

刘唯一, 陈勇, 王淼, 等. 盐类对甲烷水合物稳定性影响研究进展[J]. 岩矿测试, 2018, 37(2): 111 - 120.

LIU Wei-yi, CHEN Yong, WANG Miao, et al. Research Progress on the Effect of Salts on the Stability of Methane Hydrate[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2): 111 - 120.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201706110098]

盐类对甲烷水合物稳定性影响研究进展

刘唯一^{1,2}, 陈勇^{1,2*}, 王淼^{1,2}, 张韩静^{1,2}

(1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580;

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, 山东 青岛 266071)

摘要: 甲烷水合物稳定性主要控制着甲烷水合物稳定带的厚度, 温度、压力、孔隙水盐度和气体组分等因素影响着水合物稳定带的厚度。甲烷水合物的形成与地层水关系密切, 而地层水中的各种盐离子(Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+})以及过渡金属(Fe、Mn、Cu、Co、Ni等)会影响天然气水合物的形成和分解条件。因此, 研究盐类对甲烷水合物的稳定性认识有助于更加深入了解天然气水合物的成藏条件。本文分析了氯化物、硫酸盐、碳酸盐三大盐类对甲烷水合物稳定性的影响: 同一盐类不同盐度条件下, 随着盐度的增加, 甲烷水合物相平衡曲线向低温高压偏移。总结了不同盐类和阴阳离子对甲烷水合物的抑制作用大小: 在相同浓度、不同盐类条件下, 盐类浓度在 1.0 ~ 1.5 mol/L 时盐类对甲烷水合物的抑制作用大小为 $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$, 盐类浓度大于 1.5 mol/L 时 CaCl_2 的抑制作用较强; 阴离子对甲烷水合物的抑制作用大小争议较大, 阳离子中 Mg^{2+} 对甲烷水合物的抑制作用最强。从目前的研究成果来看, 已有数据与实际地质条件还存在一定差距, 需要在真实实验条件下加强氯化物-硫酸盐-碳酸盐-甲烷-水体系的详细研究。本文提出, 将高压可视反应腔与显微激光拉曼技术相结合, 有望准确获取天然气水合物稳定形成时的温压条件, 明确盐类和阴阳离子的抑制作用大小, 以及盐类和离子特性如何影响水合物的形成和稳定, 以便为未来的水合物勘探开发提供参考。

关键词: 盐类; 甲烷水合物; 相平衡; 稳定性

要点:

- (1) 系统总结了氯化物、硫酸盐、碳酸盐对甲烷水合物稳定性的影响和研究甲烷水合物相平衡的方法。
- (2) 对比了同一浓度氯化物、硫酸盐、碳酸盐和阴阳离子对甲烷水合物的抑制作用大小。
- (3) 提出了未来开展实验研究应当与实际地层情况结合, 开展更加系统的研究。

中图分类号: O623.11; P575.2

文献标识码: A

天然气水合物, 是在一定条件下(合适的温度、压力、气体饱和度及水的盐度等)由水和天然气组成的冰状笼形结晶化合物。形成天然气水合物的主要气体为甲烷, 甲烷分子含量超过 99% 的天然气水合物通常称为甲烷水合物(Methane Hydrate)^[1]。天然气水合物的结构类型有 I 型、II 型、H 型和一种新型的水合物(由生物分子和水分子生成)^[2-3]。Kvenvolden 等^[4]和 Milkov^[5]曾预测全球有机碳超过

1×10^5 亿吨(甲烷在标准温压条件下为 $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$), 主要以甲烷形式存在, 并赋存于水合物中。目前, 冻土带和海底已经开展了天然气水合物的相关实验及开采^[6]。与冻土带所蕴藏的天然气水合物相比, 海底沉积层中发育的水合物资源量可能更为巨大^[7], 在全球 79 个国家累计已发现超过 230 个天然气水合物矿点(NGHD)^[8]。因此, 合理开采海底天然气水合物将是解决全球能源危机的有效途

收稿日期: 2017-06-11; 修回日期: 2018-02-09; 接受日期: 2018-03-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1762108); 中央高校基本科研业务费专项资金(SD2013211151, 16CX05005A)

作者简介: 刘唯一, 硕士研究生, 地质工程专业。E-mail: 2268335086@qq.com。

通信作者: 陈勇, 教授, 主要从事盆地流体分析和油气地球化学研究工作。E-mail: yongchenzy@upc.edu.cn。

径^[9-10],同时天然气水合物也可能诱发海底地质灾害^[11]以及影响全球气候的变化^[12],所以了解天然气水合物的稳定条件成了一个核心的科学问题。

甲烷水合物稳定性受控于温度、压力、孔隙水盐度和气体组分等因素。天然气水合物主要发育在具备水合物生成的温压、气源等条件的海洋沉积层中和极地地区^[13-15],所以研究水合物发育区的压力、温度、地温梯度、导热率及热流等参数,可以预测水合物赋存范围^[16]。似反射层与海底之间所限定的厚度为天然气水合物稳定存在的厚度即天然气水合物稳定带(GHSZ)^[17]。天然气水合物稳定带(GHSZ)是指温度和压力处于天然气水合物形成和稳定存在的热力学范围内的特定区域^[18]。因而,预测目标区水合物资源量必须明确水合物稳定带厚度,对评估天然气水合物资源具有重要意义^[19-21]。已有研究表明甲烷水合物实际存在区的厚度随盐度的增大而变薄,盐的存在降低了气体水合物的稳定性,导致水合物稳定带的厚度比纯水情况下的厚度变薄^[22-23]。孔隙水中的盐类对水合物的生成和稳定存在有抑制作用^[7,24-25],1888年Villard^[26]第一次在 $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 二元体系中获得了甲烷水合物。Deaton等^[27]最早提出了研究水合物的抑制性,直到1983年de Roo等^[28]才将盐度考虑进来,并系统研究了 $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 三元体系下甲烷水合物相平衡时的温压条件。事实上,盐度对水合物系统的影响是预测海底甲烷气水合物存在、分布和演变的一个重要因素。海相水合物形成于含海水(Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 以及过渡金属Fe、Mn、Cu、Co、Ni)的沉积层中,所以必须明确水合物在复杂体系中的平衡,拟为确定水合物的形成、分解以及资源量奠定基础^[25,29-30]。研究盐类对甲烷水合物的稳定性主要是通过实验测试(目测法、等压法、等容法)和热力学计算来确定天然气水合物的相平衡点^[28,31-37]。

1 天然气水合物相平衡的研究方法

1.1 气体水合物相平衡热力学方法

气体水合物相平衡热力学主要解决气体水合物形成和稳定存在的温度、压力条件,预测已知状态系统是否可形成水合物,其理论依据主要是多相系统相平衡理论^[34]。气体水合物相平衡的理论模型已经研究得比较成熟,并在指导水合物理论研究和工程应用方面发挥了积极的作用。Parrish等^[38]第一次基于van der Waals - Platteeuw统计热力学模型^[34]预测纯水条件下水合物的形成。随后这种方

法被不断修改,但大多数预测模型的基本思想都来源于van der Waals - Platteeuw统计热力学模型^[34],预测模型的缺点就是所需的参数较多,计算繁琐,应用起来不方便^[23-25,30-32,35-37,39-41]。由于水合物形成于地层中,地层水是一个复杂的盐水体系,水合物形成的温度与纯水体系差异较大。Englezos等^[42]、Shabani等^[43]、Javanmardi等^[44-45]的模型可用于预测盐水体系中水合物的相平衡。在盐水体系中,离子与水分子反应降低了水的活性,因此将盐对水合物的影响转移到水活性的变化,将溶液中水的活性加入到模型中来预测水合物相平衡。这些热力学模型计算水合物生成条件时,大多忽略了气体在富水相的溶解对水合物生成条件的影响,这会给计算结果带来一定的误差。水合物模型在适宜的温度(小于290 K)和压力(小于20 MPa)条件下的预测结果较好,而在高压下,如大于20 MPa,模型的预测结果与实验数据偏差较大,表明当前的水合物模型对于水合物稳定性描述并不完美^[46]。

1.2 气体水合物相平衡实验分析方法

以往采用压力-温度-体积测试仪(简称PVT仪)来研究气体水合物的形成热力学,通过目测PVT仪中天然气水合物的形成过程,确定形成时的温度和压力,但是PVT仪器笨重且昂贵,不方便使用,实验过程中遇到固体微粒时,PVT方法就无法测量。此外,PVT无法定量评价天然气水合物的动力学性质^[31]。后来将差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimetry,缩写DSC)应用到天然气水合物的研究中,它的原理主要是根据实验过程中热流量的变化判断水合物的形成,与样品的黏度、透明度等无关,是研究水合物一种简单、可靠的工具^[47-48]。但是不能满足水合物的微观观测和定量研究。

相比于PVT仪、DSC、热力学计算,用原位拉曼光谱技术研究甲烷水合物生成条件可以有效地避免热力学方程中复杂参数的求算,同时具有可视、准确、结果可靠的优势。显微激光拉曼光谱是将入射激光通过显微镜聚焦到样品上,从而可以在不受周围物质干扰情况下,准确获得所照样品微区的有关化学成分、晶体结构、分子相互作用以及分子取向等各种拉曼光谱信息^[49-50]。近些年来,国内外学者^[51-56]已成功地应用激光拉曼光谱分析天然气水合物形成条件。Subramanian等^[52]的研究表明,不同类型甲烷水合物的拉曼光谱明显不同,I型甲烷水合物和II型甲烷水合物的特征拉曼峰的峰强具有明显的差别,可以在拉曼谱图上明确区分开来

(图1)。Chazallon 等^[53]发现,甲烷水合物不仅在C—H键处有其独特的拉曼峰,同时其O—H键也有一个特征峰位于 3051 cm^{-1} 。所以,通过拉曼光谱可以清楚地识别体系中甲烷所处的相态特征,这为原位甲烷水合物拉曼光谱分析提供了依据。吕万军等^[56]通过原位拉曼光谱结合透明高压腔,测定甲烷水合物形成过程中溶液中饱和甲烷浓度的变化来确定水合物的形成条件。Jager 等^[33]结合显微拉曼光谱,可以将I型甲烷水合物的形成和分解在拉曼谱图上清楚地确定,随着水合物的形成和分解,其拉曼峰也发生着相应的变化。因此,原位拉曼光谱技术可以准确测定甲烷水合物在不同盐水体系中形成和分解的温压条件。

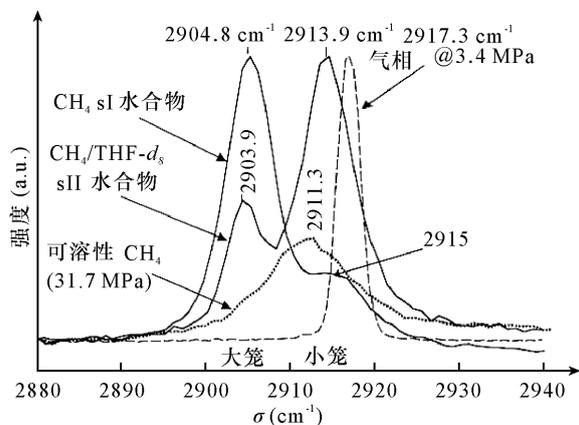


图1 CH_4 在不同状态下的拉曼光谱^[52]

Fig. 1 Raman spectra of CH_4 in different state^[52]

2 盐类对甲烷水合物的影响

根据 DSDP (Deep Sea Drilling Project, 深海钻探工程) 和 ODP (Offshore Drilling Platform, 海上钻井平台)^[57] 采集的海底沉积物, 对孔隙水成分进行分析, 结果表明海洋沉积孔隙水中, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 是主要离子, CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 相对含量低一些。以下将从氯化物、硫酸盐、碳酸盐三大盐类出发, 探讨盐类对甲烷水合物稳定性的影响以及相平衡条件。

2.1 氯化物对甲烷水合物稳定性的影响

2.1.1 氯化钠对甲烷水合物稳定性的影响

国内外学者^[24,28,58-61]通过不同的实验研究了盐类,特别是NaCl对甲烷水合物稳定性的影响。对于NaCl- CH_4 - H_2O 体系,各种实验手段殊途同归,最后的实验数据皆表明随着NaCl浓度的增加,甲烷水合物稳定存在的温压范围逐渐缩小,NaCl浓度越

高,甲烷水合物稳定存在的温度越低,压力越高。盐度每增加 1 mol/L ,在压力恒定的情况下,温度降低 $3\sim 4\text{ K}$;同样在温度恒定的情况下,压力升高 2 MPa 左右(图2a)。除了NaCl,其他氯化物对甲烷水合物稳定性的影响也不容忽视,但整体的影响趋势是一致的,都是随着盐度的增加,甲烷水合物稳定存在的温压范围缩小^[61-63]。

2.1.2 其他氯化物对甲烷水合物稳定性的影响

目前针对 CaCl_2 、 MgCl_2 、 KCl 等对甲烷水合物的抑制作用研究甚少,Kharrat 等^[61]对不同浓度的 CaCl_2 - CH_4 - H_2O 体系进行分析,随着 CaCl_2 浓度的增加,甲烷水合物稳定存在的温压范围逐渐缩小, CaCl_2 浓度越高,甲烷水合物稳定存在的温度越低,压力越高。盐度每增加 0.5 mol/L ,在压力恒定的情况下,温度降低幅度由小变大最后趋于稳定,开始时温度只下降 2.5 K ,盐度在 1.530 mol/L 后温度稳定下降 4 K 左右;同样在温度恒定情况下,压力升高降低幅度由小变大最后趋于稳定,开始时压力只升高约 2 MPa ,盐度在 1.530 mol/L 后压力稳定升高约 5 MPa (图2b)。

Atik 等^[62]和Kang 等^[32]对不同浓度的 MgCl_2 - CH_4 - H_2O 体系进行分析,随着 MgCl_2 浓度的增加,甲烷水合物稳定存在的温压范围逐渐缩小, MgCl_2 浓度越高,甲烷水合物稳定存在的温度越低,压力越高。盐度每增加 0.5 mol/L 左右,在压力恒定的情况下,温度降低幅度由小变大;同样在温度恒定的情况下,压力升高幅度由小变大(图2c,d),即 MgCl_2 盐度越高,对甲烷水合物的抑制作用强度越大。

Mohammadi 等^[63]对不同浓度的 KCl - CH_4 - H_2O 体系进行分析,但是有关的实验数据较少,只对 0.676 mol/L 和 1.315 mol/L 的 KCl 进行了实验测试。随着 KCl 浓度的增加,甲烷水合物稳定存在的温压范围逐渐缩小, KCl 浓度越高,甲烷水合物稳定存在的温度越低,压力越高。盐度每增加 0.5 mol/L 左右,在压力恒定的情况下,温度降低 2 K ;同样在温度恒定的情况下,压力升高 1 MPa (图2e)。

2.1.3 氯化物对甲烷水合物抑制作用大小

当氯化物浓度小于 0.5 mol/L 时,NaCl、 CaCl_2 、 MgCl_2 和 KCl 对甲烷水合物的抑制作用大小相近。但随着浓度的上升,当氯化物浓度大于 1.5 mol/L 后 CaCl_2 对甲烷水合物稳定存在时的温压条件影响较大,浓度每升高 0.5 mol/L ,温度下降 4 K ,压力升高 5 MPa 。而其他盐类对甲烷水合物的抑制作用相近。浓度相近(大于 1 mol/L ,小于 1.5 mol/L)的NaCl、 CaCl_2 、 MgCl_2 和 KCl 对甲烷水合物的抑制作用

进行对比,发现 $MgCl_2$ 对甲烷水合物的抑制作用最强, KCl 最弱。抑制作用大小依次是 $MgCl_2 > CaCl_2 > NaCl > KCl$ (图 2f)。

2.2 硫酸盐和碳酸盐对甲烷水合物稳定性的影响

大部分的实验都是研究氯化物对甲烷水合物稳定性的影响,但是很少考虑到硫酸盐和碳酸盐对甲烷水合物的抑制作用,相关的研究也比较少。Lu 等^[65]通过实验确定了 1 mol/L 和 0.5 mol/L 的 $MgSO_4$ 对甲烷水合物稳定存在时的温压条件的影响,增加 0.5 mol/L 的 $MgSO_4$, 在压力恒定的情况下,温度降低 2 K; 同样在温度恒定的情况下,压力升高 0.7 MPa (图 3a)。相比于氯化物, $MgSO_4$ 对甲烷水合物稳定存在时的压力影响较小。

Mohammadi 等^[64]将 K_2CO_3 考虑进来,实验研究 0.319 mol/L 和 1.064 mol/L 的 K_2CO_3 对甲烷水合物的抑制作用,随着浓度的升高,甲烷水合物稳定存在的温压范围缩小, K_2CO_3 浓度上升 0.745 mol/L, 在压力恒定的情况下,温度降低 1.2 K; 同样在温度恒定的情况下,压力升高 1 MPa (图 3b)。相比于氯化物和 $MgSO_4$, K_2CO_3 对甲烷水合物的影响更小。但是关于硫酸盐和碳酸盐对甲烷水合物抑制性的研究还较少,还不能明确硫酸盐和碳酸盐大类对甲烷水合物稳定性的影响,有待进一步的实验研究。

3 盐类对甲烷水合物的抑制作用强弱

研究者们对不同盐类和不同离子对甲烷水合物

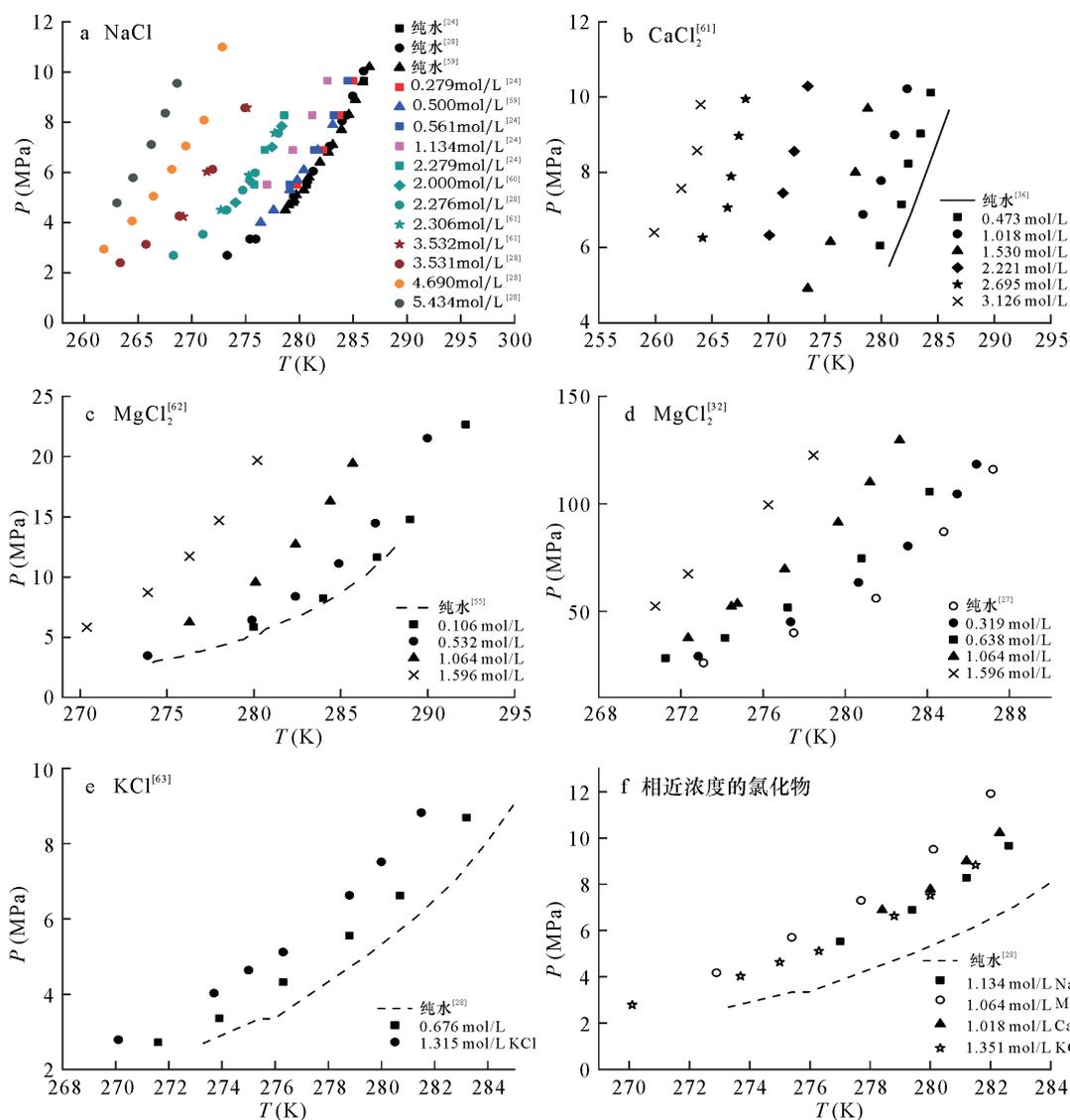


图2 甲烷水合物在不同氯化物体系中的相图^[24,27-28,32,36,59-64]

Fig.2 Phase diagrams of methane hydrate in different chloride system^[24,27-28,32,36,59-64]

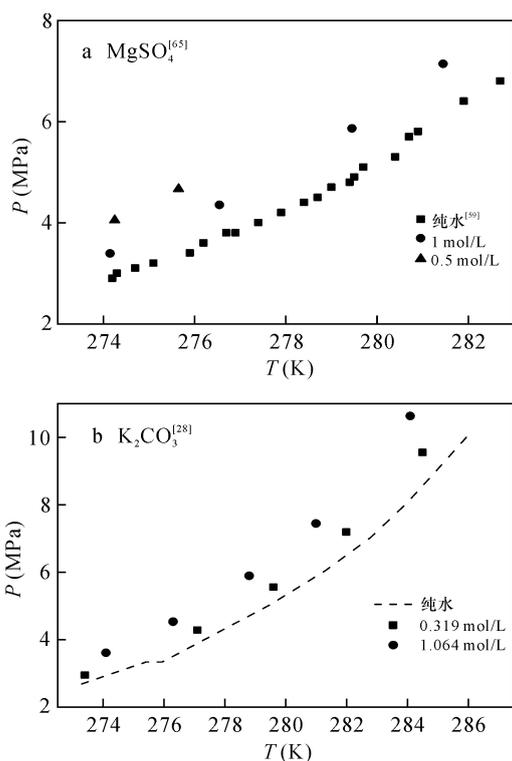


图3 甲烷水合物在 MgSO_4 和 K_2CO_3 体系中的相图^[28,59,65]

Fig. 3 Phase diagrams of methane hydrate in MgSO_4 and K_2CO_3 systems^[28,59,65]

的抑制作用大小进行了对比分析。何勇等^[7]实验发现盐类对甲烷水合物的抑制作用大小为: $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4$; Sylva 等^[24]的实验结果(图4)与何勇等^[7]的相近: $\text{FeCl}_3 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 \approx \text{AgNO}_3 \approx \text{MnSO}_4 > \text{CuSO}_4 \approx \text{FeSO}_4$, 可以看出 NaCl 是除了 FeCl_3 外对甲烷水合物抑制作用最强的盐类。前人的系统研究结果与本文统计(基于 Sylva 等^[24]、Mohammadi 等^[63-64]、Kang 等^[32]、Atik 等^[62]、Kharrat 等^[61]、de Roo 等^[28]、Maekawa 等^[59]、Lu 等^[60]的数据)的实验结果(即盐类浓度小于 1.5 mol/L 大于 1 mol/L 时,盐类对甲烷水合物的抑制作用大小为 $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$; 盐类浓度大于 1.5 mol/L 时, CaCl_2 的抑制作用较强)存在较大的差异。可能由于统计的实验数据来自不同的实验测试方法,导致实验结果存在较大的差异。在阴阳离子对水合物稳定性的抑制作用大小上也出现了争议,有的认为 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, $\text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^-$ ^[66-67], 也有的认为 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Mg}^{2+} \approx \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ ^[60,68-69]。实验结果差异较大,造成实验结果不一致的原因可能是在实验之前未完全将反应釜和溶液中的空气驱净,导致水合物合成受影响,也有可能

是实验对比的盐类浓度上有差异,不同浓度的离子可能对甲烷水合物的抑制作用程度不一样。Lu 等^[60,65]和 Atik 等^[62]认为阴离子的存在对水合物稳定性的影响更大。在电解质溶液中,盐离子和水分子反应会降低水的活性,导致水合物不易形成^[70-72]。理论上,阴离子半径越小、阳离子的半径越大和价位越高,对水分子的静电效应越强、溶剂效应和盐析效应越强,水的活性越低^[73-74]。

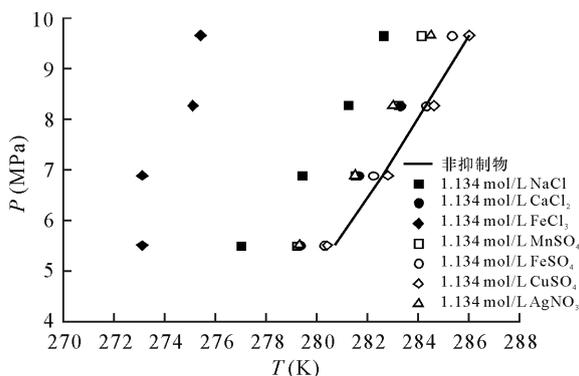


图4 甲烷水合物分别在 1.134 mol/L NaCl 、 CaCl_2 、 FeCl_3 、 MnSO_4 、 CuSO_4 和 AgNO_3 存在时的温压条件^[24]

Fig. 4 The temperature and pressure conditions of methane hydrate at 1.134 mol/L NaCl , CaCl_2 , FeCl_3 , MnSO_4 , CuSO_4 and AgNO_3 , respectively^[24]

关于氯化物、硫酸盐和碳酸盐等抑制作用大小的比较,需要在同一实验测试条件下完成,但是前人并没有系统地研究其他盐类(如硫酸盐、碳酸盐等)对甲烷水合物稳定性的影响,未在不同盐类体系下针对甲烷水合物的稳定性进行横向和纵向的对比。关于盐类对甲烷水合物抑制作用的研究,已经从分子水平发展到离子水平。阴阳离子对甲烷水合物稳定性影响强度上存在较大的争议,阳离子如 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 对甲烷水合物抑制作用大小的排序不统一,阴离子如 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 对甲烷水合物的抑制作用大小争议更大。水的活性影响着甲烷水合物的形成,水的活性则受控于阴阳离子的半径电价等因素,因此探讨阴阳离子的性质对研究甲烷水合物在海水中的稳定性具有重要的意义。

4 存在问题与展望

盐类对甲烷水合物的抑制作用是毋庸置疑的,但关于 KCl 、硫酸盐、碳酸盐等盐类对甲烷水合物影响的研究甚少,盐类对甲烷水合物的抑制作用大小存在差异,在不同盐类抑制作用强弱上也存在较大

的争议。目前的研究结果还不够系统,与实际地质条件下的甲烷水合物稳定环境还存在一定差别。根据已有的研究成果,盐类对水合物稳定性影响的研究未来应关注以下几点。

(1)以往的研究中对 NaCl 关注较多,关于 NaCl 对甲烷水合物的影响的研究已比较成熟,随着盐度的增加,NaCl 对甲烷水合物的抑制作用越强,盐度每增加 1 mol/L,在压力恒定的情况下,温度降低 3~4 K;同样在温度恒定的情况下,压力升高 2 MPa 左右。但是地层水中还存在其他离子,如 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ ,目前的研究成果与实际地质条件还存在一定差距,实际地层中的盐离子种类更多,更复杂,且不同的地质因素[如生物活动、水岩交互作用、深部物质(如甲烷气体)上流]会影响地层水盐度和离子种类的变化。因此,还需进行更加系统的研究,特别是要加强氯化物-甲烷-水、硫酸盐-甲烷-水、碳酸盐-甲烷-水等体系的详细研究。

(2)本文数据统计结果显示,盐类浓度小于 1.5 mol/L 大于 1 mol/L 时,盐类对甲烷水合物的抑制作用大小为 $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$,盐类浓度大于 1.5 mol/L 时, CaCl_2 的抑制作用较强。盐类和离子对甲烷水合物的抑制作用大小和机制还需进一步确认,有待于系统地研究关于氯化物、硫酸盐、碳酸盐对甲烷水合物的抑制作用,并进行横向和纵向上的对比。同时阴阳离子对水合物稳定的影响强度还需进一步验证和分析,对比阴阳离子对甲烷水合物的稳定性影响的强弱,明确阳离子 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和阴离子 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 对甲烷水合物的抑制作用大小,以及离子本身的性质如何影响着水的活性。明确盐类和阴阳离子的抑制作用大小,以及盐类和离子特性如何影响水合物的形成和稳定,对未来甲烷水合物的勘探和开发具有借鉴意义。

(3)选取合适的实验手段,减小实验误差。将目测法、等容法、等压法三者相结合,目前实验手段中将高压可视反应腔与显微激光拉曼技术相结合可实现。这种实验手段能够在高压可视反应腔中清楚地观察到水合物的形成分解过程实现定性的研究,同时可根据拉曼谱图定量观测甲烷水合物的形成过程中液相中饱和甲烷浓度,准确获取甲烷水合物稳定形成时的温压条件。

5 参考文献

[1] Sloan Jr E D, Koh C. Clathrate Hydrates of Natural Gases

(The Third Edition) [M]. New York: CRC Press, 2007: 1-2.

[2] Udachin K A, Ripmeester J A. A complex clathrate hydrate structure showing bimodal guest hydration [J]. Nature, 1999, 397: 420-423.

[3] Sloan Jr E D, Koh C. Clathrate Hydrates of Natural Gases (The Second Edition) [M]. New York: CRC Press, 1998: 223-224.

[4] Kvenvolden K A, Lorenson T D. The global occurrence of natural gas hydrates [J]. American Geophysical Union, 2001, 124: 3-18.

[5] Milkov A V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments; How much is really out there? [J]. Earth-Science Reviews, 2004, 66(3): 183-197.

[6] Song Y, Yang L, Zhao J, et al. The status of natural gas hydrate research in China: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 31: 778-791.

[7] 何勇, 苏正, 吴能友. 海底天然气水合物稳定带厚度的影响因素 [J]. 海洋地质前沿, 2012, 28(5): 43-47.
He Y, Su Z, Wu N Y. Factors influencing the thickness of gas hydrate stability zone in marine sediments [J]. Marine Geology Frontiers, 2012, 28(5): 43-47.

[8] Sun C Y, Li W Z, Yang X, et al. Progress in research of gas hydrate [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(1): 151-162.

[9] 宋海斌, 耿建华, Wang How-Kin, 等. 南海北部东沙海域天然气水合物的初步研究 [J]. 地球物理学报, 2001, 44(5): 687-695.
Song H B, Geng J H, Wang H K, et al. A preliminary study of gas hydrates in Dongsha region north of South China Sea [J]. Chinese Journal of Geophysics, 2001, 44(5): 687-695.

[10] Lu S M. A global survey of gas hydrate development and reserves; Specifically in the marine field [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 41(C): 884-900.

[11] Nisbet E G, Piper D J W. Giant submarine landslides [J]. Nature, 1998, 392(6674): 329-330.

[12] Bains S, Corfield R M, Norris R D. Mechanisms of climate warming at the end of the Paleocene [J]. Science, 1999, 285(5428): 724-727.

[13] Matsumoto R, Uchida T, Waseda A, et al. Occurrence, Structure and Composition of Natural Gas Hydrate Recovered from the Blake Ridge, Northwest Atlantic [R]. Proceedings of Ocean Drill Program Science Results, 2000: 13-28.

[14] Kvenvolden K A, Lorenson T D. The Global Occurrence of Natural Gas Hydrate [R]//Natural Gas Hydrates;

- Occurrence, Distribution, and Detection [J]. 2001; 3-18.
- [15] 金春爽,汪集旻,张光学. 南海天然气水合物稳定带的影响因素[J]. 矿床地质,2005,24(4):388-397.
Jin C S, Wang J Y, Zhang G X. Factors affecting natural gas hydrate stability zone in the South China Sea[J]. Mineral Deposits, 2005, 24(4): 388-397.
- [16] 王宏斌,梁劲,龚跃华,等. 基于天然气水合物地震数据计算南海北部陆坡海底热流[J]. 现代地质,2005, 19(1):67-73.
Wang H B, Liang J, Gong Y H, et al. Estimation of the heat flow in the northern of the South China Sea based on the seismic data of gas hydrate [J]. Geoscience, 2005, 19(1): 67-73.
- [17] 张金华,魏伟,张齐文. 海底天然气水合物相平衡及稳定带的影响分析[J]. 化学工程与装备,2011(1): 39-42.
Zhang J H, Wei W, Zhang L W. Analysis of phase equilibrium and stability zone of gas hydrate in submarine [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2011(1): 39-42.
- [18] Booth J S, Winters W J, Dillon W P, et al. Major Occurrences and Reservoir Concepts of Marine Clathrate Hydrates; Implications of Field Evidence [M]. London: Woods Hole Coastal and Marine Science Center, 1998: 113-127.
- [19] 许威,邱楠生,孙长宇,等. 不同因素对天然气水合物稳定带厚度的影响[J]. 天然气地球科学,2010,21(3):528-534.
Xu W, Qiu N S, Sun C Y, et al. Different factors on the thickness of gas hydrate stability zone [J]. Natural Gas Geoscience, 2010, 21(3): 528-534.
- [20] Milkov A V, Sassen R. Thickness of the gas hydrate stability zone, Gulf of Mexico continental slope [J]. Marine and Petroleum Geology, 2000, 17(9): 981-991.
- [21] Milkov A V, Sassen R. Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces [J]. Marine & Petroleum Geology, 2002, 19(1): 1-11.
- [22] 杨顶辉, Xu Wenyue. 盐度对甲烷气水合物系统的影响[J]. 中国科学(D辑), 2007, 37(10): 1370-1381.
Yang D H, Xu W Y. Effects of salinity on methane hydrate system [J]. Scientia Sinica (Terrae), 2007, 37(10): 1370-1381.
- [23] Handa Y P. Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates [J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94: 2652-2657.
- [24] Sylva T Y, Kinoshita C K, Masutani S M. Inhibiting effects of transition metal salts on methane hydrate stability [J]. Chemical Engineering Science, 2016, 155: 10-15.
- [25] Sun S C, Kong Y Y, Zhang Y, et al. Phase equilibrium of methane hydrate in silica sand containing chloride salt solution [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, 90: 116-121.
- [26] Villard M. Sur les hydrates de méthane et d'éthylène [J]. Comptes Rendus, 1888, 107: 257.
- [27] Deaton W M, Frost Jr E M. Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural-gas Pipe Lines [R]. Bureau of Mines, Amarillo, TX (USA): Helium Research Center, 1946.
- [28] de Roo J L, Peters C J, Lichtenthaler R N, et al. Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure [J]. AIChE Journal, 1983, 29(4): 651-657.
- [29] Millero F J, Feistel R, Wright D G, et al. The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale [J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2008, 55(1): 50-72.
- [30] Aparicio-González A, Duarte C M, Tovar-Sánchez A. Trace metals in deep ocean waters: A review [J]. Journal of Marine Systems, 2012, 100: 26-33.
- [31] Ross M J, Toczykin L S. Hydrate dissociation pressures for methane or ethane in the presence of aqueous solutions of triethylene glycol [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1992, 37(4): 488-491.
- [32] Kang S P, Chun M K, Lee H. Phase equilibria of methane and carbon dioxide hydrates in the aqueous MgCl₂ solutions [J]. Fluid Phase Equilibria, 1998, 147(1): 229-238.
- [33] Jager M D, Sloan E D. The effect of pressure on methane hydration in pure water and sodium chloride solutions [J]. Fluid Phase Equilibria, 2001, 185(1): 89-99.
- [34] van der Waals J H, Platteeuw J C. Clathrate Solutions [M]//Prigogine I: Advances in Chemical Physics II. New York, 1959.
- [35] Duan Z, Li D, Chen Y, et al. The influence of temperature, pressure, salinity and capillary force on the formation of methane hydrate [J]. Geoscience Frontiers, 2011, 2(2): 125-135.
- [36] Tishchenko P, Hensen C, Wallmann K, et al. Calculation of the stability and solubility of methane hydrate in seawater [J]. Chemical Geology, 2005, 219(1): 37-52.
- [37] Chin H Y, Lee B S, Chen Y P, et al. Prediction of phase equilibrium of methane hydrates in the presence of ionic

- liquids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(47) : 16985 – 16992.
- [38] Parrish W R, Prausnitz J M. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1972, 11(1) : 26 – 35.
- [39] Rashid S, Fayazi A, Harimi B, et al. Evolving a robust approach for accurate prediction of methane hydrate formation temperature in the presence of salt inhibitor [J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2014, 18(2) : 194 – 204.
- [40] Ng H J, Robinson D B. Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol [J]. Fluid Phase Equilibria, 1985, 21(1 – 2) : 145 – 155.
- [41] Lee S Y, Holder G D. Model for gas hydrate equilibria using a variable reference chemical potential: Part 1 [J]. AIChE Journal, 2002, 48(1) : 161 – 167.
- [42] Englezos P, Bishnoi P R. Prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions [J]. AIChE Journal, 1988, 34(10) : 1718 – 1721.
- [43] Shabani M M, Rashtchian D, Ghotbi C, et al. Prediction of hydrate formation for the systems containing single and mixed electrolyte solutions [J]. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2007, 26(1) : 35 – 45.
- [44] Javanmardi J, Moshfeghian M, Maddox R N. Simple method for predicting gas-hydrate-forming conditions in aqueous mixed-electrolyte solutions [J]. Energy & Fuels, 1998, 12(2) : 219 – 222.
- [45] Javanmardi J, Moshfeghian M. A new approach for prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions [J]. Fluid Phase Equilibria, 2000, 168(2) : 135 – 148.
- [46] 孙长宇, 黄强, 陈光进. 气体水合物形成的热力学与动力学研究进展 [J]. 化工学报, 2006, 57(5) : 1031 – 1039.
- Sun C Y, Huang Q, Chen G J. Progress of thermodynamics and kinetics of gas hydrate formation [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2006, 57(5) : 1031 – 1039.
- [47] Palermo T, Arla D, Borregales M, et al. Study of the Agglomeration between Hydrate Particles in Oil Using Differential Scanning Calorimetry (DSC) [C] // Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates. 2005 : 12 – 16.
- [48] Dalmazzone D, Hamed N, Dalmazzone C. DSC measurements and modelling of the kinetics of methane hydrate formation in water-in-oil emulsion [J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(9) : 2020 – 2026.
- [49] Thatai S, Khurana P, Prasad S, et al. Plasmonic detection of Cd²⁺ ions using surface-enhanced Raman scattering active core-shell nanocomposite [J]. Talanta, 2015, 134 : 568 – 575.
- [50] Bonales L J, Muñoz-Iglesias V, Santamaría-Pérez D, et al. Quantitative Raman spectroscopy as a tool to study the kinetics and formation mechanism of carbonates [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, 116 : 26 – 30.
- [51] Sum A K, Burruss R C, Sloan E D. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(38) : 7371 – 7377.
- [52] Subramanian S, Sloan Jr E D. Molecular measurements of methane hydrate formation [J]. Fluid Phase Equilibria, 1999, 158 – 160 : 813 – 820.
- [53] Chazallon B, Focsa C, Charlou J L, et al. A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites [J]. Chemical Geology, 2007, 244(1) : 175 – 185.
- [54] Uchida A, Jagendorf A T, Hibino T, et al. Effects of hydrogen peroxide and nitric oxide on both salt and heat stress tolerance in rice [J]. Plant Science, 2002, 163(3) : 515 – 523.
- [55] 陈勇, 周瑶琪. 天然流体包裹体中甲烷水合物生成条件原位变温拉曼光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(8) : 1547 – 1550.
- Chen Y, Zhou Y Q. *In situ* temperature-dependent Raman spectroscopic on methane hydrate formation in natural fluid inclusion [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(8) : 1547 – 1550.
- [56] 吕万军, I-Ming Chou, Robert C. Burruss, 等. 拉曼光谱原位观测水合物形成后的饱和甲烷浓度 [J]. 地球化学, 2005, 34(2) : 187 – 192.
- Lü W J, Chou I M, Burruss R C, et al. *In situ* observation of variation of methane concentration in water during the growth of hydrate using Raman spectroscopy [J]. Geochemica, 2005, 34(2) : 187 – 192.
- [57] Hesse R. Pore-water anomalies in gas hydrate-bearing sediments of the deeper continental margins: Facts and problems [J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 1990, 8(1) : 117 – 138.
- [58] 马燕. 盐溶液体系中天然气水合物稳定性的研究 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2011.
- Ma Y. Study on the Stability of Natural Gas Hydrates in the Salt Solution System [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2011.
- [59] Maekawa T. Equilibrium conditions for gas hydrates of

- methane and ethane mixtures in pure water and sodium chloride solution [J]. *Geochemical Journal*, 2001, 35 (1): 59 – 66.
- [60] Lu H, Matsumoto R. Experimental studies on the possible influences of composition changes of pore water on the stability conditions of methane hydrate in marine sediments [J]. *Marine Chemistry*, 2005, 93(2): 149 – 157.
- [61] Kharrat M, Dalmazzone D. Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2003, 35(9): 1489 – 1505.
- [62] Atik Z, Windmeier C, Oellrich L R. Experimental gas hydrate dissociation pressures for pure methane in aqueous solutions of MgCl₂ and CaCl₂ and for a (methane + ethane) gas mixture in an aqueous solution of (NaCl + MgCl₂) [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2006, 51(5): 1862 – 1867.
- [63] Mohammadi A H, Afzal W, Richon D. Gas hydrates of methane, ethane, propane, and carbon dioxide in the presence of single NaCl, KCl, and CaCl₂ aqueous solutions; Experimental measurements and predictions of dissociation conditions [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40(12): 1693 – 1697.
- [64] Mohammadi A H, Kraouti I, Richon D. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of NaBr, KBr, CaBr₂, K₂ CO₃, and MgCl₂ aqueous solutions; Experimental measurements and predictions of dissociation conditions [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2009, 41(6): 779 – 782.
- [65] Lu H, Matsumoto R, Tsuji Y, et al. Anion plays a more important role than cation in affecting gas hydrate stability in electrolyte solution? —A recognition from experimental results [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 178(1): 225 – 232.
- [66] 宋永臣, 杨明军, 刘瑜, 等. 离子对甲烷水合物相平衡的影响 [J]. *化工学报*, 2009(6): 1362 – 1366.
- Song Y C, Yang M J, Liu Y, et al. Influence of ions on phase equilibrium of methane hydrate [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2009(6): 1362 – 1366.
- [67] Berecz E, Balla-Achs M. *Gas Hydrates* [M]. New York: Elsevier Science Publishing Company, 1983.
- [68] 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 [J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2013, 56(4): 594 – 600.
- [69] Dholabhai P D, Englezos P, Kalogerakis N, et al. Equilibrium conditions for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1991, 69(3): 800 – 805.
- [70] 刘伟, 金翔龙, 初凤友, 等. 海底天然气水合物相平衡的影响因素 [J]. *海洋地质前沿*, 2011, 27(5): 16 – 23.
- Liu W, Jin X L, Chu F Y, et al. Research on influencing factors of gas hydrate phase equilibrium in marine sediments [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2011, 27(5): 16 – 23.
- [71] Piroero A P. Gas hydrates—approximate relations between heat of formation, composition and equilibrium temperature lowering by “inhibitors” [J]. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1955, 74(8): 995 – 1002.
- [72] Dickens G R, Quinby-Hunt M S. Methane hydrate stability in pore water; A simple theoretical approach for geophysical applications [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1997, 102(B1): 773 – 783.
- [73] 黄子卿. 电解质溶液理论导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 49 – 51.
- Huang Z Q. *Introduction of Theoretical Electrolyte Solution* [M]. Beijing: Science Press, 1983: 49 – 51.
- [74] Sabil K M, Duarte A R C, Zevenbergen J, et al. Kinetic of formation for single carbon dioxide and mixed carbon dioxide and tetrahydrofuran hydrates in water and sodium chloride aqueous solution [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(5): 798 – 805.

Research Progress on the Effect of Salts on the Stability of Methane Hydrate

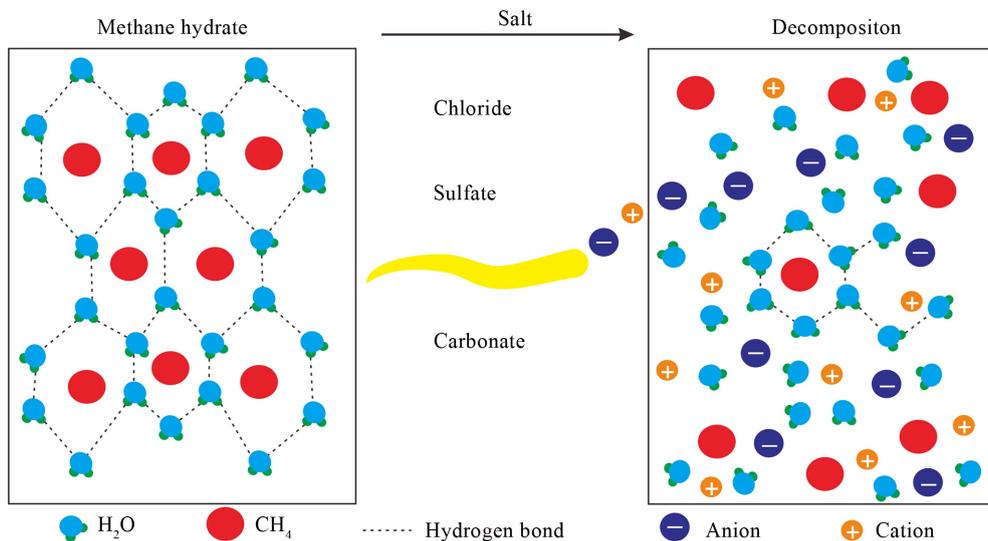
LIU Wei-yi^{1,2}, CHEN Yong^{1,2*}, WANG Miao^{1,2}, ZHANG Han-jing^{1,2}

(1. School of Geosciences, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The effects of chloride, sulfate and carbonate on the stability of methane hydrate and the methods of studying the phase equilibrium of methane hydrate were systematically summarized.
- (2) The inhibition effect of the same concentration of chloride, sulfate, carbonate and anion and cation on methane hydrate was compared.
- (3) It was proposed that future experimental research should be combined with the actual formation conditions to carry out a more systematic study.



ABSTRACT: The thickness of the methane hydrate stable zone is mainly controlled by the stability of methane hydrate. The temperature, pressure, pore water salinity, and gas component affect the thickness of the hydrate stable zone. The formation of methane hydrate is closely related to the formation of water. Various salt ions in formation water (Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , and transition metals Fe, Mn, Cu, Co, Ni) can affect the formation and decomposition conditions of natural gas hydrate. Therefore, studying the effect of salts on the stability of methane hydrates is helpful to better understand the reservoir-forming conditions of methane hydrate. The effects of chloride, sulfate and carbonate on the stability of methane hydrate are evaluated in this paper. With the increase of salinity, the phase equilibrium curve of methane hydrate migrates to low temperature and high pressure under the same salinity condition. The inhibitory effects of different salts and anion and cation on methane hydrate are summarized. Under conditions of the same concentration and different types of salts, when the concentration of salt ranges from 1 to 1.5 mol/L, the inhibitory effect of salt on methane hydrate is $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$. When the concentration of salt is larger than 1.5 mol/L, the inhibitory effect of CaCl_2 on methane hydrate is stronger. The inhibitory effect of anions on methane hydrate is controversial, and the inhibitory effect of Mg^{2+} on methane hydrate is the strongest. From available research results, there is still a gap between the existing data and the actual geological conditions. It is necessary to strengthen the detailed study on chloride-sulfate-carbonate-methane-water systems under actual experimental conditions. It is proposed that the combination of the high-voltage visual reaction chamber with Micro Laser Raman Spectroscopy is likely to accurately obtain the stable temperature and pressure conditions of gas hydrate formation, clarify the inhibitory effect of cations and anions, and understand how salts and ion affect the formation of hydrate and its stability, which will provide reference for the future exploration and development of hydrate.

KEY WORDS: salts; methane hydrate; phase equilibrium; stability