir*, 2020, 36(1): 84-95.
- [46] HOLZAMMER C C, BRAEUER A. Raman spectroscopic study of the effect of aqueous salt solutions on the inhibition of carbon dioxide gas hydrates[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 123(10): 2354-2361.
- [47] TAO Y Q, YAN K F, LI X S, et al. Effects of salinity on formation behavior of methane hydrate in montmorillonite[J]. *Energies*, 2020, 13(1): 1-15.
- [48] 孙始财. 天然气水合物安全开采基础研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2011.
- [49] STERN L A, KIRBY S H, DURHAM W B. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice[J]. *Science*, 1996, 273(5283): 1843-1848.
- [50] TAYLOR C J, MILLER K T, KOH C A. Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface[J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(23): 6524-6533.
- [51] 张保勇, 程远平. 不同驱动力下瓦斯气体水合物的诱导时间分布[J]. *黑龙江科技大学学报*, 2014, 24(1): 43-47.

Experimental study on the forming process of multi-component gas hydrates in Qilian Mountain permafrost area

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

(1 Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China; 2 Laboratory for Marine Mineral Resources, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

Abstract: Multi-component gas hydrates are widely distributed in the fractured layers of the Qilian Mountain permafrost area. It is of great significance to the study of forming processes of the multi-component gas hydrates and better understanding of the formation mechanism of the natural gas hydrates in the Qilian Mountain area. Copying the gas samples released from the Qilian Mountain gas hydrates, multi-component gas samples were artificially prepared. Based on the visual observations under different temperature-pressure conditions, the formation processes of multi-component gas hydrates were respectively studied in pure water, mine water samples and sediment cores collected from Qilian Mountain hydrate deposit area. Based on the morphological characteristics of the multi-component gas hydrates, the influences of different reaction media (mine water salinities and sediments) on the formation of multi-component gas hydrates are discussed. In the pure water system, the multi-component gas hydrates are formed in various forms, such as pine needle, hair filament and block, which appear preferentially at the gas-liquid interfaces and the vessel wall. Compared to the pure water, the formation induction times of multi-component gas hydrates in the mine water samples collected from Qilian Mountain permafrost area were relatively short, suggesting that the low salinity mine water samples have no obvious inhibition on the hydrate formation processes. The induction time of multi-component gas hydrates formation in the Qilian Mountain cores was shorter and the hydration rate was faster than those in solution systems. It is obvious that, the formation processes of multi-component gas hydrates in the Qilian Mountain media shows a feature of "interface priority". The fracture surfaces of Qilian Mountain cores and the suspended particles in the mine water samples provide the "third interfaces" besides the gas-liquid interfaces and the vessel wall for the hydration reactions, which effectively accelerate the formation processes of multi-component gas hydrates.

Key words: multi-component gas hydrate; formation process; induction time; aggregation morphology; Qilian Mountain permafrost area