

分类号_____

U D C _____

密级_____

编号_____

中国科学院研究生院

硕士学位论文

多孔介质中天然气水合物相平衡研究

张 郁

指导教师 李小森 研究员

冯自平 研究员

申请学位级别 硕士 学科专业名称 热能工程

论文提交日期 2007 年 6 月 论文答辩日期 2007 年 6 月

培 养 单 位 中国科学院广州能源研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席_____

Guaduate School of the Chinese Academy of Sciences

**Study on the Phase Equilibrium of Natural Gas
Hydrate in the Porous Media**

Zhang Yu (Thermal Engineering)

Directed by Profs. Xiao-Sen Li and Zi-Ping Feng

M.S.Thesis

**Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of
Sciences**

June 2007

摘要

天然气水合物作为一种潜在的替代能源,已经受到人们越来越多的关注,据估计,地球上天然气水合物的储量相当于已知所有化石燃料的两倍。多孔介质中天然气水合物的相平衡研究对于了解海洋中水合物的特性具有重要的意义,为未来海洋水合物的开采提供基本的理论依据。

本课题包括理论模拟与实验两个部分,其中在理论模拟部分,对不同的研究者提出的热力学模型及预测结果进行了分析比较,并利用两种热力学方法(基于逸度相等的方法与基于活度相等的方法)预测了不同多孔介质中气体水合物的平衡分解条件,对于非水合物相,逸度方法采用Trebble-Bishnoi(TB)方程,而活度方法则使用Soave-Redlich-Kwong(SRK)方程,对于水合物相,两种方法都利用了van der Waals-Platteeuw模型结合Llamedo等关于毛细管力作用模型来模拟。两种方法的预测结果与实验结果吻合,逸度方法的预测效果要好于活度方法。

在实验部分,自行研制开发了气体水合物热、动力学实验系统。本实验系统可分别进行纯水合物及多孔介质中气体水合物的热力学与动力学实验。该系统包括热动力学模拟模块、稳压供液模块、稳压供气模块、温度控制模块、压力控制模块和计量模块。热动力学模拟模块为一可变容积的可视反应釜,反应釜最大有效容积为 500cm^3 ,最大工作压力为 20MPa ;温度控制模块为一高精度的恒温水浴,精度可达 $\pm 0.1\text{K}$;反应釜中的温度由铂电阻测量,精度为 $\pm 0.05\text{K}$,压力由压力传感器测量,精度为 $\pm 0.02\text{MPa}$ 。本实验所用气体为纯甲烷气体,纯度达到 99.9% 。

在进行多孔介质中的水合物相平衡实验前,先分别利用观察法与画图法对甲烷水合物在纯水中的相平衡条件进行了测量,实验结果与文献中的数据吻合的很好,表明了实验系统是可靠的。在多孔介质中甲烷水合物相平衡实验中,采用了平均孔径 12.9nm 的硅胶。分别在不同的压力下使用逐步升温法与连续升温法进行了实验,不同的升温方法对实验的结果也会有较大的影响。实验的结果表明,由于毛细管力的影响,水合物在多孔介质中的生成压力会有较大的升高。同时利用上述模型对该实验体系进行预测,预测的结果与实验数据相当吻合。

关键词: 天然气水合物 多孔介质 相平衡

Abstract

As a potential energy source, the natural gas hydrate is attracting more and more attention. As estimated, the hydrate resource on the earth is twice as great as the combined fossil fuel reserve. Phase equilibrium studies of natural gas hydrate systems in porous media are of significance for understanding the characteristics of the hydrate in marine deposits, and provide the data and theoretical reliability for their future exploitation.

We employed two thermodynamic approaches, based on equal fugacities and based on equal activities, to predict the gas hydrate equilibrium dissociation conditions in the porous media. For the non-hydrate phase, we used the Trebble-Bishnoi equation in the fugacity approach and the Soave-Redlich-Kwong equation in the activity approach. For the hydrate phase, the van der Waals-Platteeuw model incorporated with the capillary model of Llamedo et al was used in both approaches. The predictions are found to be in satisfactory to excellent agreement with the experimental data. The predictive ability of the fugacity approach is better than that of the activity approach.

In order to measure natural gas hydrate equilibrium conditions, the experimental apparatus was designed and developed. Both of equilibrium conditions of the bulk hydrate and the hydrate in the porous media can be measured with this apparatus. The equilibrium cell of this apparatus is a visible and volume-variable cell with a movable piston. The maximum volume of the cell is 300cm³, and its highest pressure is 20MPa. The cell pressure was measured using absolute pressure transducer (0-20MPa) with the accuracy about ± 0.02 MPa. The cell temperature was measured using a Pt100 RTD with the accuracy of ± 0.05 K. The gas used is methane with purity of 99.9%.

Before the experiment of the hydrate phase equilibria in the porous media was done, the experiment in bulk hydrate was carried out. The results are in good agreement with experimental data in the literature. This shows that the apparatus in this work is reliable. In the experiments of methane hydrate phase equilibria in porous media, the silica gel with 12nm mean pore diameter was used. The experiments were

carried out using the step-heating method and the continuous heating method. The results show that the equilibrium pressure of the hydrate in porous media is higher than that in the bulk, and the equilibrium pressure increase with the decrease of the mean diameters of the pores. The heating method will also affect experiment results. In addition, the fugacity model was employed to calculate equilibrium dissociation condition for the above system. The predicted results have a good agreement with the experimental data.

Keywords: natural gas hydrate, porous media, phase equilibrium

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 天然气水合物简介.....	1
1.1.2 天然气水合物藏的特点.....	2
1.2 天然气水合物相平衡研究.....	3
1.2.1 水合物相平衡测定方法.....	3
1.2.2 多孔介质中水合物相平衡研究方法.....	4
1.3 目的及意义.....	5
第二章 多孔介质中气体水合物相平衡研究现状.....	6
2.1 气体水合物相平衡模型.....	6
2.1.1 纯体系气体水合物的相平衡模型.....	6
2.1.2 多孔介质中水合物相平衡模型.....	11
2.2 天然气水合物相平衡实验模拟研究现状.....	14
2.2.1 Turner, D., Cherry, R.S., Sloan, D. 的实验.....	14
2.2.2 英国石油工程局的实验系统.....	16
2.2.3 West Virginia University 的相平衡实验.....	17
2.2.4 其它一些实验.....	18
第三章 多孔介质中气体水合物的相平衡模型.....	20
3.1 热力学模型.....	20
3.1.1 基于逸度相等的热力学方法（简称逸度模型）.....	20
3.1.2 基于活度相等的热力学方法（简称活度模型）.....	24
3.2 毛细管力对四相点的影响.....	25
3.3 计算过程.....	27
3.4 对多孔介质中水合物平衡分解条件的预测.....	27
3.4.1 甲烷/水.....	28
3.4.2 CO ₂ /水.....	29
3.4.3 乙烷/水.....	30
3.4.4 丙烷/水.....	31
3.4.5 甲烷/CO ₂ /水.....	32
3.4.6 丙烷/甲烷/乙烷/水.....	33
3.4.7 甲烷/甲醇/水.....	34
3.5 对四相点温度与压力的计算.....	36
3.6 结果分析.....	36
3.7 本章小结.....	42
第四章 气体水合物热力学和动力学实验系统及可靠性检验.....	43
4.1 实验目的.....	43
4.2 实验装置.....	43
4.3 实验台可靠性验证.....	47

4.3.1 观察法.....	48
4.3.2 画图法.....	错误！未定义书签。
第五章 多孔介质中甲烷水合物相平衡实验.....	54
5.1 多孔介质中水合物相平衡实验方法.....	54
5.2 实验准备.....	54
5.3 实验步骤.....	55
5.4 实验结果.....	56
第六章 结论与建议.....	63
参考文献.....	65
主要符号表.....	70
发表文章目录.....	73
致 谢.....	75

第一章 绪 论

1.1 研究背景

1.1.1 天然气水合物简介

气体水合物是小分子气体（如 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 等同系物以及 CO_2 、 N_2 、 H_2S 等^[1]，常称为客体分子）与水在一定温度和压力下生成的一种笼状晶体物质（Clathrate）。非化学计量的、笼形结晶化合物，其遇火即可燃烧，俗称“可燃冰”，其外形如冰雪状，通常呈白色。其分子式可用 $\text{M} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 来表示，M 代表水合物中的气体分子，n 为水合指数（也就是水分子数）。现在已经发现的气体水合物结构有 4 种：I 型、H 型、H 型和一种新型的水合物(由生物分子和水分子生成)^[2]。

1810 年 Humphrg Davy 在伦敦皇家研究院首次合成氯气水合物。气体水合物（Gas Hydrate）一词最早出现在 Davy 次年所著的书中。在这以后的一百二十多年中，人们仅通过实验室来认识水合物。天然的气体水合物在 1965 年首先发现于前苏联的西伯利亚油气田，尔后又先后在阿拉斯加和北美其它高寒冻土带中有所发现。1979 年，在美国东海岸的大西洋海域与东太平洋的中美洲海槽的深海钻孔中，首次发现了海底的气体水合物^[3]。

天然气水合物在自然界广泛分布在大陆、岛屿的斜坡地带、活动和被动大陆边缘的隆起处、极地大陆架以及海洋和一些内陆湖的深水环境。在标准状况下，一单位体积的天然气水合物分解最多可产生 164 单位体积的甲烷气体，因而其是一种重要的潜在未来资源。

气体水合物有三种类型（图 1-1），I 型单晶体由 46 个水分子构成的 2 个小晶穴和 6 个大晶穴组成，小晶穴由 12 个五边形面构成，大晶穴包括 12 个五边形面和 2 个六边形面；II 型单晶体由 136 个水分子构成的 16 个小晶穴和 8 个大晶穴组成，小晶穴与 I 型相同，大晶穴包括 12 个五边形面和 4 个六边形面；H 型单晶体由 34 个水分子构成的 3 个小晶穴、2 个中晶穴和 1 个大晶穴组成，小晶穴与 I 型相同，中晶穴由 3 个四边形面、6 个五边形面和 3 个六边形面构成，大晶穴包括 12 个五边形面和 8 个六边形面^[4]。

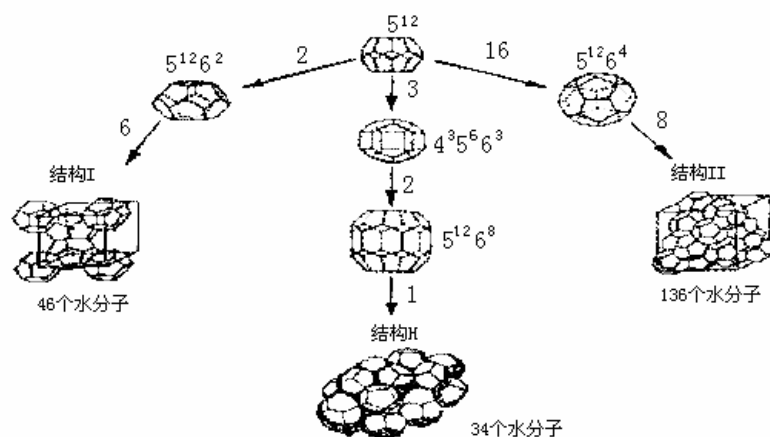


图 1-1 天然气水合物结构示意图

早期气体水合物的研究主要是为了解决油、气生产和运输过程中管道、设备的堵塞问题，主要是抑制水合物的生成。随着人们对水合物研究的不断深入，水合物的特性及对环境的影响越来越为人类认识。

1.1.2 天然气水合物藏的特点

天然气水合物的形成主要受烃类气体来源和一定的温压条件控制。天然气水合物的形成必须有充足的天然气来源，必须有低温或高压的条件，这决定了它的特殊分布。从目前来看，天然气水合物主要分布在地球上两类地区^[5]：一类地区是水深为 300m~4000m 的海洋，在这里，天然气水合物基本是在高压条件下形成的，主要分布于泥质海底，赋存于海底以下 0~1500 米的松散沉积层中；另一类地区是高纬度大陆地区永冻土带及水深 100~250 米以下的极地陆架海，在这里，天然气水合物主要是在低海面时期低温条件下形成。

Malone 等^[6]进行多年研究指出水合物存在于以下四种类型：

第一种类型是良好分散性水合物，在诸如墨西哥湾的密西西比峡谷和 Orca 地区中发现了该种样品。

第二种是结核状水合物，其直径为 5cm，可存在于诸如墨西哥湾的绿色峡谷中。该水合物气体为从深处迁移的热成因气体。

第三种是层状水合物，分散于沉积物的各薄层中，例如：在布莱克——白哈山脉发现的晶核，该水合物存在于所有的近海区域和永久冻土中。

第四种是块状水合物，厚度为 3-4m，水合物的含量为 95%，沉积物含量少于

5%，例如在远离中美洲海沟的 DSDP84 航次 570 井位发现的水合物样品。现在还不清楚该样品是来自于生物起源还是来自于热成因。当该水合物增长时，大部分气体可转移到水合物处，或者形成于断层中，或当块状水合物增加时气体挤压沉积物。

1.2 天然气水合物相平衡研究

天然气水合物是在一定条件（合适的温度、压力、气体饱和度、水的盐度、PH 值等）下由水和气体组成的类冰的、非化学计量的、笼型结晶化合物。天然气水合物的生成过程，实际是一个水合物-溶液-气体三相平衡变化的过程，任何能影响相平衡的因素都能影响水合物的生成/分解。水合物相平衡的研究是天然气水合物研究的基础，为天然气水合物的开发利用提供基本的物理化学参数。

早期的天然气水合物相平衡问题研究主要为油气工业服务，如防止输油管道被天然气水合物堵塞以及天然气的运输等问题，通过控制水合物的生成条件（温度、压力）并加入相应的添加剂，以抑制或加速水合物的生成过程^[7]。随着地质勘探工作的深入，在越来越多的海区发现了天然气水合物，天然气水合物作为一种能源资源已受到各国政府的高度重视。因此，在沉积物中进行水合物的相平衡研究，了解海洋天然气水合物的形成条件和稳定性等一些基本问题，对其勘查开发有重要的指导作用。

1.2.1 水合物相平衡测定方法

水合物相平衡的测定方法主要有观察法和图形法，前者适用于清晰可辨的反应体系，而后者对一些可视性差、不易观察的体系是唯一的方法^[8]。

(1) 观察法

观察法是水合物相平衡中常用的一种方法，现有文献中气体水合物相平衡的数据大多都是采用观察法测量的。运用观察法测量水合物相平衡要求具有可视化反应釜，观察水合物的形成和分解，确定水合物在某条件下的相平衡数据。观察法测量相平衡的判断准则是：首先在一定的条件（压力，温度）下，使一定量的

水合物在反应釜中形成,保持一个参数不变,然后通过降低压力或升高温度使水合物分解,当研究体系中仅有极少量的水合物晶体存在时,这时保持反应釜内的参数(压力,温度)不变,如果反应釜中的水合物能存在 3~4 小时,则保持反应釜中的温度不变,使压力降低 0.05MPa,如果反应釜中的水合物完全分解,则反应釜中压力、温度可看成体系的相平衡数据^[9-10]。

(2) 图形法

图形法是 50 年代发展起来的一种测量水合物相平衡研究手段,分为定压、定容和定温三种方法。该方法保持三个参数(P、V、T)中某一个参数不变,改变其余两个参数中的一个参数,使水合物形成/分解。如定容实验,可降低反应釜中的温度,使它低于相平衡温度,形成水合物,同时反应釜中的压力由于水合物的形成而下降。接着缓慢提高反应釜中温度(可分几步进行,每一步都应有充裕的时间使其达到平衡),使反应釜中的水合物完全分解,则 P-T 图中水合物分解结束点(即交叉点)即为水合物的相平衡点^[11]。

1.2.2 多孔介质中水合物相平衡研究方法

地层中的天然气水合物资源大多分布在深海沉积层和陆地的永久冻土层,都分布在地层的多孔介质中,所以对多孔介质中水合物的相平衡的研究是一个重要的研究方向。在多孔介质中水合物和纯水合物的形成条件的差别主要是在多孔介质中存在毛细管力的作用,水合物的分解条件主要取决于多孔介质中岩石和流体的特性,如润湿角和孔隙尺寸等。根据相平衡理论,当海底沉积物中生成水合物时,孔隙水中溶解气体的浓度应等于相平衡时气体的浓度值。如果溶液中溶解气体的浓度超过平衡浓度时,则多余的气体在一定的热力学条件下以生成水合物的形式保存起来;反之,水合物则分解成气体返回到溶液中。

在沉积物中生成水合物的相平衡条件与在纯水体系中不同,由于多孔介质降低了水合物稳定性范围,水合物生成的所需压力更高、温度更低,分解温度也降低。由于多孔介质中只有被气体饱和的孔隙中才能生成水合物,水合物的量非常少,如此细微的相态变化需要非常灵敏和精确的探测设备才能探测到。因此,准确探测小体积水合物的生成/分解过程是多孔介质中天然气水合物相平衡研究的关键。目前,通过多孔介质中安装电极,温度传感器,声波振子等探测元件,

用电阻法或超声波法来探测水合物的生成/分解过程,最近 Wright 等^[12]将 TDR (Time-domain reflectometry) 探测技术应用到多孔介质中水合物的探测,也取得了满意的结果。

对多孔介质水合物相平衡条件得测定一般采用画图法,一般先将水合物在一定的温度、压力下生成,然后再升温分解,根据升温速度的不同,又分为连续升温法与逐步升温法等。

1.3 目的及意义

天然气水合物作为一种有潜力的替代能源,各国的科研人员都对其开采方法进行了大量的研究,但是还没有形成理想成熟的技术,现在研究的主要方法有降压法、热激法、化学开采法等。其中,寻找一种合适的化学药剂,做到用量少而有效的改变水合物的相平衡特性,结合降压、注热等方法开采水合物是一个比较热门的研究方向,同时化学抑制剂在天然气的开采,管道运输中也有着广泛的应用。

因此,为了进行海洋沉积物中水合物开采的模拟,对不同体系的水合物在多孔介质中的相平衡条件是很必要的。在此基础上结合降压、注热等方法模拟不同化学药剂对海洋沉积物中的水合物的生成、分解特性,寻找更好的水合物开采方法。本课题的研究内容就是多孔介质中气体水合物相平衡条件研究。

第二章 多孔介质中气体水合物相平衡研究现状

在石油工业中，人们希望避免气体水合物的生成，水合物会引起管道和设备的堵塞。然而在永久冻土层和深海海底存在的天然气水合物是一个巨大的人类尚未触及的天然气资源，虽然确切的天然气的数量还没有确定，由于采用的标准不同，不同机构对全世界天然气水合物储量的估计值差别很大。但是，大多数人认为储存在天然气水合物中的碳至少 $1 \times 10^{16} \text{t}$ ，约是当前探明的所有化石燃料（包括煤、石油和天然气）中碳含量总和的两倍^[13-16]。人们已经提出了数种开采天然气水合物的方法，比如：热力开采法、降压开采法和化学开采法。为了能够充分的开采水合物矿藏，就需要了解天然气水合物在多孔介质中的分解/生成压力，即水合物在多孔介质中的相平衡条件。

对多孔介质中水合物相平衡的研究分为实验与模拟两个部分，下面将分别介绍。

2.1 气体水合物相平衡模型

2.1.1 纯体系气体水合物的相平衡模型

多孔介质中气体水合物的热力学模型是建立在纯水合物体系的热力学模型的基础上，而现有的水合物模型又几乎都是以经典的 van der Waals-Platteeuw^[17] 吸附理论模型为基础。下面简单介绍一下纯体系水合物相平衡理论模型的研究情况。

气体水合物相平衡的标准为：

$$\mu_{\text{w}}^{\text{H}} = \mu_{\text{w}}^{\text{L}}$$

其中， $\mu_{\text{w}}^{\text{H}}$ 为水在水合物相的化学位， $\mu_{\text{w}}^{\text{L}}$ 为水在富水相或冰相的化学位，

引入水合物晶格的化学位 $\mu_{\text{w}}^{\text{MT}}$ 作为参考态，则平衡条件改写为：

$$\Delta\mu_{\text{w}}^{\text{H}} = \mu_{\text{w}}^{\text{H}} - \mu_{\text{w}}^{\text{MT}} = \Delta\mu_{\text{w}}^{\text{L}} = \mu_{\text{w}}^{\text{L}} - \mu_{\text{w}}^{\text{MT}} \quad (2-1)$$

$\Delta\mu_{\text{w}}^{\text{L}}$ 为水空水合物晶格的化学位差， $\Delta\mu_{\text{w}}^{\text{H}}$ 为填充气体后水合物和空水合物晶格的化学位差。

1) $\Delta\mu_w^H$ 的计算

van der Waals 和 Platteeuw^[17]应用经典统计热力学的处理方法,结合 Langmuir 气体等温吸附理论,作如下假设 van der Waals 和 Platteeuw^[17]根据水合物晶体结构的特点,应用经典统计热力学的处理方法,结合 Langmuir 气体等温吸附理论,并基于下面的假设

每个空穴最多只能容纳一个气体分子;

空穴被认为是球形的,气体水分子和晶格上水分子间的相互作用可用分子间势能函数来描述;

气体分子在空穴内可自由旋转

不同空穴的气体分子间无相互作用,气体分子只与最临近的水分子存在相互作用;

水分子对水合物自由能的贡献与其所包容的气体分子的大小及种类无关(气体分子不能使水合物晶格变形)。

推导出如下的表达式:

$$\Delta\mu_w^H = -RT \sum_i^2 \left[v_i \ln \left(1 - \sum_j^{NC} \theta_{ij} \right) \right] \quad (2-3)$$

$$\theta_{ij} = C_{ij} f_j / \left(1 + \sum_j^{NC} C_{ij} f_j \right) \quad (2-4)$$

其中, v_i 为每个水合物晶格胞腔中 i 型空穴的数目与构成晶格胞腔的水分子数目之比, θ_{ij} 为客体分子 j 在 i 型空穴中的占有分率, f_j 为客体分子 j 在平衡各相中的逸度, C_{ij} 为客体分子 j 在 i 型空穴中的 Langmuir 常数, NC 为混合物中可生成气体水合物的组分数目。

f_j 通常可由状态方程计算, 而 C_{ij} 则反映了水合物晶格空穴中客体分子与水分子之间相互作用的大小, 它仅仅是温度的函数, 理论上可由下式计算

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(\frac{-W(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (2-5)$$

式中 $W(r)$ 为水合物晶格空穴中客体分子与构成空穴的水分子间的势能之和, r 为客体分子偏离球形空穴中心的距离。如果给出客体分子与水分子间的势能函数模型, 便可根据加和性得出 $W(r)$, 从而算出 C_{ij} 。

van der Waals 和 Platteeuw^[17]采用 Lennard-Jones 12-6 势能函数模型描述客体分子与水分子之间相互作用, 计算了 9 种纯气体在 0℃ 时的水合物生成压力, 计算结果表明, 对于单原子或近球形分子, 预测结果与实验数据较为接近, 但对于二氧化碳 (CO₂) 以及乙烷 (C₂H₆) 之类的非球形分子预测误差较大。McKoy 和 Sinanoglu^[18]考察了几种不同的势能函数模型后提出, 在处理非球形分子时, Kihara 势能函数模型要优于其它的势能函数模型, 在他们的计算中所用的 Kihara 分子势能参数是由第二维里系数回归得到的。

Kihara 势能函数模型的表达式为:

$$\Gamma(r) = \begin{cases} \infty \\ 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^6 \right] \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{其中 } \Gamma(r) \text{ 为分子间的相互作用势能, } \varepsilon \text{ 为} \\ \text{能量参数, } a \text{ 为非球型分子核半径, } \sigma \text{ 为 } \Gamma=0 \text{ 时} \\ \text{的分子核间距。} \end{array}$$

Saito 等^[19]、Nagata 和 Kobayashi^[20]则分别采用甲烷 (CH₄)、氮 (N₂) 和氩 (Ar) 的水合物生成压力数据 (Marshall et al.^[21]) 拟合出相应的 Lennard-Jones 12-6 分子势能参数以及 Kihara 分子势能参数, 并根据拟合的势能参数计算了 5 个三元系的水合物生成压力, 改进了 van der Waals 和 Platteeuw 模型的预测精度。虽然以后的水合物理论模型一般均采用 Kihara 势能函数模型计算 C_{ij} , 但不同作者拟合出的 Kihara 分子势能参数并不统一 (Parrish 和 Prausnitz^[22], Holder^[23], John^[24])。Lundgaard 和 Mollerup^[25]认为应采用气-冰-水合物三相平衡实验数据拟

合 Kihara 分子势能参数，一方面可消除气体在富水相的溶解度的影响；另一方面，在气体-冰-水合物三相平衡区，由于组分的逸度系数接近于 1，Kihara 分子势能参数对状态方程的选择不敏感，从而消除了状态方程的影响。Holder^[23]等认为，考虑到热力学一致性，还是应采用由粘度或第二维里系数数据推算的 Kihara 分子势能参数来计算 C_{ij} ，但这样势必会使理论模型的预测误差增大。郭天民则认为：严格地讲，Kihara 势能函数模型并不能准确地描述水合物晶格胞腔空穴中各分子间复杂的相互作用，将 Kihara 分子势能参数处理成实验拟合值可较大地提高理论模型的预测精度，如果采用由粘度或第二维里系数数据推算出的 Kihara 分子势能参数计算 C_{ij} ，则必须在混合规则中引入其它实验拟合参数。1994 年，Avlonitis^[26]在系统地分析了三个 Kihara 分子势能参数之间相互影响的基础上提出了一个根据实验数据拟合 Kihara 分子势能参数的新方法，并详细地论述了这方面的工作。

Saito 等^[19]基于 van der Waals-Platteeuw 模型提出了一种预测水合物生成条件的方法。随后，Parrish 和 Prausnitz^[22]使用一个经验表达式计算 C_{ij} ，大大地简化了 van der Waals-Platteeuw 模型中 C_{ij} 的计算。其 C_{ij} 的表达式为

$$C_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \exp\left(\frac{B_{ij}}{T}\right) \quad (2-6)$$

其中 A_{ij} 和 B_{ij} 为实验拟合参数。他们使用 Kihara 势能模型拟合了 15 种气体的参数，并首次将 van der Waals-Platteeuw 模型推广到多元体系气体水合物生成压力的计算。John 等^[24]考虑到实际客体分子的非球形性及外层水分子对空穴总势能的影响，对 van der Waals-Platteeuw 模型中的 C_{ij} 作了两项校正。采用三层球模型来描述气体水合物晶格空穴中客体分子与空穴周围水分子之间的相互作用，空穴的总势能由各层球的势能加和得到。对另一项校正是针对非球形分子而言的，引入的扰动因子 Q^* 可由分子的 Kihara 势能参数及实验拟合的空穴参数求得（ C^* 为理想 Langmuir 常数）。

$$C^* = Q^* C^* \quad (2-7)$$

Du（杜亚和）和 Guo（郭天民）^[27]在计算 C_{ij} 时采用了新的简化形式，应用于计算含甲醇体系的水合物生成条件时取得了很好的结果。他们在计算 C_{ij} 时采用下式

$$C_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \exp\left(\frac{B_{ij}}{T} + \frac{D_{ij}}{T^2}\right) \quad (2-8)$$

式中 A_{ij} , B_{ij} , D_{ij} 是和客体种类有关的实验拟合参数。

1996年，Chen（陈光进）和 Guo（郭天民）^[28]提出了一个基于新概念和 van der Waals-Platteeuw 模型^[17]完全不同的新水合物模型，他们基于水合物生成动力学机理，采用统计热力学的方法推导出水合物相中客体分子的逸度公式为：

$$f_j = \exp\left(\frac{\Delta\mu_w}{RT\lambda_2}\right) \times \frac{1}{C_2} \times (1 - \theta_1)^{\lambda_1/\lambda_2} \quad (2-9)$$

$$\theta_1 = \frac{C_1 f_j}{1 + C_1 f_j} \quad (2-10)$$

式中： λ_1, λ_2 ——分别为水合物中络合孔数和联结孔数与水分子数的比值；

C_1, C_2 ——实验拟合参数。

对纯水中气体水合物生成条件的预测已取得了令人满意的结果。在上述模型基础上，最近 Chen（陈光进）和 Guo（郭天民）^[29]又提出了一个经简化改进的非常规水合物模型，该模型不仅在预测精度上有所改进，还能对一些水合物生成过程中以往难以解释的物理现象作出合理的解释。以上两个模型扩展应用至含盐体系的研究正在进之中。

2) $\Delta\mu_w^L$ 的计算

式 (2-3) 可直接用于冰相和水合物相的计算。如果存在富水相, 则 $\Delta\mu_w^L$ 可用下式计算^[13]

$$\frac{\Delta\mu_w^L}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{MT-L^0}}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta V_w^{MT-L^0}}{R\bar{T}} dP - \ln a_w \quad (2-11)$$

其中

$$\Delta h_w^{MT-L^0} = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{PW} dT \quad (2-12)$$

$$\Delta C_{PW} = \Delta C_{PW}^0 + b(T - T_0) \quad (2-13)$$

式中 Δh_w^0 和 ΔC_{PW}^0 分别表示 $T_0 = 273.15K$ 时空水合物晶格与纯水间的摩尔焓差和热容差, b 为热容的温度系数。 ΔC_{PW}^0 、 Δh_w^0 、 $\Delta\mu_w^0$ 、 $\Delta V_w^{MT-L^0}$ 和 b 均通过实验数据回归得到, 不同水合物结构其相应的数值不同^[20]。

在低压条件下, 气体在水中的溶解度可以忽略不计, 但在高压条件下, 气体在纯水中的溶解度应按状态方程或亨利常数法进行计算^[31-32]。Lundgaard 和 Mollerup^[25]认为气体在水中的溶解度对准确预测水合物的生成条件有明显的影响, 他们采用 SRK 状态方程结合 DDLC 混合规则 计算了甲烷和氮气在纯水中的溶解度。

2.1.2 多孔介质中水合物相平衡模型

对于多孔介质中气体水合物的热力学模型, 不同的研究者大多以经典的 van der Waals-Platteeuw^[17]吸附理论模型为基础, 引入毛细管力的影响。下面简单介绍一下不同的研究者利用各自的毛细管力模型, 对多孔介质中水合物相平衡条件的模拟情况。

(1) Clarke

Clarke 等^[33]建立了预测多孔介质中水合物初始生成压力的模型,对于水合物相使用了 van der Waals and Platteeuw 模型,而气相与液相则使用 T-B(Treble-Bishnoi)方程。所需要的额外的参数只有表面张力,平均孔隙直径和润湿角。

Clarke 等^[33]使用的是活度相等的模型,认为在平衡过程中,水合物中的水与溶液中水的化学位相等,最终得出的平衡方程为:

$$(\Delta\mu_{\text{W}}^{\text{MT-L}})_{\text{bulk}} / RT = \Delta\mu_{\text{W}}^0 / RT^0 - \int_{T^0}^T (\Delta h_{\text{W}}^{\text{MT-L}^0} / RT) dT + \Delta v_{\text{W}}^{\text{MT-L}^0} P / RT - \ln(f_{\text{w}} / f_{\text{w}}^0) \quad (2-14)$$

其中 f_{w} 为水的逸度, f_{w}^0 为纯水在标准状况下的逸度。当水合物在多孔介质中形成时,需要考虑界面效应对相平衡条件的影响。Clarke 等^[33]采用的模型如下图所示

$$\Delta p = p_{\text{g}} - p_{\text{l}} = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta \quad (2-15)$$

其中, p_{g} 为气相压力, p_{l} 为液相压力, r 为孔隙半径, σ 为界面张力,这里认为与水与多孔介质间的界面张力相同,为 72 m J/m². 润湿角 θ 取 90 度。这样,水的活度可以表示为:

$$\ln a_{\text{w}} = \ln\left(\frac{f_{\text{w}}}{f_{\text{w}}^0}\right) = \frac{v_1}{RT} (p_{\text{l}} - p_{\text{g}}) = -\frac{2\sigma v_1}{rRT} \cos \theta \quad (2-16)$$

其中, v_1 为水的摩尔体积。将方程 (2-16) 代入到方程 (2-14) 中,可求解出在某温度下多孔介质中的水合物相平衡压力。

(2) Wilder

Wilder 等^[34]的模型也是根据水合物中的水与溶液中水的化学位相等,考虑到毛细管力对水的化学位的影响,纯水相与空水合物笼中水的化学位差可以用下式表示:

$$(\Delta\mu_{\text{W}})_{\text{pore}} = (\Delta\mu_{\text{W}})_{\text{bulk}} + v_1 \frac{2\cos(\theta)\sigma_{\text{hw}}}{r} \quad (2-17)$$

其中 v_1 为水的摩尔体积, θ 是纯水与水合物相之间的润湿角, σ_{hw} 为水与水合物相间的界面张力, Wilder 等^[34]取了与水-冰界面张力相同的值,为 0.0267

J/m^2 。 r 为孔隙半径。

Wilder 等^[34]同时考虑了多孔介质中, 水合物的四相点温度 T_{Q1} (水合物(H)-水(L_w)-冰(I)-气(V))的偏移, 纯水合物的四相点温度一般在冰点附近(273.15K), 主要是受到气体的溶解度与水合物性质的影响, 可根据计算H- L_w -V与H-I-V相平衡曲线的交点迭代求解。而在毛细管中, 由于毛细管力的影响, 水合物的四相点将向下偏移, 随着孔隙半径的减小, 偏移的程度变大。

(3) Llamedo

Llamedo等^[35]人使用的是逸度相等的模型, 对于含有气体(V)/液体(L)/固体水合物(H)的三相体系, 当体系达到热力学平衡时, 应满足下面的条件:

$$f_i^L = f_i^V \quad (i=1, \dots, N) \quad (2-18)$$

$$f_j^H = f_j^V \quad (j=1, \dots, n_c) \quad (2-19)$$

这里, f 是组分 i 或 j 的逸度; N 是所有的组分; n_c 是包括水在内的参与水合物形成的物质。

对于多孔介质中的水合物, 必须考虑到毛细管力对各相逸度的影响, 逸度的变化可由下式表示^[35]:

$$(f_i)_{\text{pore}} = (f_i)_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{v_L P_c}{RT}\right) \quad (2-20)$$

根据Llamedo^[35]定义, 在半径为 r 的圆柱形孔隙中, P_h 在任意给定的温度下, 由下式表示:

$$P_h = P_l + \left(\frac{F \Upsilon_{hl} \cos \theta_{hl}}{r}\right) \quad (2-21)$$

其中 Υ_{hl} 为水合物相-液相的界面张力, F 为形状系数, θ_{hl} 为水合物相与液相的润湿角, 一般取 0° 。 F 与固-液界面的曲率有关, Llamedo等人^[35]认为 F 在水合物生成与分解过程中取不同的值, 分别为2与1。

对于多孔介质中的水合物, 必须考虑到毛细管力对各相逸度的影响, 逸度的变化可由下式表示^[35]:

$$(f_i)_{\text{pore}} = (f_i)_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{v_L P_c}{RT}\right) \quad (2-22)$$

Llamedo等人^[35]认为在多孔介质中液相为连续相, 水合物相的压力受到毛细

管力的影响，而液相的压力不受毛细管力的影响，因此有：

$$P_h > P_l = P_g \quad (2-23)$$

2.2 天然气水合物相平衡实验模拟研究现状

多孔介质中天然气水合物的相平衡条件的测定有较高的温度和压力精度的要求，由于在多孔介质中，水合物的生成量很少，用肉眼很难直接观测，所以用画图法来测量。由于自然条件的海底砂岩的孔隙大小、孔隙率、渗透率不等，所以在现有的相平衡实验中，所采用的砂岩条件不一，有的采用人造材料具有同一大小的孔隙，从而可以获得某一孔隙尺寸对水合物相平衡的影响，有的采用天然砂石具有一定的孔隙尺寸范围，先测量出其平均尺寸，从而模拟真实海底沉积物中水合物相平衡情况。

2.2.1 Turner, D., Cherry, R. S., Sloan, D. 的实验

Turner 等^[36]实验研究在砂岩中甲烷水合物的生成情况，研究孔隙大小对相平衡的影响。实验装置如图 2-1：

实验的岩石样品直径 3.8cm,长 8.9cm,平均孔隙半径为 550Å，此孔隙半径为可选择的最小值，可以对水合物的相平衡产生最大的影响。同时还进行了在人造陶瓷样品中的实验，其具有相同的孔隙大小，孔隙半径为 5360Å。反应釜为不锈钢圆柱体，中间可以放置实验样品，整个反应釜放置在水浴中。两支热电偶固定在实验样品上用于采集实验中温度的变化，另一支热电偶放置于水浴中用于采集环境的温度变化。实验开始时，用泵将去离子水注入，直到注入水的速率与流出水的速率相同。甲烷的纯度为 99.99%,这样的纯度可以保证不会形成 II 型水合物，只形成 I 型水合物。甲烷先缓慢的通过去离子水以保证被完全润湿，然后再缓慢

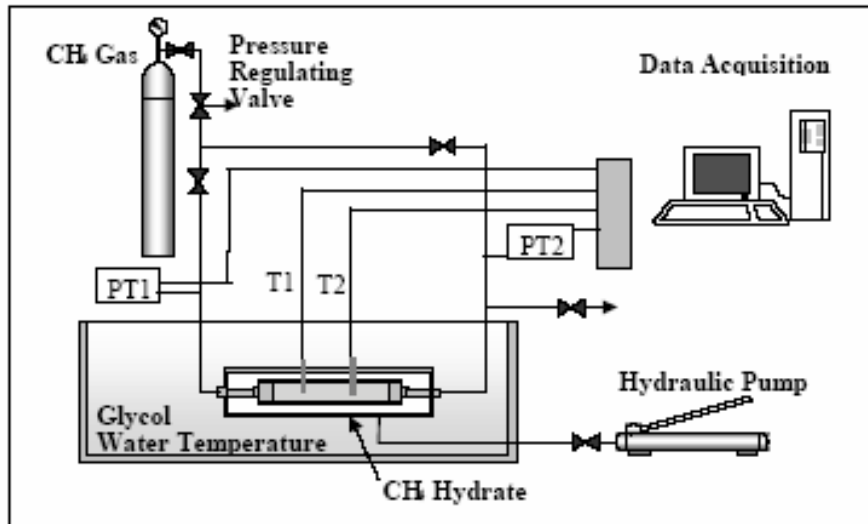


图 2-1 沉积物中水合物生成装置

的通过实验样品，整个反应釜也充满了甲烷气体。注入甲烷到预定的平衡压力值，在 3 到 7MPa 间，这么高的压力下系统中的空气可以忽略，空气的分压力大概为 0.10MPa。随着温度的降低，实验样品中的水合物开始生成，通过向反应釜中注入甲烷保证反应釜中压力不变。当水合物生成后，开始升高温度分解水合物，在分解的过程中保持压力不变。图 5-2 是在 6.89MPa 下人造陶瓷中实验的温度压力变化图，图中温度保持不变的一段及为相平衡温度，对应可找到平衡压力。

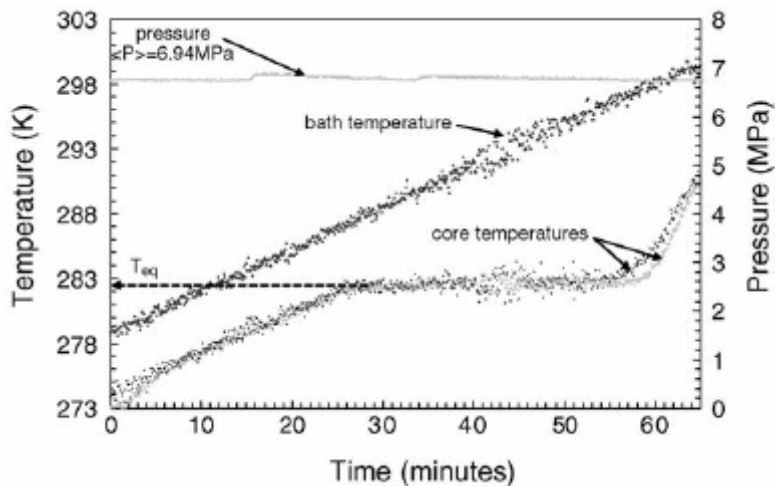


图 2-2 人造陶瓷中甲烷水合物实验

实验结果表明，在热电偶 $\pm 0.5\text{K}$ 的误差下，孔隙半径为 $550\text{ \AA}$ 的砂岩中，甲烷水合物的相平衡没有明显的偏移。同时还进行了其他几组实验，使用不同孔隙大小的砂岩，平均孔隙半径在 $620\text{ \AA}$ 到 $84460\text{ \AA}$ 之间。根据利用 Kelvin Clapeyron

方程的计算孔隙半径在 $600 \text{ \AA}$ 时, 由于毛细管力的作用, 平衡温度大概偏移 -0.2% , 在 4.0 摄氏度时即为 0.55 度, 当孔隙半径大于 $600 \text{ \AA}$ 时, 平衡点没有很明显的偏移。在这一系列的实验中均没有观测到相平衡点明显的偏移, 当孔隙半径大于 $600 \text{ \AA}$ 时, 若要观测到相平衡点的偏移则需要精度高于 0.5K 的温度传感器。

2.2.2 英国石油工程局的实验系统

Qstergaard 等^[37]为了研究在沉积物天然气水合物的平衡分解条件以及化学药剂对水合物生成的抑制作用, 测定了几种不同孔径的多孔介质中甲烷水合物的平衡分解条件以及 3.5% 质量浓度的甲醇溶液中甲烷水合物的平衡分解条件, 实验所用的多孔介质得平均孔径分别为 $30.6, 15.8$ 和 9.2nm 。实验装置如下图所示:

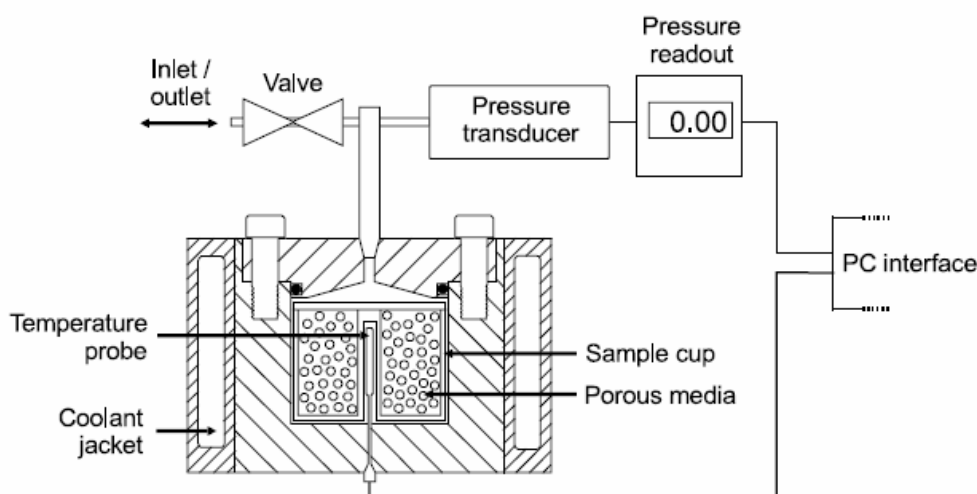


图 2-3 Qstergaard 等^[37]相平衡实验系统

反应釜可承受的最大压力为 41.4MPa , 中间是一个可移动的样品槽。温度传感器的精度为 $\pm 0.01\text{k}$, 压力传感器的精度为 $\pm 0.008\text{MPa}$, 反应釜的温度控制范围为 $253\text{--}373\text{k}$, 温度波动为 $\pm 0.02\text{k}$ 。

在实验过程中, 先将反应釜的温度降低到某一数值, 直到水合物完全生成; 生成之后, 采用逐步升温的方法将温度升到初始值, 每一次增加 0.5 度, 保持足够长的时间 ($5\text{--}24\text{h}$), 这种方法相对于连续升温法的好处在于每一次升温后都能使反应釜中的水合物达到平衡状态。实验过程中的温度、压力变化如图 2-4 所示, 分别表示了 9.2nm 的多孔介质中含 3.5% 甲醇溶液与纯水的甲烷水合物的分解过

程。从图中可以看出,在水合物分解的区域,随着温度的升高反应釜中的压力随之上升,上升的速度较快,而在没有水合物分解的区域,压力的上升仅仅是由于升温膨胀与温度成线性的关系。由于多孔介质有一个孔径分布,孔隙中水合物的分解在一个温度范围中进行。不同孔径的水合物相平衡压力可通过 $P-T$ 曲线中 dP/dT 的变化来确定,在 dP/dT 值第一个拐点处对应的温度、压力即为此温度下平均孔径的相平衡压力。而在水合物最后分解点对应的温度、压力为最大孔径在此温度下的相平衡压力。实验还比较了升温速度的不同对相平衡点确定的影响,结果表明每升温一次保持 24 小时比保持 5 小时的结果要好得多。

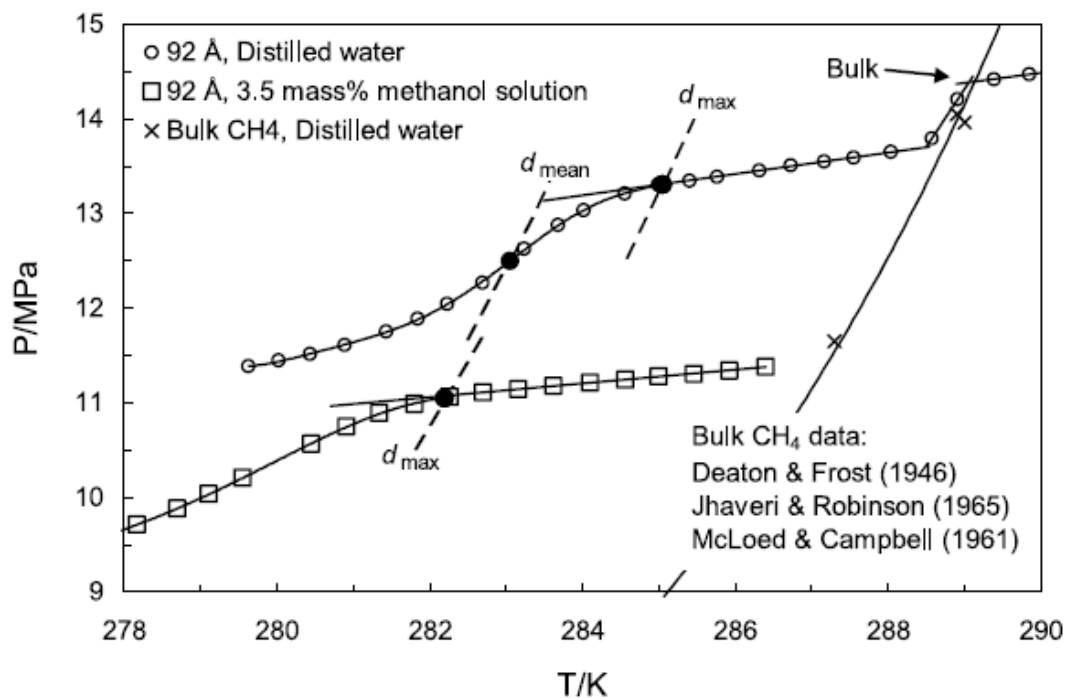


图 2-4 多孔介质中相平衡实验压力变化曲线

2.2.3 West Virginia University 的相平衡实验

Wu Zhang 与 Smith 等人进行了一系列的相平衡实验,建立了一个可以同时测量三种不同介质的水合物的反应釜,即分为三个单元,并相互独立,但处于相同的温度下,反映釜的压力可以达到 13.6MPa,每个单元包括连接管与阀门的体积在 68.1 到 68.7cm³ 之间。利用此实验装置,主要进行了下列实验:(1)Wu Zhang 等^[38]测量了在一个较大的温度范围内多孔介质中中甲烷与乙烷水合物的平衡分

解压力, 平均的孔隙半径分别为 7.5, 5.0, 3.0nm (每种多孔介质半径均包括一个范围), 研究了在冰点以下毛细管力对相平衡的影响。(2) Smith 等^[39]测量了孔隙半径为 15nm 的多孔介质中甲烷, 丙烷和二氧化碳的平衡压力, 利用实验测的相平衡数据, 重建了介质孔隙半径的分布, 与利用 nitrogen desorption isotherms 方法获得的数据进行比较, 关键是如果建立介质中气体的数量与孔隙大小之间的函数关系, 根据不同大小的孔隙半径相同温度下的平衡压力不同。(3) Smith 等^[40]对硅胶中甲烷水合物的平衡分解压力进行了研究, 孔隙的平均半径分别为 7.5, 5.0, 3.0 和 2.0nm, 这几种多孔介质的孔隙半径均有一个范围。所用到的实验装置与上文中提到的相同, 不同的地方是可以同时用 5 种介质实验, 另有一种是 3 和 7.5nm 的混合物。根据对不同孔隙大小的实验数据比较以及在冰点上下的实验, 可知在冰点以下毛细管力的影响很小。(4) Seshadri 等^[41]测定了丙烷水合物在多孔介质中的平衡分解条件, 所用的多孔介质平均孔径为 2.0nm, 3.0nm, 5.0nm, 7.5nm。(5) Wu Zhang^[42]等测定了多孔介质中甲烷水合物在冰点一下的平衡分解条件, 实验所用的多孔介质平均孔径为 2nm, 3nm, 5nm, 7.5nm, 另外还采用了 50%3nm+50%7.5nm 混合多孔介质。实验的结果表明, 在冰点以下, 水合物的平衡分解条件与多孔介质的孔径大小无关。

2.2.4 其它一些实验

Uchida 等^[43]测定了甲烷水合物在多孔介质中的相平衡数据, 所用的多孔介质平均孔径分别为 119Å, 309 Å 与 495 Å。实验所用的反应釜容积为 30cm³, 压力测量精度为±0.2%, 温度测量精度为±0.15K。实验采用连续升温的方法, 在水合物生成之后, 以 0.06K/h 的速度升温分解, 根据 P-T 变化曲线来确定水合物的平衡分解条件。Uchida 等^[44]为了确定孔隙对水合物分解压力与温度的影响, 测量了三种气体水合物, 甲烷、二氧化碳与丙烷水合物在不同孔隙直径的多孔介质平衡分解条件, 所采用的多孔介质平均孔径分别为 4nm, 6nm, 10nm, 30nm, 50nm, 100nm。同样采用连续升温的方法, 升温速度为 0.05-0.06K/h。根据实验结果拟合了三种气体水合物与水之间的界面张力。Seo 等^[45]利用平均孔径为 6.0nm, 15.0nm 和 30.0nm 的多孔介质分别测定了甲烷水合物与二氧化碳水合物在多孔介质中的平衡生成条件。实验中采用连续升温的方法, 升温速度为 0.1K/h, 实验结

果与预测的结果预测的较好。Seo 与 Lee^[46]测量了 $\text{CH}_4+\text{NaCl}+\text{Water}$, $\text{CO}_2+\text{NaCl}+\text{Water}$ 与 $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{Water}$ 混合体系在多孔介质中的水合物平衡生成压力,所用的多孔介质平均孔径为 6.0nm, 15.0nm 和 30.0nm, 升温速度为 0.1K/h。实验结果与预测的结果吻合的较好。

第三章 多孔介质中气体水合物的相平衡模型

3.1 热力学模型

我们预测了不同体系的水合物在多孔介质中的相平衡条件,分别用了逸度法与活度法两种方法,将两种方法的预测结果与实验值进行了比较。下面分别对两种模型进行介绍。

3.1.1 基于逸度相等的热力学方法 (简称逸度模型)

对于含有气体(V)/液体(L)/固体水合物(H)的三相体系,当体系达到热力学平衡时,应满足下面的条件:

$$f_i^L = f_i^V \quad (i=1, \dots, N) \quad (3-1)$$

$$f_j^H = f_j^V \quad (j=1, \dots, n_c) \quad (3-2)$$

这里, f 是组分 i 或 j 的逸度; N 是所有的组分; n_c 是包括水在内的参与水合物形成的物质。

在上面的方程中,气相,液相和固相的逸度可以分别由相应的热力学模型计算得出。在本文工作中, Trebble-Bishnoi(TB)状态方程用于气体水合物体系中气-液相平衡的计算。对于固相,我们应用 van der Waals-Platteeuw 模型结合毛细管力作用模型^[35]用于固相的计算。

1) Trebble-Bishnoi(TB)状态方程

我们利用 Trebble-Bishnoi(TB)状态方程来计算水合物体系中气-液相平衡, TB 方程如下:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + (b+c)v - (bc+d^2)} \quad (3-3)$$

这里

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{(a_i a_j)} (1 - K a_{ij}) \quad (3-4)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - K b_{ij}) \quad (3-5)$$

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{c_i + c_j}{2} \right) (1 - Kc_{ij}) \quad (3-6)$$

$$d = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{d_i + d_j}{2} \right) (1 - Kd_{ij}) \quad (3-7)$$

在上述方程中, x_i 与 x_j 为各组分的摩尔分数, Ka_{ij} , Kb_{ij} , Kc_{ij} 和 Kd_{ij} 为相互作用参数, 由Trebble和Bishnoi^[47]以及Englezos^[48]给出, 具体的数值列于表3-1, 其中 $Ka_{ij} = Ka_{ji}$, $Kb_{ij} = Kb_{ji}$, $Kc_{ij} = Kc_{ji}$, $Kd_{ij} = Kd_{ji}$ 。

表3-1 T-B方程参数

	Ka	Kb	Kc	Kd
CH ₄ -H ₂ O	0.4284	-0.1707	0	0.4284
C ₂ H ₆ -H ₂ O	0	0	0	-0.261104
C ₃ H ₈ -H ₂ O	0	0	0	-0.296855
CO ₂ -H ₂ O	0	0	0	-0.2423
CH ₄ - CO ₂	0.0876	0.0275	0	0
CH ₄ - C ₂ H ₆	-0.0052	0	0	0
CH ₄ - C ₃ H ₈	-0.0135	0	0	0
C ₂ H ₆ - C ₃ H ₈	-0.00222	0	0	0
CH ₃ OH - CH ₄	0	0	0	-0.29450

2) 用于水合物相的模型

在该工作中, 我们应用以统计力学为基础的van der Waals 和Platteeuw模型^[17]来计算水在水合物相中的逸度, 表达式为:

$$(f_W^H)_{\text{bulk}} = (f_W^{\text{MT}})_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{-\Delta\mu_W^{\text{MT-H}}}{RT}\right) \quad (3-8)$$

其中:

$$\Delta\mu_W^{\text{MT-H}} / RT = \sum_1^2 v_m \ln\left(1 + \sum_1^{nc} C_{mj} f_j\right) \quad (3-9)$$

在上面的方程中 $\Delta\mu_W^{\text{MT-H}} = \mu_W^{\text{MT}} - \mu_W^H$, 表示空的水合物笼中以及水合物笼中的水的化学位差, C_{mj} 为Langmuir常数, 可根据下式计算:

$$C_{mj} = (4\pi / kT) \int_0^{Rm} \exp(-W_{mj}(r) / kT) r^2 dr \quad (3-10)$$

当温度在260K以上时，Langmuir常数可由Parrish与Prausnitz^[22]提出的一个简单的经验公式计算。如式(2-6)所示，其值列于表3-2和表3-3。

水在空水合物笼中的逸度 $(f_w^{MT})_{bulk}$ 可由空水合物笼中水的化学位 μ_w^{MT} 与纯水的化学位 $\mu_w^{L^0}$ 计算获得，方程如下：

$$(f_w^{MT})_{bulk} = f_w^{L^0} \exp((\Delta\mu_w^{MT-L^0})_{bulk} / RT) \quad (3-11)$$

其中：

$$(\Delta\mu_w^{MT-L^0})_{bulk} / RT = \Delta\mu_w^0 / RT^0 - \int_{T^0}^T (\Delta h_w^{MT-L^0} / RT) dT + \Delta v_w^{MT-L^0} P / RT \quad (3-12)$$

表 3-2 式 (2-6) 中的参数 A_{ij} 、 B_{ij} —结构 I

气体 种类	小 孔		大 孔	
	$A_{ij} \times 10^3$	$B_{ij} \times 10^{-3}$	$A_{ij} \times 10^3$	$B_{ij} \times 10^{-3}$
	(K / MPa)	(K)	(K / MPa)	(K)
CH ₄	3.7237	2.7088	1.8372	2.7379
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.6906	3.6316
C ₃ H ₈	0.0	0.0	0.0	0.0
CO ₂	1.1978	2.8605	0.8507	3.2779

表 3-3 式 (2-6) 中的参数 A_{ij} 、 B_{ij} —结构 II

气体 种类	小 孔		大 孔	
	$A_{ij} \times 10^3$	$B_{ij} \times 10^{-3}$	$A_{ij} \times 10^3$	$B_{ij} \times 10^{-3}$
	(K / MPa)	(K)	(K / MPa)	(K)
CH ₄	2.9560	2.6951	7.6068	2.2027
C ₂ H ₆	0.0	0.0	4.0818	3.0384
C ₃ H ₈	0.0	0.0	1.2353	4.4061
CO ₂	0.9091	2.6954	4.8262	2.5718

在方程 (3-11) 中纯水的逸度 f_w^L 由状态方程计算获得, 方程 (3-12) 中 $\Delta\mu_w^0$ 由实验测得, 表示在 $T^0=273.15\text{K}$, 压力为0时空水合物笼与纯水的化学位差。 $\Delta h_w^{\text{MT-L}^0}$ 与 $\Delta v_w^{\text{MT-L}^0}$ 分别为空水合物笼与液态水之间的焓差与摩尔体积差。焓差随温度变化的关系式如下:

$$\Delta h_w^{\text{MT-L}^0} = \Delta h_w^0 + \int_{T^0}^T [\Delta C p_w^0 + b(T - T^0)] dT \quad (3-13)$$

Δh_w^0 与 $\Delta C p_w^0$ 分别为参考条件下空水合物笼与液态水的焓差与热容差。 Δh_w^0 , $\Delta C p_w^0$ 与 b 的大小可根据水合物生成条件的实验数据回归获得。其中各项参数及来源见表3-4。

表3-4 水合物热力学参数

物性参数	结构 I 型	参考文献	结构 II 型	参考文献
$\Delta\mu_w^0$ (J/mol)	1289.5	[1]	883.8	[1]
Δh_w^0 (J/mol)	-4622 $T > T_0$	[1]	-4986 $T > T_0$	[1]
	1389 $T < T_0$		1025 $T < T_0$	
$\Delta C p_w^0$ (J/mol K)	-34.583 $T > T_0$	[1]	-38.86 $T > T_0$	[1]
	3.315 $T < T_0$		1.029 $T < T_0$	
b (J/mol K ²)	0.189 $T > T_0$	[1]	0.1809 $T > T_0$	[1]
	0.121 $T < T_0$		0.0037 $T < T_0$	

3) 毛细管力的影响

对于多孔介质中的水合物, 必须考虑到毛细管力对各相逸度的影响, 逸度的变化可由下式表示^[24]:

$$(f_i)_{\text{pore}} = (f_i)_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{v_i P_c}{RT}\right) \quad (3-14)$$

$$P_c = P_h - P_l \quad (3-15)$$

其中, $(f_i)_{\text{pore}}$ 为各相在孔隙中的逸度, $(f_i)_{\text{bulk}}$ 为没有多孔介质时的逸度。 v_i 为摩尔体积, P_c 为毛细管力引起的压力差, P_h 与 P_l 分别为水合物相与液相的压力。

根据Clennell等人^[49], Llamedo等人^[35]的定义, 在半径为 r 的圆柱形孔隙中, P_h

在任意给定的温度下，由下式表示：

$$P_h = P_l + \left(\frac{F\Upsilon_{hl} \cos \theta_{hl}}{r} \right) \quad (3-16)$$

其中 Υ_{hl} 为水合物相-液相的界面张力， F 为形状系数， θ_{hl} 为水合物相与液相的润湿角，一般取 0° 。 F 与固-液界面的曲率有关，Llamedo 等人^[35]认为 F 在水合物生成与分解过程中取不同的值，分别为 2 与 1，本文中我们将采用这种方法。将方程 (3-16) 代入到方程 (3-15) 中去，得到：

$$P_c = \frac{F\Upsilon_{hl} \cos \theta_{hl}}{r} \quad (3-17)$$

将上式代入到方程 (3-14) 中，有：

$$(f_i) = (f_i)_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{v_i F \Upsilon_{hl} \cos \theta_{hl}}{RT r}\right) \quad (3-18)$$

Llamedo 等人^[35]认为在多孔介质中液相为连续相，水合物相的压力受到毛细管力的影响，而液相的压力不受毛细管力的影响，因此有：

$$P_h > P_l = P_g \quad (3-19)$$

结合方程(3-8)(3-11)和(3-18),多孔介质中水合物相的水的逸度 $(f_w^H)_{\text{pore}}$ 可表示为：

$$\begin{aligned} (f_w^H)_{\text{pore}} &= f_w^{L^0} \exp((\Delta\mu_w^{\text{MT-L}^0})_{\text{bulk}} / RT) \exp\left(\frac{-\Delta\mu_w^{\text{MT-H}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{v_L F \Upsilon_{hl} \cos \theta_{hl}}{RT r}\right) \\ &= f_w^{L^0} \exp((\Delta\mu_w^{\text{MT-L}^0})_{\text{bulk}} / RT + \frac{v_L F \Upsilon_{hl} \cos \theta_{hl}}{RT r}) \exp\left(\frac{-\Delta\mu_w^{\text{MT-H}}}{RT}\right) \\ &= f_w^{L^0} \exp((\Delta\mu_w^{\text{MT-L}^0})_{\text{pore}} / RT) \exp\left(\frac{-\Delta\mu_w^{\text{MT-H}}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3-20)$$

其中 v_L 为水的摩尔体积，根据前面的讨论，当生成时 $F=2$, 分解时 $F=1$ 。

3.1.2 基于活度相等的热力学方法（简称活度模型）

在本文中，我们还采用了 Wilder^[34]等人的关于多孔介质中水合物生成条件的模型，并引入水合物生成与分解时固-液界面曲率的不同，对多孔介质中气体水合物平衡分解条件进行了预测。

Wilder 等^[34]使用的是活度相等的模型，认为在平衡过程中，水合物中的水与溶液中水的化学位相等，如下式所示，其中 μ_w^H 为水在水合物相中的化学位， μ_w^L

为溶液中水的化学位。

$$\mu_w^H = \mu_w^L \quad (3-21)$$

引入空水合物笼中水的化学位 μ_w^{MT} ，得出方程 (3-22)：

$$\Delta\mu_w^{MT-H} = (\Delta\mu_w^{MT-L})_{bulk} \quad (3-22)$$

其中：

$$(\Delta\mu_w^{MT-L})_{bulk} / RT = \Delta\mu_w^0 / RT^0 - \int_{T^0}^T (\Delta h_w^{MT-L^0} / RT) dT + \Delta v_w^{MT-L^0} P / RT - \ln(\gamma_w X_w) \quad (3-23)$$

考虑到多孔介质的影响，在水合物分解时，有：

$$(\Delta\mu_w^{MT-L})_{pore} = (\Delta\mu_w^{MT-L})_{bulk} + v_L \frac{\cos \theta \gamma_{hl}}{r} \quad (3-24)$$

式中， v_L 为水的摩尔体积，将方程(3-9)(3-23)和(3-24)代入到方程 (3-22) 中，可得：

$$\Delta\mu_w^0 / RT^0 - \int_{T^0}^T (\Delta h_w^{MT-L^0} / RT) dT + \Delta v_w^{MT-L^0} P / RT - \ln(\gamma_w x_w) + \sum_1^2 v_m \ln(1 + \sum_1^{nc} C_{mj} f_j) + v_L \frac{\cos \theta \gamma_{hl}}{r RT} = 0 \quad (3-25)$$

其中， γ_w 为活度系数， x_w 为水在溶液中的摩尔分数。气体的逸度由 Wilder 等^[34]使用的 SRK 方程计算，水在溶液中的摩尔分数可由气体的溶解度计算^[1]，如下式所示：

$$x_w = 1 - x_g = 1 - \frac{f}{h_w \exp(\frac{PV}{RT})} \quad (3-26)$$

式中， x_g 为气体的摩尔分数， h_w 为 Henry 常数， f 为气体逸度，由 Wilder 等^[34]使用的 SRK 方程计算，而 Henry 常数由下式计算：

$$\ln(h_w) = -(h_w^{(0)}) / R + h_w^{(1)} / RT + h_w^{(2)} \ln(T) / R + h_w^{(3)} T / R \quad (3-27)$$

其中各项参数由文献^[1]中表 5.3 给出。

3.2 毛细管力对四相点的影响

纯水合物的四相点温度 T_{Q1} （水合物(H)-水(L_w)-冰(I)-气(V)）一般在冰点附近（273.15K），主要是受到气体的溶解度与水合物性质的影响，可根据计算H-L_w-V与H-I-V相平衡曲线的交点迭代求解。

由于毛细管力的影响，水合物的四相点将向下偏移，因此 $\int_{T^0}^T (\Delta h_w^{MT-L^0} / RT) dT$

将要改写为^[23]:

$$\int_{T^0}^T (\Delta h_w^{MT-L^0} / RT) dT = \left\{ \begin{array}{l} \int_{T^0}^T (\Delta h_w^{liq} / RT) dT \dots\dots\dots T > T_{Q1} \\ \int_{T^0}^{T_{Q1}} (\Delta h_w^{liq} / RT) dT + \int_{T_{Q1}}^T (\Delta h_w^{ice} / RT) dT \dots\dots T < T_{Q1} \end{array} \right\} \quad (3-28)$$

根据 Wu Zhang^[50]等人的分析可知，多孔介质中水合物的四相点 T_{Q1} 均在纯水合物的三相平衡线上（冰-气体-水合物），因此当 $T < T_{Q1}$ 时，有：

$$\left(\frac{\Delta \mu_w}{RT} \right)_{pore} = \left(\frac{\Delta \mu_w}{RT} \right)_{bulk} \quad (3-29)$$

由方程(12)可得：

$$(\Delta \mu_w^{MT-L^0})_{bulk} / RT = \Delta \mu_w^0 / RT^0 - \int_{T^0}^T (\Delta h_w^{MT-L^0} / RT) dT + \Delta v_w^{MT-L^0} P / RT \quad (3-30)$$

由方程(24)可得

$$\begin{aligned} (\Delta \mu_w^{MT-L^0})_{pore} / RT &= (\Delta \mu_w^{MT-L^0})_{bulk} / RT + \frac{v_L F \gamma_{hl} \cos \theta_{hl}}{RT r} \\ &= \Delta \mu_w^0 / RT^0 - \int_{T^0}^T (\Delta h_w^{MT-L^0} / RT) dT + \Delta v_w^{MT-L^0} P / RT + \frac{v_L F \gamma_{hl} \cos \theta_{hl}}{RT r} \end{aligned} \quad (3-31)$$

将方程(3-28)代入到方程（3-31）中，可得：

$$\begin{aligned} (\Delta \mu_w^{MT-L^0})_{pore} / RT &= \Delta \mu_w^0 / RT^0 - \int_{T^0}^{T_{Q1}} (\Delta h_w^{liq} / RT) dT + \int_{T_{Q1}}^T (\Delta h_w^{ice} / RT) dT + \\ &\Delta v_w^{MT-L^0} P / RT + \frac{v_L F \gamma_{hl} \cos \theta_{hl}}{RT r} \end{aligned} \quad (3-32)$$

将方程 (3-30)与方程(3-32)代入到方程(3-29)中可得：

$$\int_{T^0}^{T_{Q1}} (\Delta h_W^{\text{liq}} / RT) dT + \int_{T_{Q1}}^T (\Delta h_W^{\text{ice}} / RT) dT + v_L \frac{\cos \theta_{\text{hl}}}{r} = \int_{T^0}^T (\Delta h_W^{\text{ice}} / RT) dT \quad (3-33)$$

从上面的方程可以看出，毛细管力对水合物相平衡四相点的影响主要受到孔隙直径与水合物-水的界面张力的影响。

3.3 计算过程

图1给出了利用逸度模型预测的计算框图。为了计算在给定的温度(或压力)下水合物平衡分解压力(或温度)，(1) 输入给定的温度(或压力)值，进料组成和最初的压力(或温度)假设值；(2) 进行温度-压力的闪点计算；(3) 利用方程(3-20)计算水在水合物中的逸度($(f_W^H)_{\text{pore}}$)；(4) 检测是否 $(f_W^H)_{\text{pore}}$ 等于水在液相或气相中的逸度。如果逸度相等，则假设的压力(或温度)即是水合物的平衡分解压力(或温度)；否则重新设定一个压力（或温度）的假设值，然后返回步骤2。

3.4 对多孔介质中水合物平衡分解条件的预测

在当前的工作中，我们分别预测了在不同孔隙直径的多孔介质中7个体系的水合物平衡分解压力，它们分别是：甲烷/水，CO₂/水，乙烷/水，丙烷/水，甲烷/二氧化碳/水，丙烷/甲烷/乙烷/水，甲烷/甲醇/水。下面是预测压力绝对平均偏差(AAD)的表达式：

$$AAD(P)(\%) = \left(\frac{1}{N_P} \right) \sum_{i=1}^{N_P} \left[\left| \frac{P_{\text{cal}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right| \right] \times 100 \quad (34)$$

Anderson等^[51]给出的甲烷水合物-水（以及95%methane/5%CO₂水合物-水）的表面张力为32±3mJ/m²，二氧化碳水合物-水的界面张力为30±3 mJ/m²，我们采用的甲烷水合物-水的界面张力为34mJ/m²，二氧化碳水合物-水的界面张力为30mJ/m²，乙烷水合物-水的界面张力取与甲烷水合物相同的界面张力，为34mJ/m²。对于混合气体，95%methane/5%CO₂水合物-水我们采用的界面张力值为33 mJ/m²，甲烷/丙烷/乙烷水合物-水以及丙烷水合物-水的表面张力为50 mJ/m²^[41]，对于CO₂含量分别为20%，40%，60%，80%的甲烷/二氧化碳混合气体，采用与文献^[46]中相同的大小，分别为32.8 mJ/m²，31.6mJ/m²，30.4mJ/m²，

29.2mJ/m²。

3.4.1 甲烷/水

表3-5给出了Anderson等^[51]测定的多孔介质中甲烷/水体系水合物平衡分解条件与利用上述逸度与活度模型预测结果和Llamedo等^[35]预测结果的比较及绝对

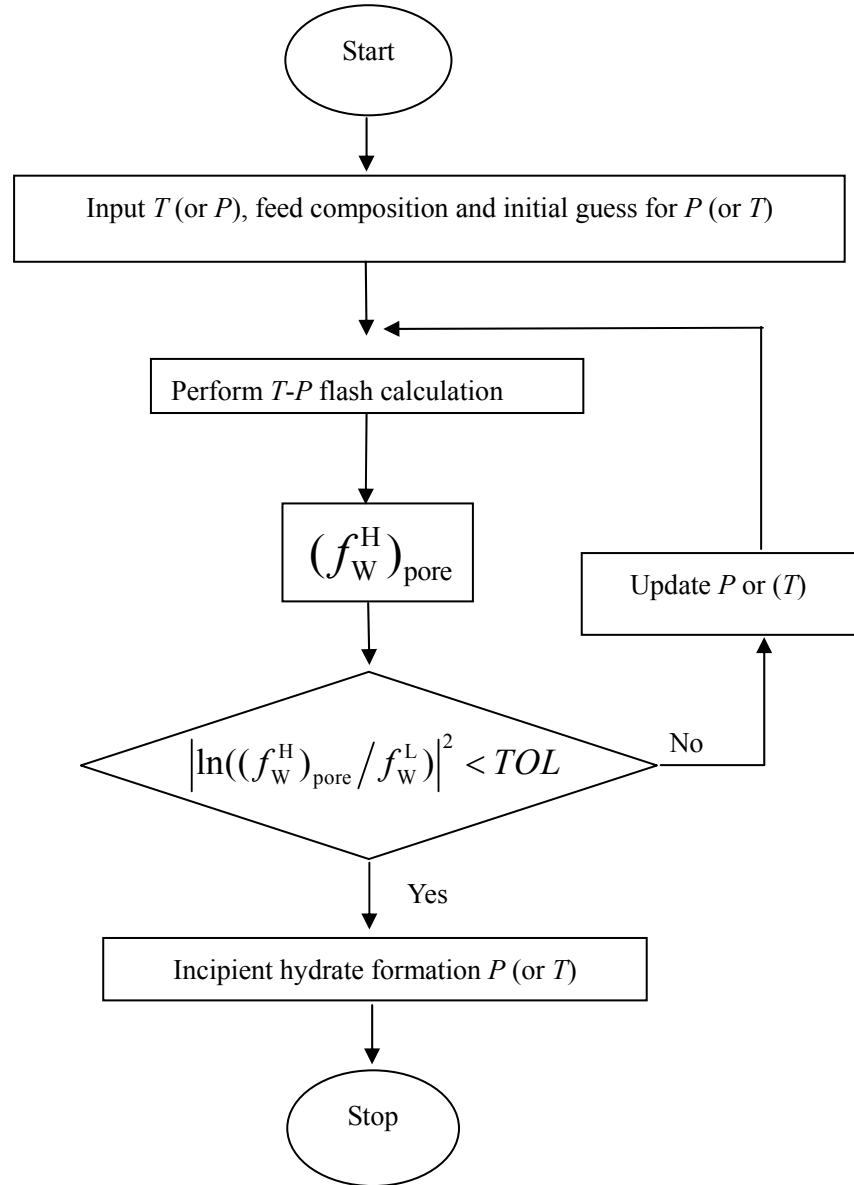


图3-1 多孔介质中气体水合物平衡分解条件的计算流程图

平均偏差AAD(P)%。图3-2同时给出了逸度模型的预测结果与实验值的比较。由图表中可以看出，利用逸度模型预测的结果与Anderson等^[51]的实验值非常吻合，最大偏差为1.22%,最小偏差仅为1.15%，而利用活度模型预测的结果稍大，最大偏差为5.23%,最小偏差为4.51%，Llamedo等^[35]预测的结果最大ADD为2.6%，最小为1.34%，可以看出我们使用的逸度模型的预测结果要好于活度模型以及Llamedo等^[35]预测结果。

表 3-5 在多孔介质中甲烷水合物平衡分解条件的预测

孔隙直径 (nm)	温度范围 (K)	压 力 范 围 (MPa)	%ADD(P) (逸度 模型)	%ADD(P) (活度 模型)	%ADD(P) (Llamedo 等 ^[35])	参 考 文 献
9.2	271.8-281.3	3.689-12.5	1.22	5.23	2.6	[51]
15.8	277.8-285.6	5.564-13.307	1.15	4.51	1.47	[51]
30.6	280.5-287.5	6.405-14.065	1.2	4.77	1.34	[51]

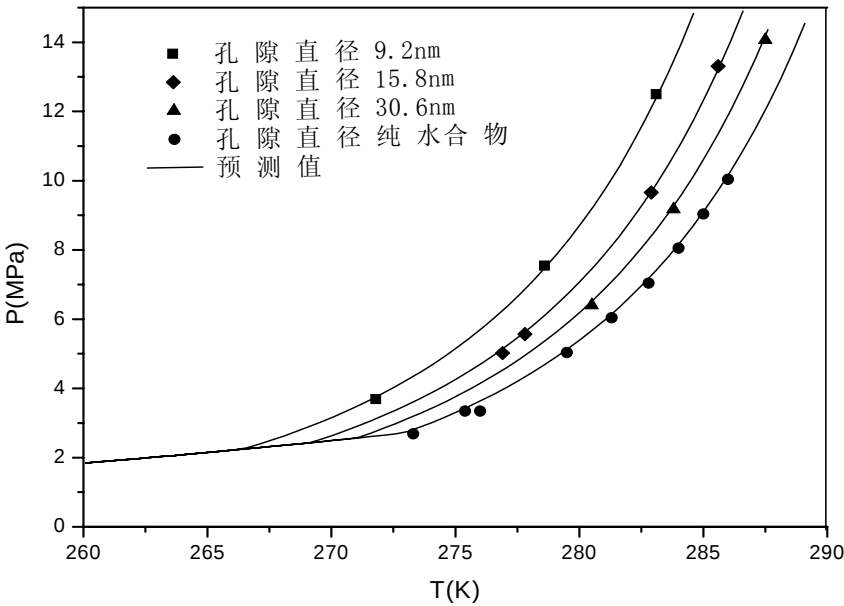


图3-2 逸度模型对多孔介质中甲烷水合物平衡分解条件的预测结果与实验数据[51]的比较

3. 4. 2 CO₂/水

表3-6中给出了CO₂/水体系水合物预测结果与实验数据的绝对平均偏差，图3-3中给出了Anderson等^[51]的实验数据与逸度模型预测结果的比较情况，由表3-6和图3-3可以看出来，逸度模型预测的结果与Anderson等^[51]的实验数据吻合得很

好,最大ADD为1.83%,最小仅为1.17%,活度模型预测结果最大ADD为4.79 %,最小为1.55%, Llamedo等^[35]预测的结果最大ADD为4.79%,最小为1.554%,总体上看,逸度模型的预测结果要好于活度模型以及Llamedo等^[35]预测结果。

表3-6 在多孔介质中CO₂水合物平衡分解条件的预测

孔隙直径 (nm)	温度范围 (K)	压力范围 (MPa)	%ADD(P) (逸度模型)	%ADD(P) (活度模型)	%ADD(P) (Llamedo等 ^[35])	参考文献
9.2	272.6-270.2	1.193-1.448	1.83	4.79	4.79	[51]
15.8	273.0-275.7	1.613-3.172	1.42	2.83	2.803	[51]
30.6	273.1-277.9	1.407-3.330	1.17	1.55	1.554	[51]

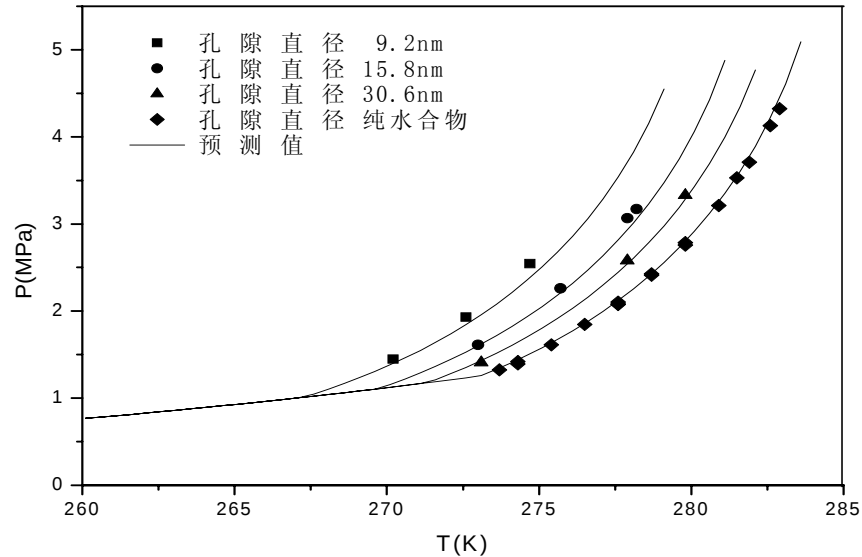


图3-3 逸度模型对多孔介质中CO₂水合物平衡分解条件的预测结果与实验数据[51]的比较

3.4.3 乙烷/水

我们还预测了乙烷/水体系的水合物平衡分解条件,预测结果与Wu Zhang等^[52]的实验数据的绝对平均偏差见表3-7,图3-4中还给出逸度模型预测结果与实验结果的比较。其中,逸度模型的计算结果与实验数据比较,最大ADD为16.66%,最小为9.59%。活度模型预测结果最大ADD为16.51%,最小为8.32%。预测的结果与实验值偏差稍大,我们将在下面对原因进行分析。

3.4.4 丙烷/水

Seshadri等^[41]测定了多孔介质中丙烷/水体系水合物的平衡分解条件，表3-8中给出了我们分别利用逸度模型与活度模型的预测结果，图3-5中给出逸度模型

表 3-7 在多孔介质中乙烷水合物的平衡分解条件的预测

孔隙直径 (nm)	温度范围 (K)	压力范围 (MPa)	%ADD(P) (逸度模型)	%ADD(P) (活度模型)	参考文献
6	246.15-277.15	0.137-1.504	16.66	16.51	[52]
10	243.15-277.15	0.112-1.225	9.59	7.76	[52]
15	245.15-277.15	0.125-1.121	10.01	8.32	[52]

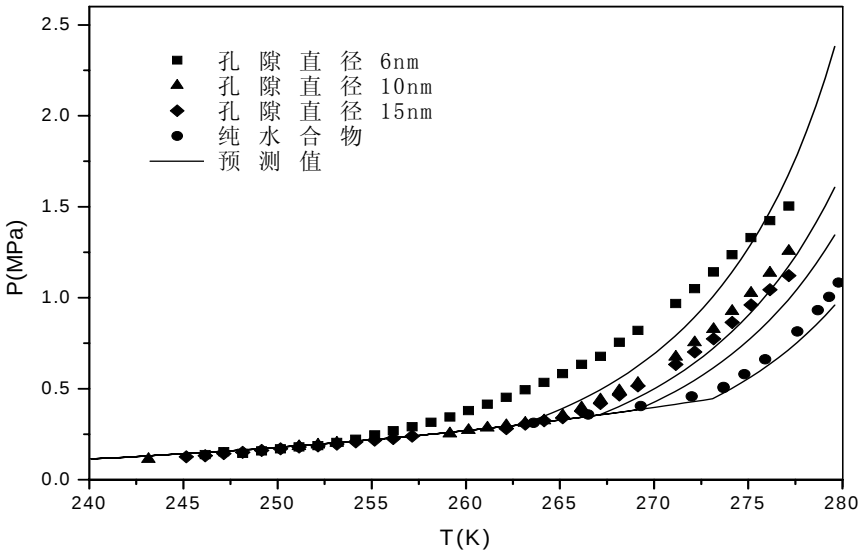


图 3-4 逸度模型对多孔介质中乙烷水合物平衡分解条件的预测与实验数据[52]的比较

预测结果与实验结果的比较。 逸度模型的计算结果与实验数据比较，最大ADD为26.1%，最小为25.9%。活度模型预测结果最大ADD为31.47%,最小为28.37%，可以看出两种模型预测的结果相差不大，与实验值都有比较大的偏差，原因将在下面会进行进一步的分析。

表 3-8 在多孔介质中丙烷水合物平衡分解条件的预测

孔隙直径 (nm)	温度范围 (K)	压力范围 (MPa)	%ADD(P) (逸度模型)	%ADD(P) (活度模型)	参考文献
10	263-269.5	0.201-0.319	25.9	28.37	[41]
15	264.2-271.2	0.175-0.326	26.1	31.47	[41]

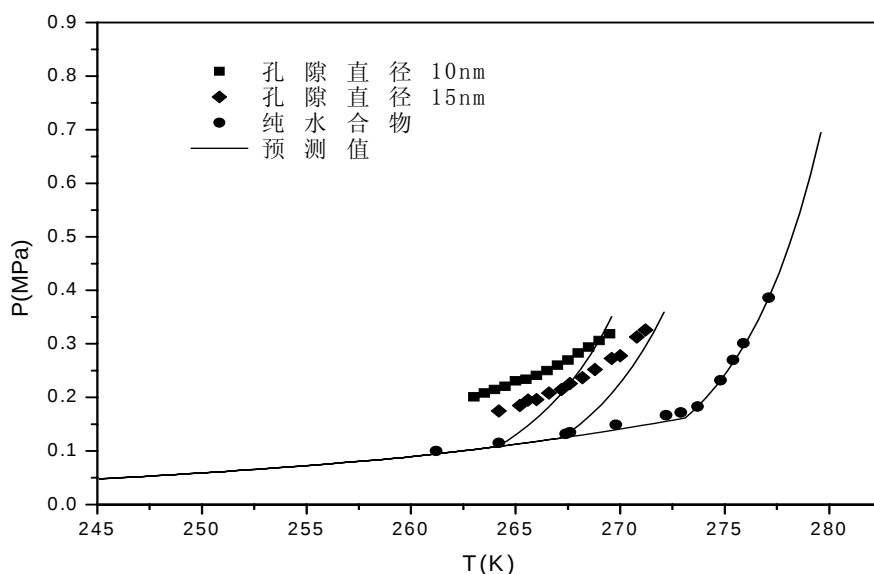


图 3-5 逸度模型对多孔介质中丙烷水合物分解平衡条件的预测与实验数据[41]的比较

3.4.5 甲烷/ CO₂/水

我们还预测了甲烷/ CO₂/水混合体系的水合物平衡分解条件, 预测结果与Anderson等^[51]及Seo等^[46]的实验数据的比较见图3-6~图3-8, 表3-9中还给出了与不同研究者报道的实验结果的绝对平均偏差。其中, 逸度模型与Anderson等^[51]的实验数据最大ADD为2.79%,最小仅为1.33%; 活度模型与Anderson等^[51]的实验数据最大ADD为12.06%,最小仅为6.6%。可以看出, 逸度模型预测的结果要优于活度模型的预测结果。在与Seo等^[46]的实验数据的比较中, 其中对于组分为CH₄ (60%)/CO₂ (40%),逸度模型的最大偏差为14.46%,最小偏差为6.96%,总ADD为11.09%,而活度模型则分别为13.31%, 7.76%, 10.40%。逸度模型与活度模型的预测结果非常接近, 预测得结果稍微偏大但依然是合理的。而对于孔隙直径为14.6nm, 混合气体中甲烷的浓度从20%到80%的实验数据的比较, 逸度模型的最大偏差, 最小偏差及总ADD分别为12.17%, 3.93%与7.39%, 而活度模型则分别

为10.14%，6.96%和8.36%。逸度模型的预测结果要好于活度模型，两种模型的预测结果都是比较满意的。

表 3-9 在多孔介质中混合气体水合物平衡分解条件的预测

气体组分	孔隙直径 (nm)	温度范围 (K)	压力范围 (MPa)	%ADD(P) ([51])	%ADD(P) (逸度模型)	%ADD(P) (活度模型)	参考文献
CH ₄ (95%)+ CO ₂ (5%)	15.8	281.3-285.2	7.791-12.231	1.33	1.33	12.06	[51]
	30.6	273.4-286.5	273.4-12.087	1.02	2.79	6.6	[51]
气体组分	孔隙直径 (nm)	温度范围 (K)	压力范围 (MPa)	%ADD(P) ([46])	%ADD(P) (逸度模型)	%ADD(P) (活度模型)	参考文献
CH ₄ (60%)+ CO ₂ (40%)	6.8	273.0-277.9 5	3.047-5.425	5.58	14.46	2.48	[46]
	14.6	273.6-280.3	2.47-5.355	5.46	6.96	4.02	[46]
	30.5	273.1-282.7 3	2.067-282.73	1.73	11.84	1.29	[46]
CH ₄ (80%)+ CO ₂ (20%)	14.6	274.15-281. 3	2.86-6.99	3.55	12.17	4.95	[46]
CH ₄ (60%)+ CO ₂ (40%)	14.6	273.6-280.3	2.47-5.355	5.46	6.96	4.02	[46]
CH ₄ (40%)+ CO ₂ (60%)	14.6	274.15-280. 5	2.26-4.55	6.79	7.03	1.66	[46]
CH ₄ (20%)+ CO ₂ (80%)	14.6	273.2-279.3	1.843-3.98	11.86	3.39	2.43	[46]
C ₃ H ₈ (91.2%) + CH ₄ (6.7%) + C ₂ H ₆ (2.1%)	11.9	269.3-271.4	0.285-0.42		4.87	18	[44]
	30.9	275.9-278.8	0.455-0.572		11.56	2.1	[44]
	49.5	276.1-277.5	0.383-0.609		7.07	4.44	[44]
	102.6	274.7-277.7	0.295-0.555		3.96	7.54	[44]

3.4.6 丙烷/甲烷/乙烷/水

Uchida等^[44]人测定了丙烷水合物的平衡分解条件，其中丙烷的组分为丙烷91.2%，甲烷6.7%，乙烷2.1%，我们分别用逸度模型与活度模型预测了丙烷/甲烷/乙烷水合物在多孔介质中的平衡分解条件，预测的结果在图3-9与表3-9中给出。对

于逸度模型，总ADD为6.86%，而活度模型为8.02%。可以看出，逸度模型的预测结果要好于活度模型。

3.4.7 甲烷/甲醇/水

我们还预测了有甲醇存在下甲烷水合物在多孔介质中的平衡分解条件，预测结

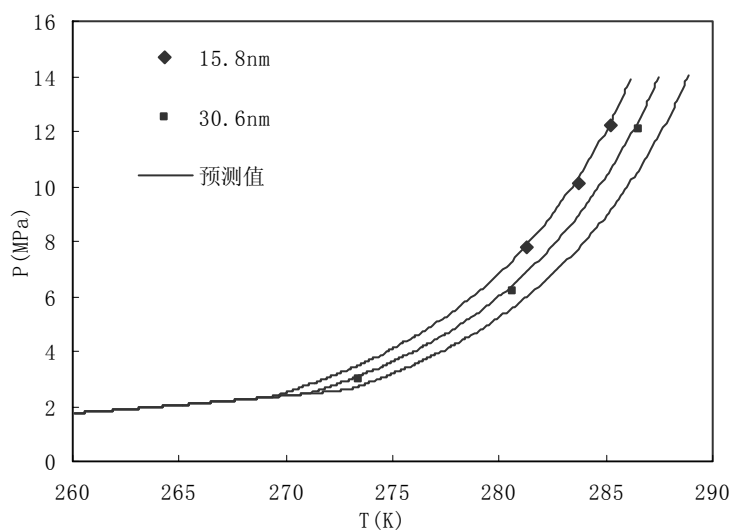


图3-6 逸度模型对多孔介质中 CH_4/CO_2 水合物平衡分解条件的预测结果与实验数据[51]的比较

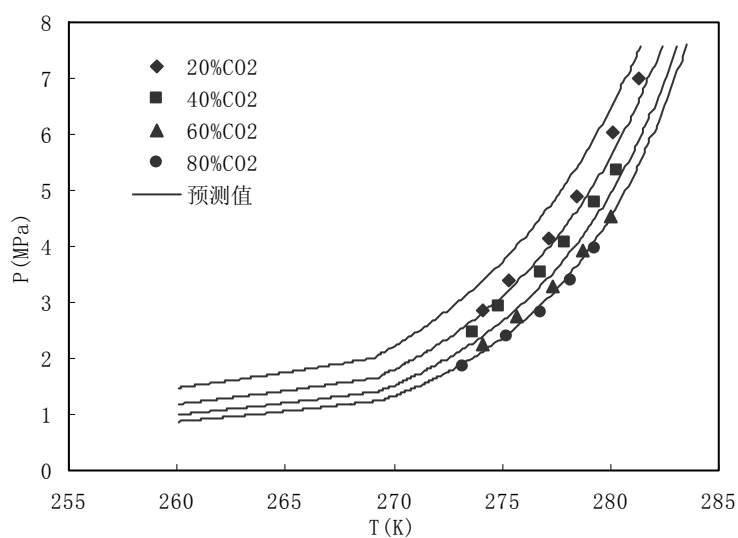


图3-7 逸度模型对多孔介质中 CH_4/CO_2 水合物平衡分解条件的预测结果与实验数据[46]的比较

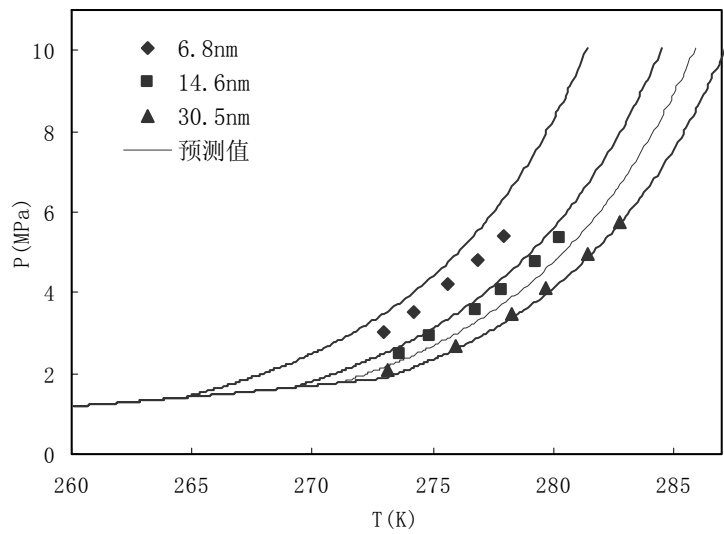


图3-8 逸度模型对多孔介质中CH₄/CO₂ (CO₂ 40%) 水合物平衡分解条件的预测结果与实验数据[46]的比较

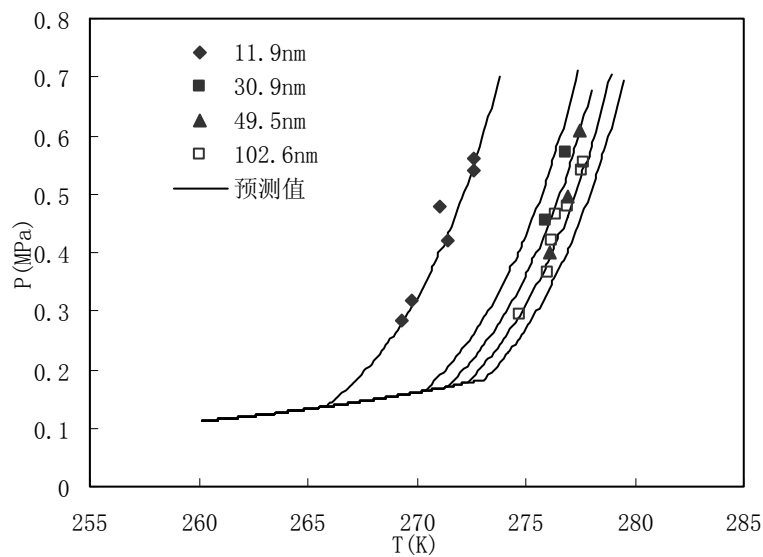


图3-9 逸度模型对多孔介质中C₃H₈/CH₄/ C₂H₆水合物平衡分解条件的预测结果与实验数据[44]的比较

果及与Anderson等^[51]的实验数据的比较情况见图3-10与表3-10中, 预测结果与实验数据吻合得很好, 最小ADD为1.78%,最大ADD为1.86%。

表 3-10 多孔介质中含甲醇溶液的甲烷水合物平衡分解条件的预测

孔隙直径 (nm)	甲醇浓度 (mass%)	温度范围 (K)	压力范围 (MPa)	%ADD(P) ([35])	%ADD(P) (逸度 模型)	参考文献
13.5	3.5	282.2	11.052	0.08	1.79	[51]
21.5	3.6	278.6-284.9	6.573-13.305	0.18	1.86	[51]
52.5	3.9	276.3-281.8	4.836-12.563	0.51	1.78	[51]

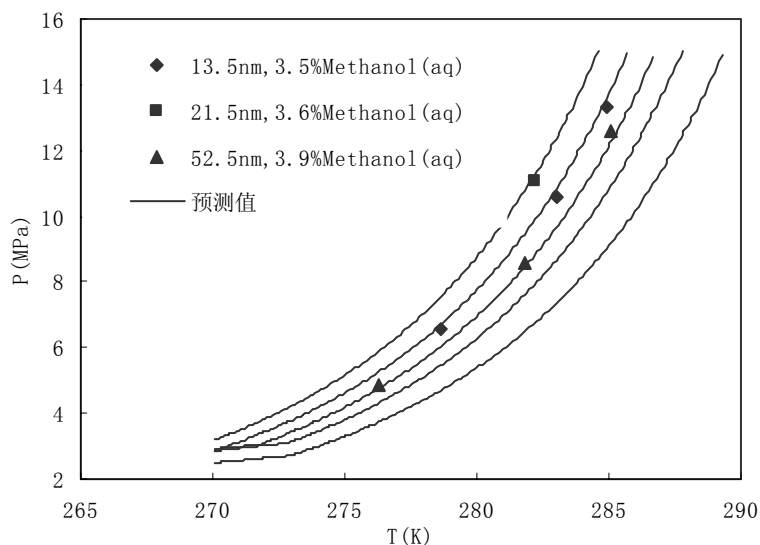


图3-10 逸度模型对多孔介质的甲醇溶液中CH₄水合物平衡分解条件的预测结果与实验数据[51]的比较

3.5 对四相点温度与压力的计算

由于冰-水合物间的界面张力很小，可以被认为是零，所以当 $T < T_{Q1}$ 时，多孔介质中水合物的平衡分解条件可以认为与纯水合物中相同，多孔介质中水合物的四相点可以根据计算H-L_w-V与H-I-V相平衡曲线的交点迭代求解。我们分别计算了不同的气体水合物在不同孔径大小的多孔介质中的四相点温度和压力，计算结果见表3-11。由表3-11可以看出，随着孔隙直径的增大，四相点温度也逐渐增高。

3.6 结果分析

由于不同研究者所采用的多孔介质的不一样以及实验方法的不同，所以还难判定测定的实验数据的优劣，在测定与预测多孔介质中水合物平衡分解条件主要存在以下几个问题：

- (1) 所用多孔介质的孔隙大小均有一个分布范围，非单一尺寸^[41,43~46,51~53]；
- (2) 不同研究者采用的实验方法不同,Handa^[53]等人的实验中，先将系统保持在一定的温度，然后将压力设定到预测的平衡压力以上一定大小，等系统的压力稳定之后即为此温度下的平衡分解压力，然后在升高温度获得另一个平衡分解压力，直到水合物分解完毕。Wu Zhang等^[52]与Seshadri等^[41]采用了相同的方法。Uchida等^[43, 44]及seo等^[45, 46]采用了图形法，在实验过程中采用了连续升温的方法，升温

速度为0.5~1.0K/h,Anderson等^[51]也用了图形法,但是采用了逐步升温的方法,升温速度为5~24h升温0.5K;

(3) 缺少比较可靠的水合物-水的界面张力值,一般通过测定的水合物分解平衡条件回归获得,但如果因为上述原因引起的实验值的不准确,也无法获得合理的水合物-液相界面张力值。

为了比较不同研究者报道的实验数据的优劣,下面我们利用Clennell等^[49]与Henry等^[54]提出的Gibbs-Thomson方程来比较不同研究者的实验数据,根据此方

表 3- 11 多孔介质中水合物四相点的计算

气体成分	孔隙 直径 (nm)	四相点 温度 (K)	四相点 压力 (MPa)	孔隙 直径 (nm)	四相点 温度 (K)	四相点 压力 (MPa)
CH ₄	9.2	266.36	2.239	30.6	270.98	2.563
	15.8	269.14	2.433	bulk	272.95	2.717
CO ₂	9.2	267.26	1.011	30.6	271.33	1.178
	15.8	269.7	1.107	bulk	273.05	1.255
C ₂ H ₆	3	262.89	0.362	7.5	269.11	0.461
	5	267.07	0.426	bulk	273.12	0.535
C ₃ H ₈	2	249.3	0.058	7.5	267.21	0.135
	3	257.3	0.078	bulk	273.14	0.163
	5	264.14	0.117			
CH ₄ (95%)+ CO ₂ (5%)	15.8	269.69	2.383	30.6	271.45	2.55
				bulk	272.95	2.564
CH ₄ (60%)+ CO ₂ (40%)	6.8	265.3	2.436	30.5	271.65	1.847
	14.6	269.7	2.679	bulk	273.01	1.883
CH ₄ (80%)+ CO ₂ (20%)	14.6	269.02	2.001	bulk	272.98	2.321
CH ₄ (40%)+ CO ₂ (60%)	14.6	269.28	1.653	bulk	273.03	1.752
CH ₄ (20%)+ CO ₂ (80%)	14.6	269.52	1.253	bulk	273.04	1.428
C ₃ H ₈ (91.2%)+ CH ₄ (6.7%)+ C ₂ H ₆ (2.1%)	11.9	268.05	0.216	30.9	271.08	0.191
	49.5	271.78	0.185	102.6	272.39	0.181
				bulk	272.95	1.182

程，圆柱形毛细管中，在一定的压力下，水合物分解温度相对于纯水合物的偏移值 $\Delta T_{m,pore}$ 与纯水合物的分解温度比值 $\frac{\Delta T_{m,pore}}{T_{m,bulk}}$ 与孔隙直径 d 成一定的函数关系，

关系式Clennell等^[39]与Henry等^[54]给出：

$$\frac{\Delta T_{m,pore}}{T_{m,bulk}} = \left(\frac{-2\gamma_{sl} \cos \theta}{\rho_s \Delta H_{m,s} d} \right) \quad (3-35)$$

这里， ρ_s 是水合物的密度， $\Delta H_{m,s}$ 为分解热， θ 为水合物与毛细管壁的接触角，

一般认为 $\theta=0^\circ$ ， γ_{sl} 为水合物与液相的界面张力。方程可以改写为：

$$\frac{\Delta T_{m,pore}}{T_{m,bulk}} = \left(\frac{-2\gamma_{sl} \cos \theta}{\rho_s \Delta H_{m,s}} \right) \left(\frac{1}{d} \right) \quad (3-36)$$

对于一定的温度与压力范围，我们可以假定：

$$\frac{-2\gamma_{sl} \cos \theta}{\rho_s \Delta H_{m,s}} = \alpha \quad (3-37)$$

其中 α 为常数，将方程（3-36），（3-37）代入到方程（3-35）中去，可得：

$$\frac{\Delta T_{m,pore}}{T_{m,bulk}} = -\alpha \left(\frac{1}{d} \right) \quad (3-38)$$

根据方程（3-38）可知，对于相同的孔隙直径，不同温度下的 $\frac{\Delta T_{m,pore}}{T_{m,bulk}}$ 值应该相

同，而对不同的孔隙直径， $\frac{\Delta T_{m,pore}}{T_{m,bulk}}$ 可连接成一条过原点的直线，我们计算了

Anderson等^[51]测定的甲烷、二氧化碳水合物，Wu Zhang等^[52]测定的乙烷以及

Seshadri等^[41]测定的丙烷平衡分解条件的温度偏移 $\Delta T_{m,pore}$ 以及 $\frac{\Delta T_{m,pore}}{T_{m,bulk}}$ ，结果分

别见图3-11～图3-17。

从图上我们可以看出，Anderson等^[51]的实验数据计算的 $\frac{\Delta T_{m,pore}}{T_{m,bulk}}$ 与 $\frac{1}{d}$ 成比较

好的线性关系，对相同的孔隙直径不同温度下计算的 $\frac{\Delta T_{m,pore}}{T_{m,bulk}}$ 值比较一致，而Wu

Zhang等^[52]及Seshadri等^[41]的实验数据计算的结果则比较发散，由此可以看出

Anderson等^[51]的实验数据更为精确而可靠，从而也验证了我们的计算模型的计算

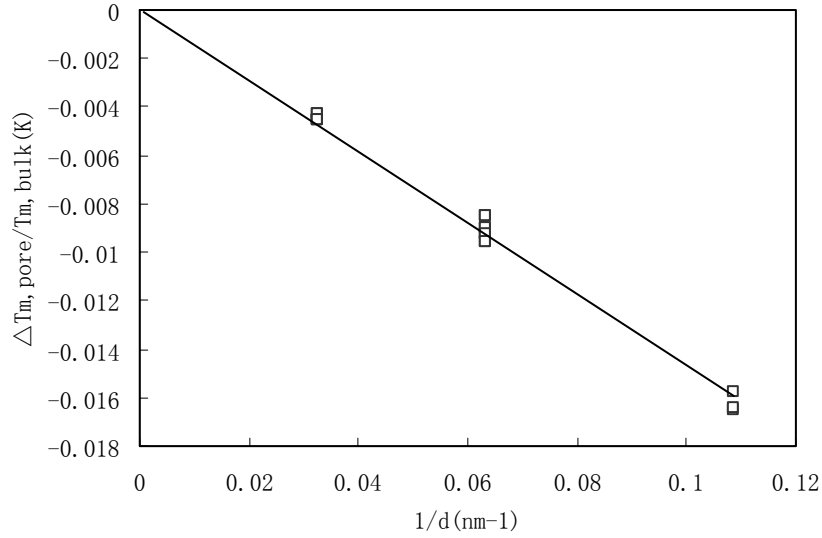


图3-11 多孔介质中甲烷水合物平衡分解条件的
孔隙直径($1/d$)与 $\Delta T_{m,pore} / T_{m,bulk}$ 的关系

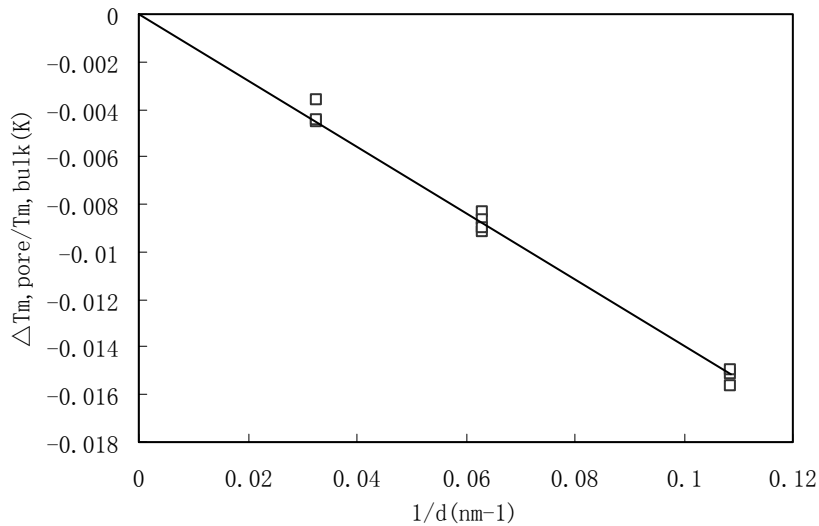


图3-12 多孔介质中CO₂水合物平衡分解条件的
孔隙直径($1/d$)与 $\Delta T_{m,pore} / T_{m,bulk}$ 的关系

结果是可靠而优秀的。因此，模型的预测结果在与Wu Zhang等^[52]及Seshadri等^[41]的实验数据比较的偏差相对较大的原因是由于他们的实验数据不够精确造成的，而非模型本身的原因。根据Anderson等人^[51]的分析，由于在实验过程中采用了升温的方式的不一样，以及不同的确定多孔介质孔隙直径的方式，会引起了测量的不够准确。

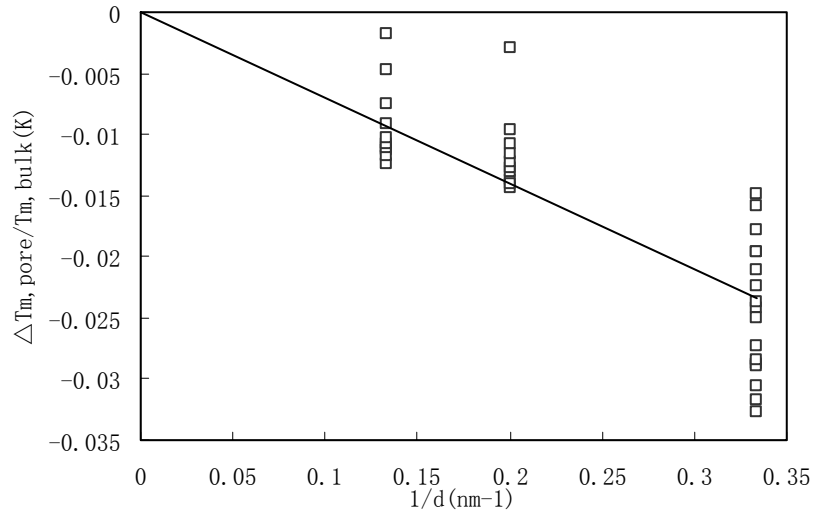


图3-13 多孔介质中乙烷水合物平衡分解条件的
孔隙直径(1/d)与 $\Delta T_{m,pore}/T_{m,bulk}$ 的关系

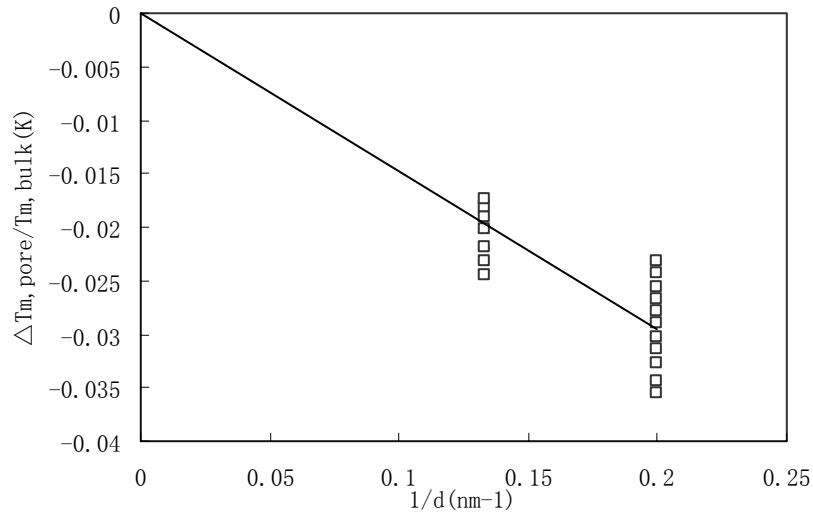


图3-14 多孔介质中丙烷水合物平衡分解条件的
孔隙直径(1/d)与 $\Delta T_{m,pore}/T_{m,bulk}$ 的关系

另外，水合物相平衡为气-液-水合物三相平衡，所以为准确的预测水合物的相平衡条件，各相的模型都很重要。逸度法与活度法虽然对水合物相采用了相同的模型，但对于气相与液相的相平衡计算则有区别。对于逸度法，气液相采用了TB方程，通过闪点计算求解气液相的水的逸度，进而与水合物相中的水的逸度相比较直到三相中水的逸度相等。而活度法则采用SRK方程，求解出液相中水的活度，进而与水合物相中的水的活度相比较直到两相中水的活度相等。因此，逸

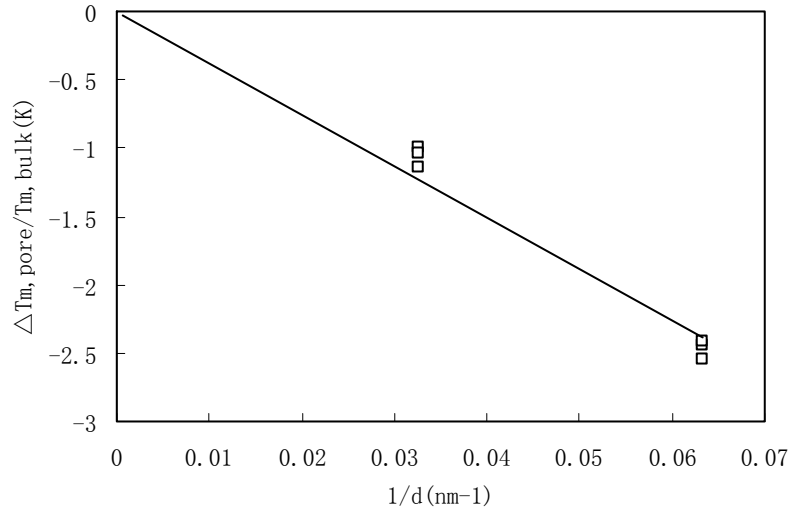


图3-15 多孔介质中CH₄/CO₂ (CO₂ 5%)水合物平衡分解条件的
孔隙直径(1/d)与 $\Delta T_{m,pore}/T_{m,bulk}$ 的关系

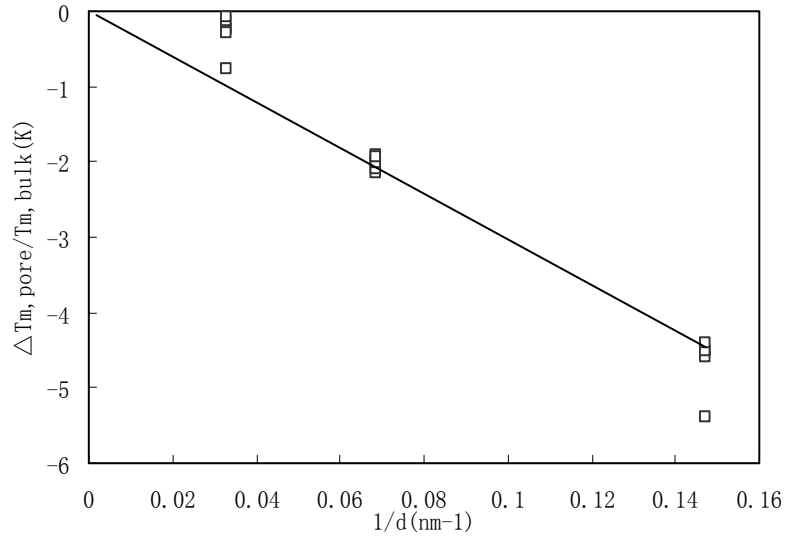


图3-16 多孔介质中CH₄/CO₂ (CO₂ 40%)水合物平衡分解条件的
孔隙直径(1/d)与 $\Delta T_{m,pore}/T_{m,bulk}$ 的关系

度法计算的是三相平衡，活度法计算的是两相平衡。所以逸度法计算过程更合理，进而计算的结果也更精确一些。

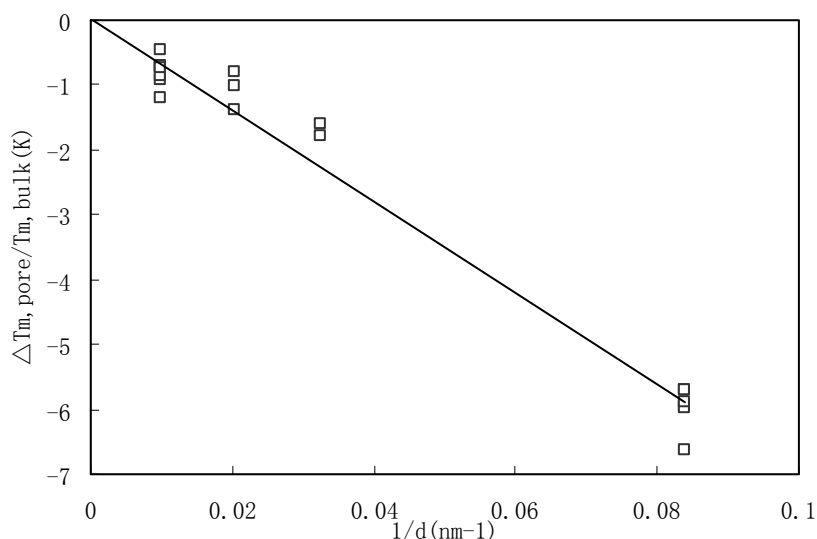


图3-17 多孔介质中 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 水合物平衡分解条件的
孔隙直径($1/d$)与 $\Delta T_{m,pore} / T_{m,bulk}$ 的关系

3.7 本章小结

在当前的工作中，我们利用逸度模型与活度模型预测了不同多孔介质中气体水合物的平衡分解条件，对于非水合物相，逸度模型采用Trebble-Bishnoi(TB)方程，而活度模型则使用Soave-Redlich-Kwong(SRK)方程，对于水合物相，两种方法都利用了van der Waals-Platteeuw模型结合Llamedo等^[35]关于毛细管力作用模型来模拟。上述两种方法预测的结果与不同的研究者报道的实验值及预测值进行了比较，其中逸度模型对甲烷与 CO_2 的预测结果优秀，均好于Llamedo等^[35]的预测结果，也好于活度模型的预测结果，对于乙烷与丙烷，逸度模型与活度模型预测的结果均与实验值有一定的偏差，根据分析，这是由于实验方法的不同而引起的实验值的不准确，而不是模型本身的问题。此外，我们还利用逸度模型对不同孔隙直径的多孔介质中各种气体水合物的四相点温度和压力进行了计算。结果表明，对于不同孔隙多孔介质中的水合物体系，四相点（水合物-液-冰-气）的温度和压力都随着孔隙直径的变小而降低。

第四章 气体水合物热力学和动力学实验系统及可靠性检验

4.1 实验目的

建立的实验装置可用来进行纯水合物以及多孔介质中气体水合物相平衡与动力学的研究,本实验部分主要进行了多孔介质中天然气水合物的相平衡数据的测试。研究孔隙对生成条件的影响,模拟海底真实情况下水合物的生成情况,为天然气水合物的开采提供基础的相平衡数据。

4.2 实验装置

天然气水合物的相平衡与动力学实验,需要精确的控制与测量系统的温度与压力,实验系统包括高压反应釜CR,储气罐SV,用于向反应釜中提供气体以及精确控制反应釜的压力。所有的容器都放置在高精度的恒温水浴中,本系统的温度控制有恒温水浴来完成,由温度传感器直接测量反应釜中的温度。而压力控制则由压力控制阀CV完成(PID根据CR中的压力控制调节压力控制阀)。通过测量储气罐SV的压力以及参考容器与反应釜的压差来精确的测定反应釜中的压力。为了加快水合物的生成速率,采用磁力搅拌器进行搅拌。该系统由石油大学(华东)石仪科技事业发展公司根据中国科学院广州能源所设计方案加工生产的,该装置的示意图见图4-1与4-2,实物图见图4-3。下面是对该装置的主要部分分别作一简单的介绍:

1: 供气、液及计量系统:

包括天然气罐、压缩机、增压泵、储气罐、高压减压器、平流泵、中间容器等。

该系统用于实验过程中提供所需要的定量的天然气、水的供给。由天然气罐或压缩机、增压泵系统提供一定压力的气源,经高压减压器减压后,提供试验所需要的天然气;储气罐的作用主要是用来剂量流入或流出反应釜的气量以及结合压力控制阀控制反应釜压力恒定;液体是由平流泵提供压力源,用以将液体注入

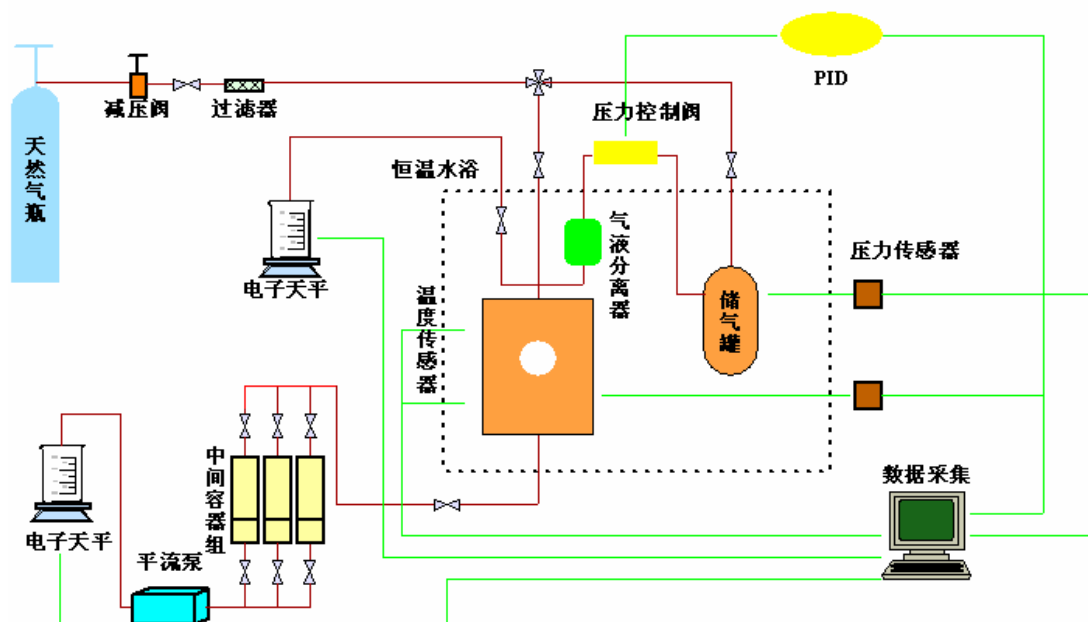


图 4-1 多孔介质中水合物相平衡实验系统图

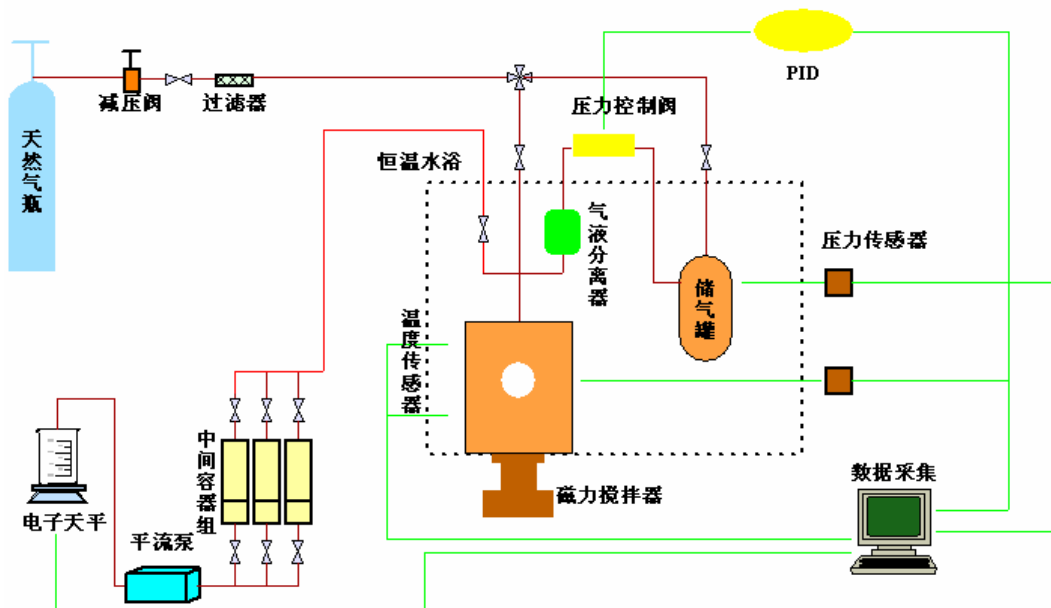


图 4-2 纯水体系水合物相平衡实验系统图

实验流程，对于有腐蚀性的化学药剂，则通过中间容器注入到反应釜中，以防止腐蚀平流泵。注意：在气体和液体应分别注入，并防止气体或液体倒灌，还应注意注水注气的先后顺序和管路，尽量避免因为管线存水而导致低温下的结冰。

2：磁耦合搅拌及控制装置：

该系统是通过富士变频器来控制三相电机的转速，带动搅拌器转动，可以实现转速的数字显示和控制，用以对反应釜进行搅拌，从而给天然气水合物生成提供一个动态的环境，加速反应的生成和分解。

3: 天然气水合物生成反应釜 CR:

反应釜的实物图如图 4-4 所示。反应釜 CR 为该系统天然气水合物实验的主要装置，在注入一定量的水和天然气并达到一定的压力后，经过水浴调节到合适的温度，即可生成水合物。实验的过程还可以选择是否进行搅拌，即检测动态过程下水合物生成的情况；还可以换釜盖后，做关于多孔介质的水合物试验。CR 装置外部相向开了两个玻璃观察口，可以在一定条件下直观的观测水合物的生成状况。底部有活塞装置，用于压紧 CR 中的多孔介质，同时也可用于改变反应釜的体积进行实验。反应釜的内部直径为 7cm，高 14cm，最大有效体积为 500ml，最大可承受压力为 20MPa。

4: 压力控制系统:

主要由压力控制阀 CV, PID 压力控制器以及储气罐 SV 构成。在实验过程中，为了保持反应釜压力一定，当反应釜的压力高于设定的压力时，通过压力控制阀向储气罐中放气；当反应釜的压力低于设定的压力时，则通过压力控制阀由储气罐向反应釜中注气。该系统主要用于在实验中给 CR 提供一个恒定的压力和稳定的气源，进行水合物的定压生成或定压分解实验。

5: 气液分离装置:

气液分离装置安装在反应釜与储气罐之间。该装置主要用于在水合物分解实验过程中，避免分解气体带出的水进入到储气罐中去，影响气体的计量。

6: 外围数据采集系统

本实验装置有一套计算机数据自动采集系统，数据采集的电器设计如图 4-5 所示，ADAM5510 是研华的数据采集、控制系统，通过相应的模块实现模拟量采集、数字量输出等功能。内含 32 位 cpu，用 c 语言编程实现采集、控制功能，



图 4-3 实验系统实物图



图 4-4 反应釜实物图

利用串口与上位机通讯。上位机的软件采用 VB6.0 编程，接收 ADAM5510 采集的数据，向它发送控制信号（CR 压力设定值），并将采集的数据存盘、图形显示；由 5510 实现 PID 控制，并通过 ADAM5090 与单片机进行串口通讯，控制步进电机驱动器，驱动步进电机从而带动 CV 的手柄转动，实现阀门的开关，控制 CR 的压力。图 4-6 为采集系统的图形界面。

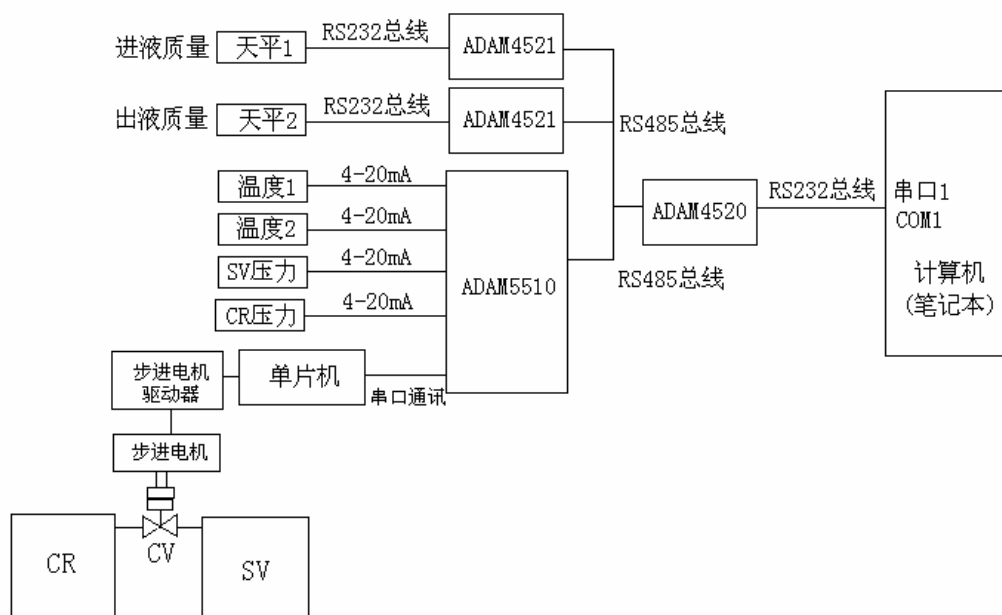


图 4-5 数据采集设计图

7: 恒温水浴系统

该系统是用来提供水合物相平衡及动力学实验所需的温度，并模拟实际的环境温度，所提供的温度范围是： -10°C — 70°C ，温度波动度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

4.3 实验台可靠性验证

为了验证实验系统的可靠性，确保实验数据的真实可靠，我们首先进行了纯水合物的相平衡条件的测定，实验的结果表明，所测得的相平衡数据与文献中的数据非常吻合，这也表明了本系统得出的实验数据是准确的。我们分别用了观察法与画图法两种方法来进行纯水合物的相平衡实验。

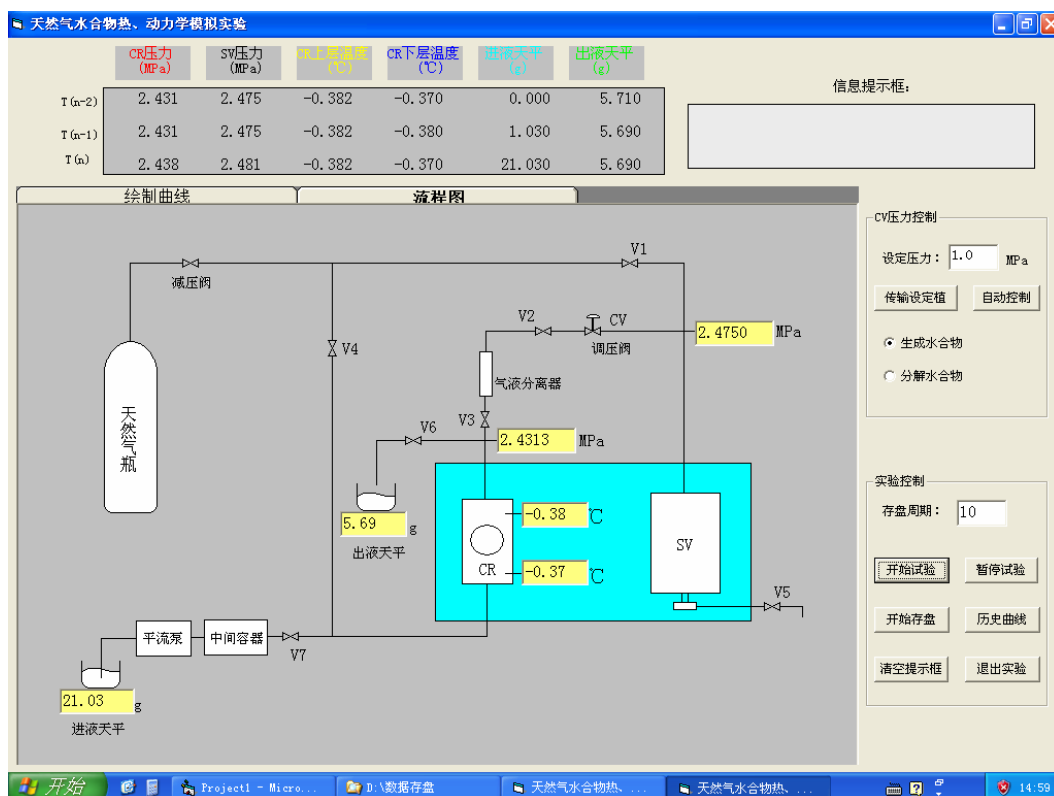


图 4-6 控制和测量程序主菜单

4.3.1 观察法

(1) 实验步骤

1. 将反应釜用蒸馏水清洗 3 遍，去处杂质；
2. 向反应釜中注入一定量的蒸馏水，达到观察窗一半的位置，以方便实验中进行观察；
3. 装上釜盖，检查是否泄漏。向反应釜中注入甲烷气体到 4MPa, 保持足够的时间，确定没有泄漏；
4. 放空反应釜中的气体，再向反应釜中注入甲烷到 2MPa, 再放空。重复一次。这样可以确保反应釜中的空气含量足够的小，可以忽略对甲烷水合物生成条件的影响；
5. 生成水合物。向反应釜中注入甲烷气体大约到 6MPa，设定温度 2 度，开始降温。同时打开进步电机，对反应釜中的气液进行搅拌，转速为 58r/min。当水合物大量生成之后进行水合物的分解，将温度升到 18 度，直到水合物完全分解。重复生成分解一次，以消除水合物生成的滞后效应；
6. 设定一定的温度生成水合物，然后通过降低压力的方式使反应釜中只有极

少量的水合物存在, 保持 5 个小时, 如果反应釜中仍有水合物存在, 使压力降低 0.05MPa, 保持 5 小时以上, 如果反应釜中的水合物完全溶解, 则反应釜中的压力、温度可看成该体系的相平衡数据。如果仍有水合物存在, 则再降低 0.05MPa。

(2) 实验结果

我们用观察法进行了 5 组实验, 如图 4-7 所示, 这是其中一组实验的压力随时间变化曲线。实验结果如表 4-1 所示。实验结果与其 Adisasmito 的实验数据^[1]的比较见图 4-8。可以看出, 实验结果与 Adisasmito 的实验数据^[1]的偏差很小, 实验值与 Adisasmito 的实验数据^[1]拟合得到的数据比较, 误差为 1.438%。实验结果表明, 本实验系统所获得的实验数据是可靠的。

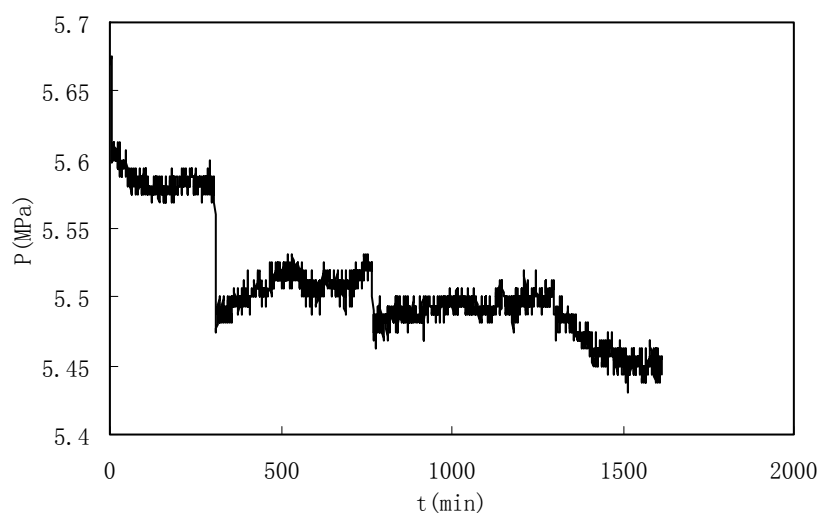


图 4-7 观察法实验压力变化图

表 4-1 观察法实验结果

温度 (K)	压力 (MPa)	Adisasmito 实验值 (MPa)	误差(%)	AADP (%)
274.45	3.095	3.05	-0.7	
275.45	3.364	3.34	-1.5	
279.2	4.701	4.8	2.1	1.8
280.4	5.276	5.43	2.9	

4.3.2 画图法

(1) 实验步骤

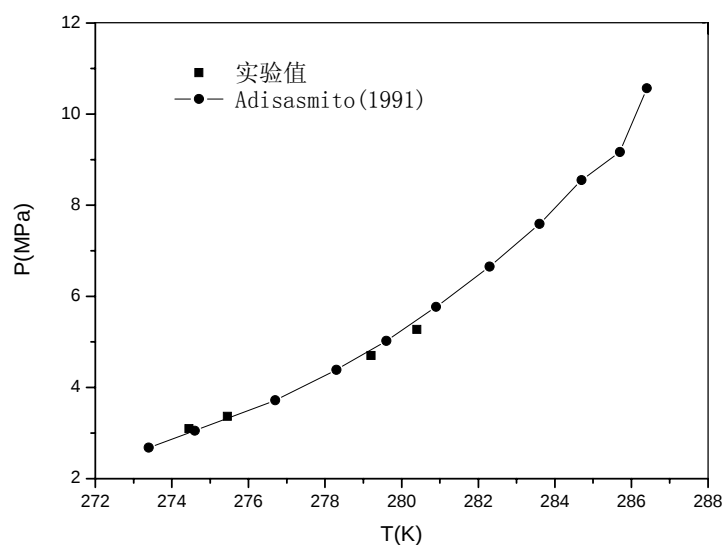


图 4-8 观察法实验结果

- 1.将反应釜用蒸馏水清洗 3 遍，去处杂质；
- 2.向反应釜中注入一定量的蒸馏水，达到观察窗一半的位置，以方便实验中进行观察；
- 3.装上釜盖，检查是否泄漏。向反应釜中注入甲烷气体到 4MPa,保持足够的时间，确定没有泄漏；
- 4.放空反应釜中的气体，再向反应釜中注入甲烷到 2MPa, 再放空。重复一次。这样可以确保反应釜中的空气含量足够的小，可以忽略对甲烷水合物生成条件的影响；
- 5.向反应釜中注入甲烷气体到 6MPa 左右，设定温度为 2 度，开始降温进行实验，同时进行搅拌，搅拌速度为 58r/min。直到水合物完全生成，反应釜中的压力不再变化；
- 6.开始进行升温分解。按升温的速度得不同可分为逐步升温法和连续升温法。逐步升温法升温的速度为 0.5 度/5 小时，连续升温法的升温速度为 0.1 度/小时。升高温度直到水合物完全分解；
- 7.将温度升高到初始温度；
- 8.采用画图法找出水合物初始生成条件。

(2) 实验结果

实验一：采用逐步升温法，升温的速度为 0.5 度/5 小时。

实验二：连续升温法，升温速度为 0.1 度/小时，但在升温的初期为了实验方便采用了 0.5 度/5 小时的升温方法。

实验三：变速度升温法，在离平衡点较远的时候采用每次升温 0.5 度，在接近平衡点的时候采用每次升温 0.1 度，时间则由反应釜中达到平衡的时间来决定，等到反应釜中的压力保持不变进行再一次升温。

在本实验中，初始压力，设定的生成温度以及升温的速度均可以进行调整。在实验中我们发现，升温速度为 0.5 度/5 小时或 0.1 度/小时都不能得到准确的水合物初始生成条件。在实验一中，采用了逐步升温法，由于每次升温 0.5 度，升温的幅度比较大，由于反应釜中温度比压力更容易达到平衡，所以在接近生成温度的点会由于升温幅度过大跳过平衡点。本实验压力变化曲线如图 4-9 所示，压力-温度曲线如图 4-10 所示。在实验二中，采用连续升温法，每小时后升温 0.1 度，水合物没有足够的时间达到平衡，这样也不能得到准确的平衡生成条件。连续升温法的实验压力变化曲线如图 4-11 所示，压力-温度变化曲线如图 4-12 所示。所以在实验中我们又采用了变速度升温的方法，在实验三中，在离平衡点较远的时候采用每次升温 0.5 度，时间则由反应釜中达到平衡的时间来决定，等到反应釜中的压力保持不变进行再一次升温。在接近平衡点的时候采用每次升温 0.1 度，也同样等到压力达到平衡之后再进行升温。如图 4-13 所示为实验的压力的变化曲线，图 4-14 为压力-温度变化曲线，从图中可以看出每次升高温度，压力均达到平衡状态，这样我们得到平衡生成条件与 Adisasmito 的实验数据^[1]相变相差很小。三组实验的结果 Adisasmito 的实验数据^[1]拟合得到的数据的偏差如表 4-2 所示，可以看出实验三的误差最小，其他两组实验结果偏大。

表 4-2 画图法实验结果

实验编号	温度 (K)	压力 (MPa)	Adisasmito 实验值 (MPa)	误差 (%)	AADP (%)
1	281.17	5.607	5.93	5.45	
2	279.64	4.719	5.03	6.18	4.56
3	279.29	4.701	4.8	2.06	

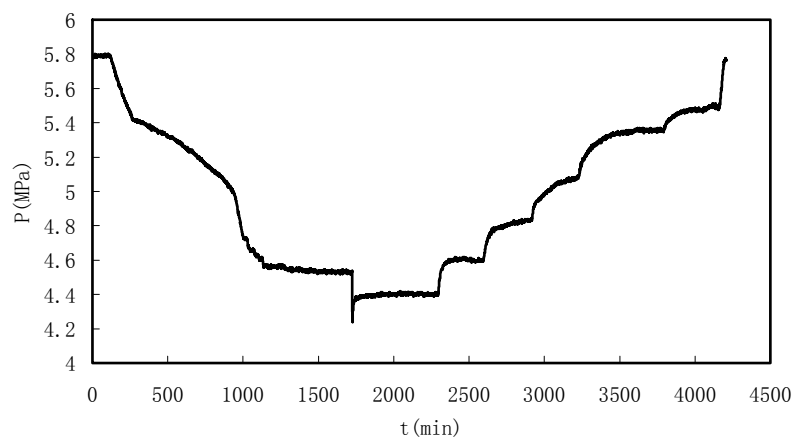


图 4-9 实验一压力变化图

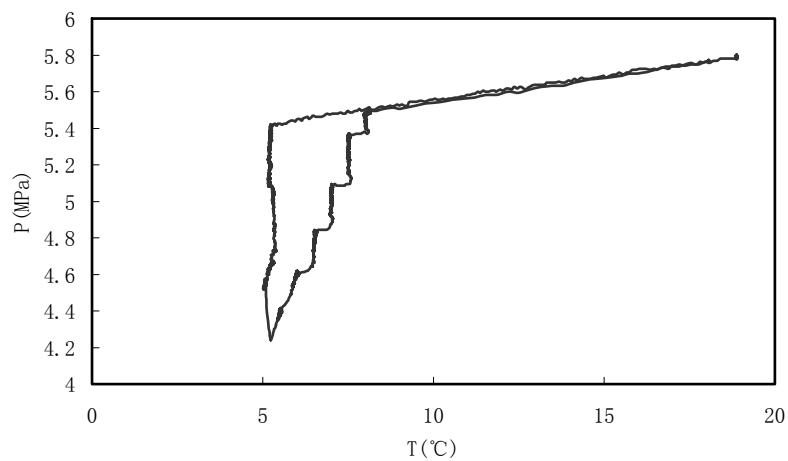


图 4-10 实验一压力-温度变化图

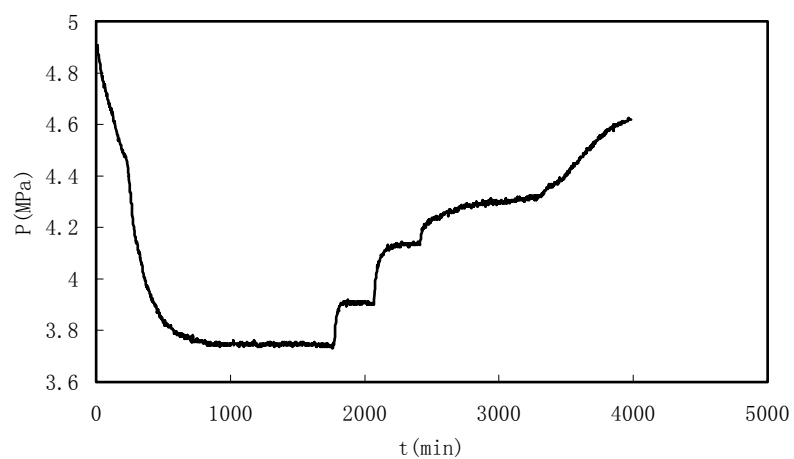


图 4-11 实验二压力变化图

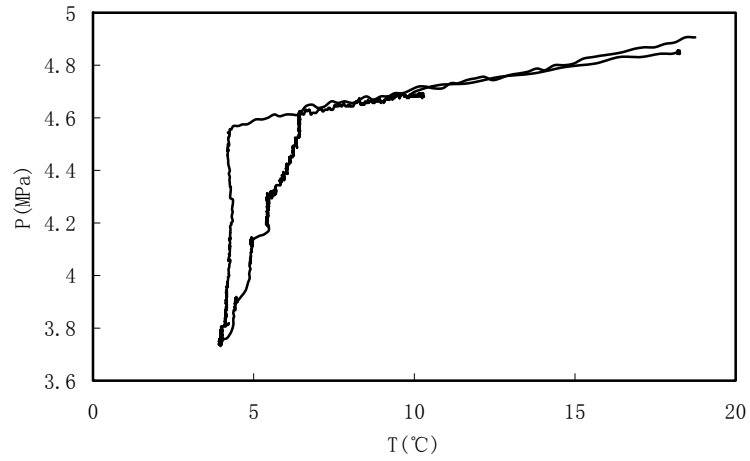


图 4-12 实验二压力-温度变化图

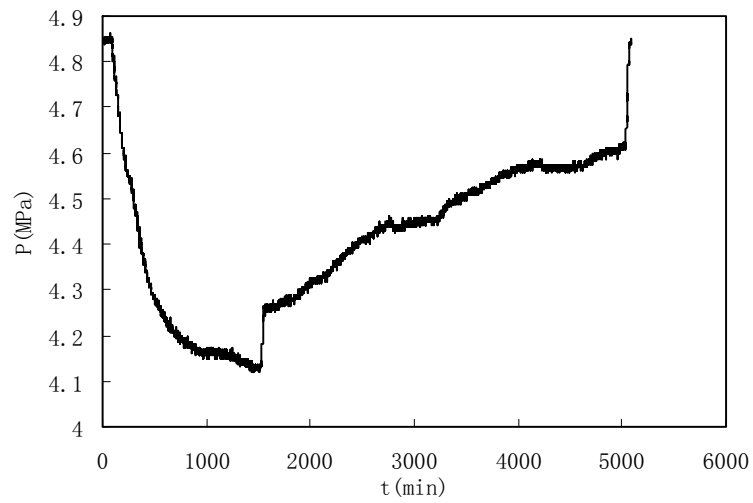


图 4-13 实验三压力变化图

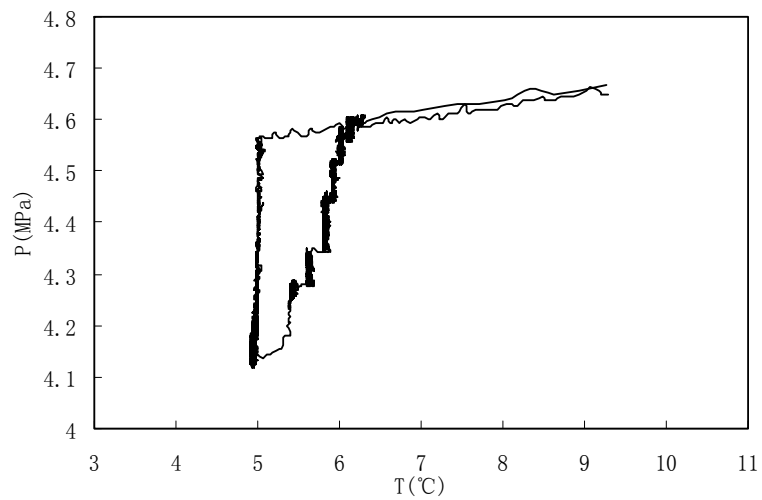


图 4-14 实验三压力-温度变化图

第五章 多孔介质中甲烷水合物相平衡实验

5.1 多孔介质中水合物相平衡实验方法

多孔介质中水合物相平衡实验，现有的报道中有多种不同的实验方法，我们采用了与 Qstergaard 等^[26]相同的实验方法，将水合物在一定的温度下生成之后，采用逐步升温法升温分解，Qstergaard 等^[26]采用 0.5K/24h 的升温速度，这里我们进行了一些改变，改为在每次升温后等到压力稳定不变约 1~2 个小时再进行下一次升温。这是由于实验系统的不同，反应釜的压力达到稳定所需的时间也不同，所以我们采用压力稳定后再进行升温的方法，每次时间大概 5~10 小时，这样既可以使每一次升温反应釜都能达到平衡稳定状态，又可以尽量节省实验的时间。

5.2 实验准备

在多孔介质中水合物相平衡实验前应进行以下准备工作：

1. 检查实验设备，包括各种温度压力仪器的校正，反应釜、管线、阀门的检漏等；
2. 制备蒸馏水；
3. 本实验所用的多孔介质为青岛美高集团生产的无定形硅胶颗粒，其特性参数如表 5-1 所示，图 5-1 给出了多孔介质的孔径分布曲线。在实验开始前，筛选出足够粒径分布在 0.3-0.4mm 的硅胶颗粒，用蒸馏水清洗 3 遍。随后用烘箱烘干 6 小时，到多孔介质的质量不再发生变化为止。用烧杯装一定质量的多孔介质，再倒进与多孔介质中孔隙体积相同的蒸馏水，搅拌均匀后封闭静止 5 天，以保证蒸馏水均被多孔介质吸收；
3. 检查气瓶压力，保证能提供足够实验用的压力。

5.3 实验步骤

1. 填装多孔介质：用蒸馏水将反应釜清洗 3 遍，将水擦干。将准备好的多孔介质装满反应釜，所用的含水多孔介质为 200g。关闭阀门；
2. 排空：向反应釜中注入甲烷气体到 1MPa，放空。重复一次，这样可以保证反应釜中的空气含量非常微小，对相平衡的结果不产生影响；
3. 注气：关闭出口阀门，通过气瓶向反应釜中注入甲烷气体到实验所需的压力，关闭所有阀门；
4. 检漏：将反应釜在常温下放置足够长的时间，到气体吸附到多孔介质中去，直到压力稳定下来；然后再放置足够长的时间，一般 12 小时左右，如果系统的温度、压力不再发生明显的变化，则说明系统没有漏气，可以进行实验。若发现漏气，则排除问题后从步骤 2 重新开始。
5. 降温生成水合物：将恒温水浴的温度设定为实验所需的温度，一般为 0-2.0℃；经过足够长的反应时间（3-5 天左右），当反应釜中的压力不再发生变化时，水合物生成完毕；
6. 升温分解水合物：调节恒温水浴的温度，使用逐步升温法升高反应釜的温度，根据前面在纯水合物中所做的实验，我们每次升高温度 0.5℃，并且在每次压力达到稳定，反应釜中的水合物达到平衡之后再进行下一次升温。到反应釜中的压力不再发生明显的变化，压力的升高仅仅是由于温度的升高气体膨胀所引起时，说明水合物已经完全分解，将水浴的温度直接升高到 20℃；
7. 等到反应釜中的温度、压力均稳定下来，关闭恒温水浴，结束实验。

表 5-1 多孔介质性质

粒径	孔容	平均孔径	比表面积
0.3-0.45mm	1.07ml ³ /g	12.95nm	384.6m ² /g

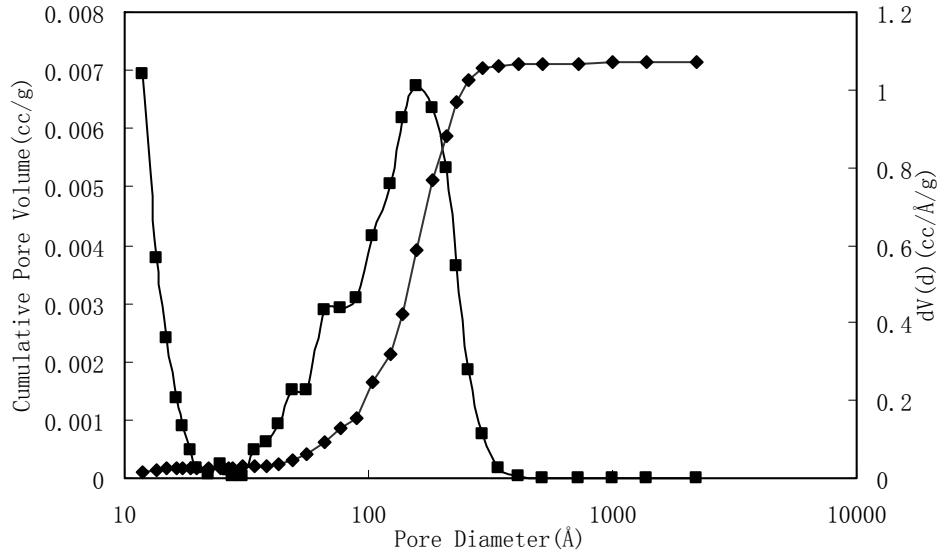


图 5-1 多孔介质孔径分布图

5.4 实验结果

实验一：

为了比较多孔介质粒径以及升温速度对实验结果的影响，我们首先进行了一组比较实验，选取的多孔介质粒径为 0.5-1.5mm，升温速度为 0.1k/h。在准备多孔介质时，加以定量的蒸馏水搅拌均匀后静置了 1 天时间。其他实验步骤与上面描述的相同。实验的压力随时间变化曲线如图 5-2 所示，压力-温度曲线如图 5-3 所示。

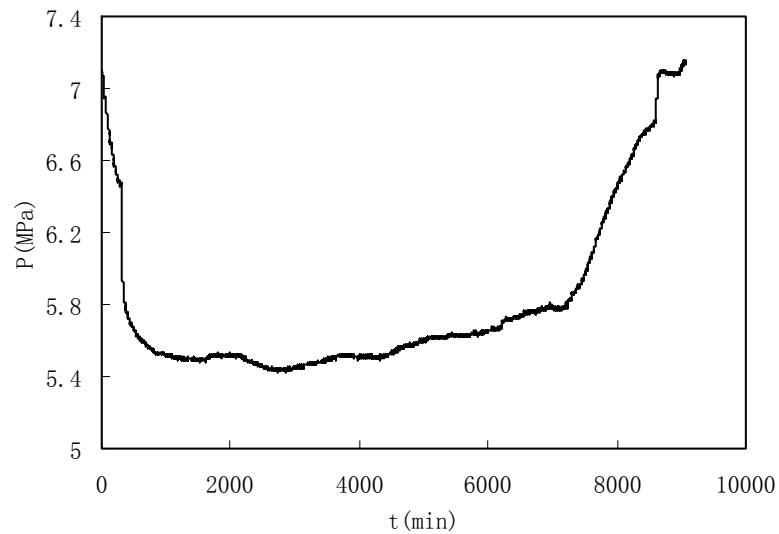


图 5-2 实验一压力变化曲线

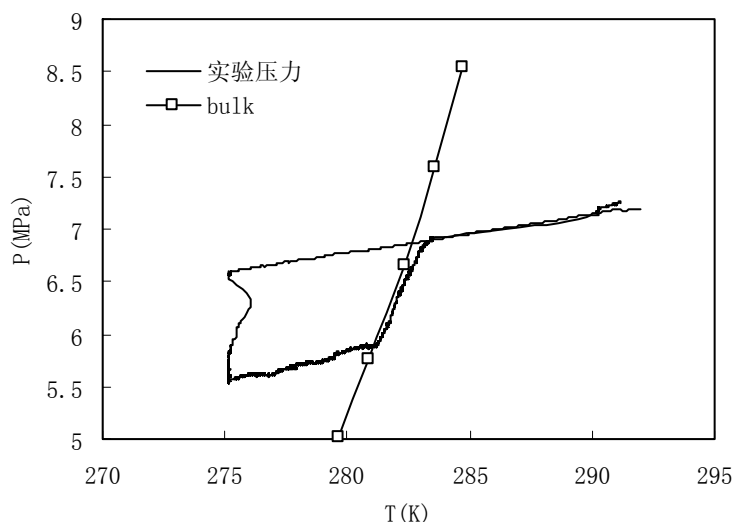


图 5-3 实验一压力-温度曲线

从压力-温度变化图上可以看出,在水合物完全生成之后,开始升温分解水合物。在升温的前段部分,系统的压力上升的比较缓慢,曲线的斜率接近于气体压力随温度变化的斜率,可以看出基本没有水合物分解。直到压力上升达到纯水合物的分解压力,系统的压力才开始加速上升,并且压力上升的趋势接近于纯水合物的分解曲线,但是略小于纯水合物的分解压力。

从实验中我们得出以下几点结论:(1)在此实验中没有水合物在多孔介质中生成,水合物的分解过程没有呈现在多孔介质中分解的现象。(2)水合物在生成过程中表现出气过量,水不足的现象,说明大量的水被多孔介质吸收,但是由于水合物只在多孔介质外生成,所以产生了水不足的现象。(3)由于多孔介质粒径较大,并且与水混合后静置时间较短,导致了水没有完全吸收到多孔介质中去。所以在生成时,水合物在多孔介质表面大量生成,并阻止了气体进入到多孔介质中生成水合物。(4)在升温分解的过程中,由于采用连续升温法,升温速度为 0.1K/h ,系统的压力没有足够的时间达到平衡,以致于系统的压力低于纯水合物分解的压力。

所以在下面的实验中,我们采用了以下的措施以保证实验结果的正确:(1)采用更小的颗粒直径,为 $0.3\text{-}0.45\text{mm}$ 之间。(2)在与一定量的蒸馏水混合之后,静止 5-7 天,以保证水均吸收到多孔介质中去。(3)在升温分解过程中采用了逐步升温法,每次升温 0.5K ,并在系统的压力达到平衡稳定后再进行下一次升温。

实验二：

本次实验中，我们采用了粒径为 0.3-0.45mm 之间的多孔介质。实验的初始温度为 14.56℃，初始压力为 6.69MPa，设定反应温度为 1.0℃。实验的压力变化如图 5-4 所示，压力-温度变化图如图 5-5 所示，分解过程的压力变化图及处理结果如图 5-6。

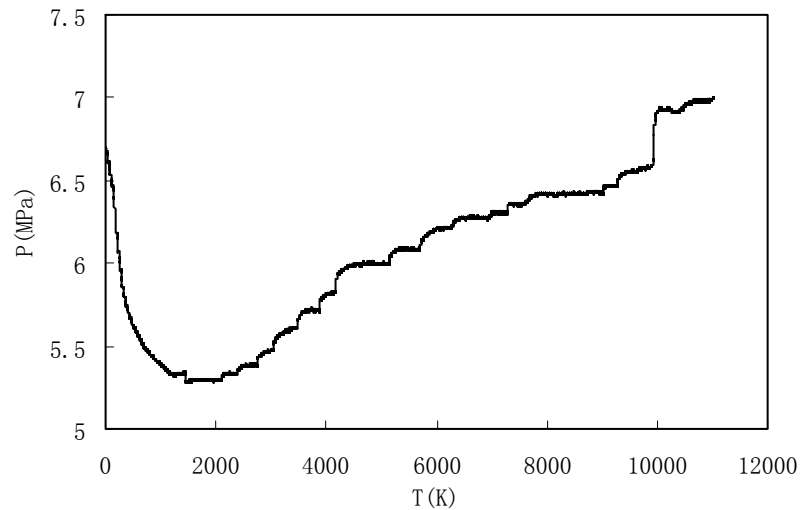


图 5-4 实验二 压力变化图

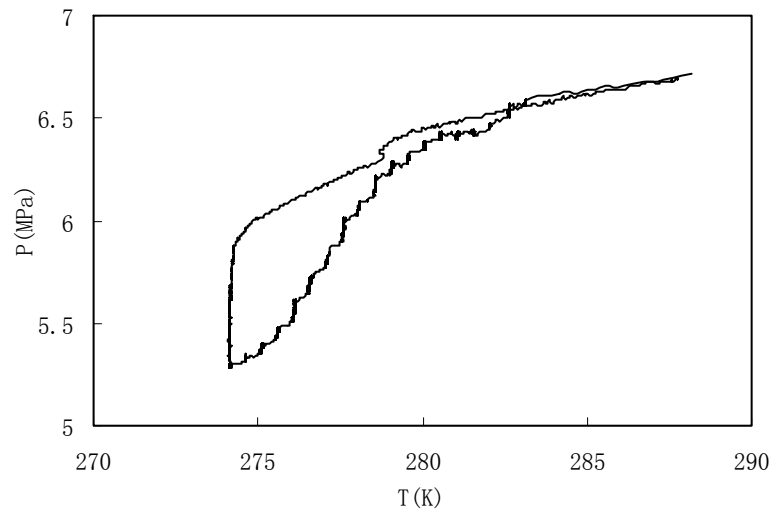


图 5-5 实验二压力-温度变化图

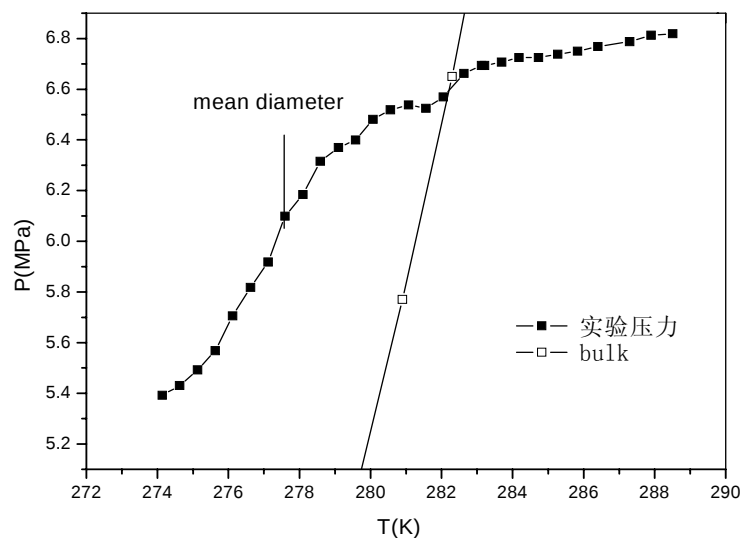


图 5-6 实验二分解过程压力变化图

实验三：

本次实验中，同样采用了粒径为 0.3-0.45mm 之间的多孔介质。实验的初始温度为 15.65℃，初始压力为 6.95MPa，设定反应温度为 1.5℃。实验的压力变化如图 5-7 所示，压力-温度变化图如图 5-8 所示，分解过程的压力变化图及处理结果如图 5-9。

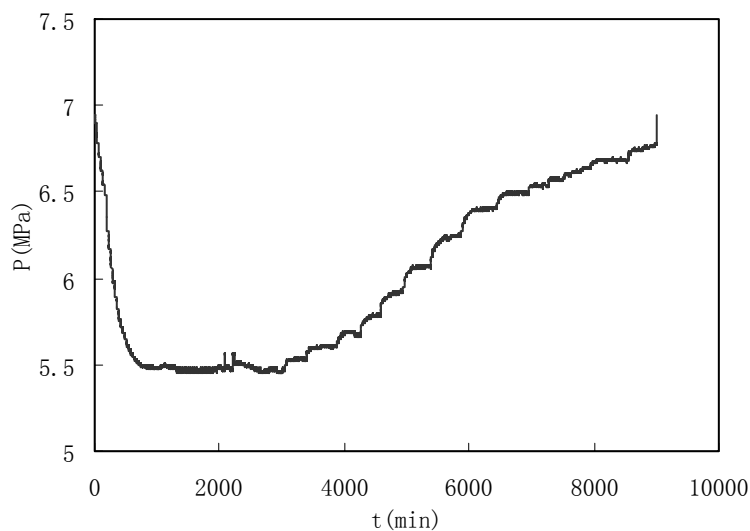


图 5-7 实验三压力变化图

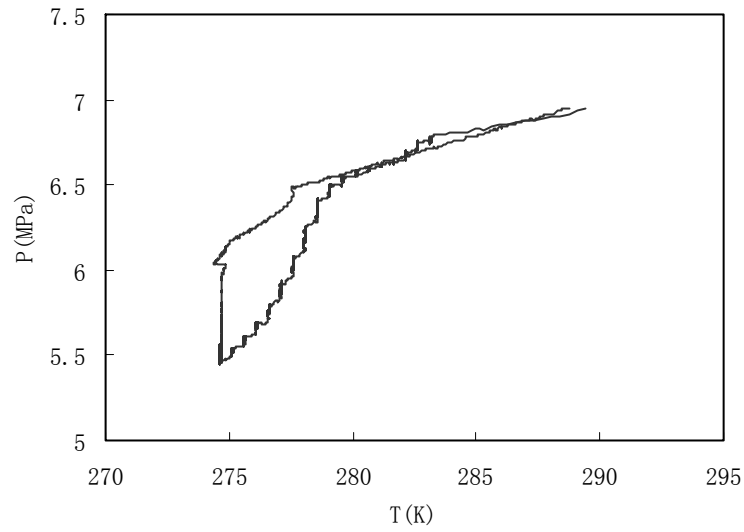


图 5-8 实验三压力-温度图

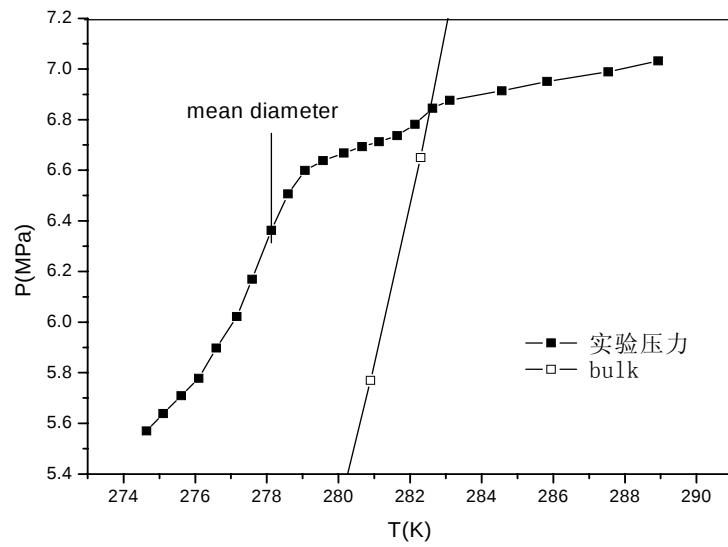


图 5-9 实验三分解过程压力变化图

实验四：

本次实验中，采用了粒径为 0.3-0.45mm 之间的多孔介质。实验的初始温度为 14.97℃，初始压力为 7.97MPa，设定反应温度为 1.5℃。实验的压力变化如图 5-10 所示，压力-温度变化图如图 5-11 所示，分解过程的压力变化图及处理结果如图 5-12.

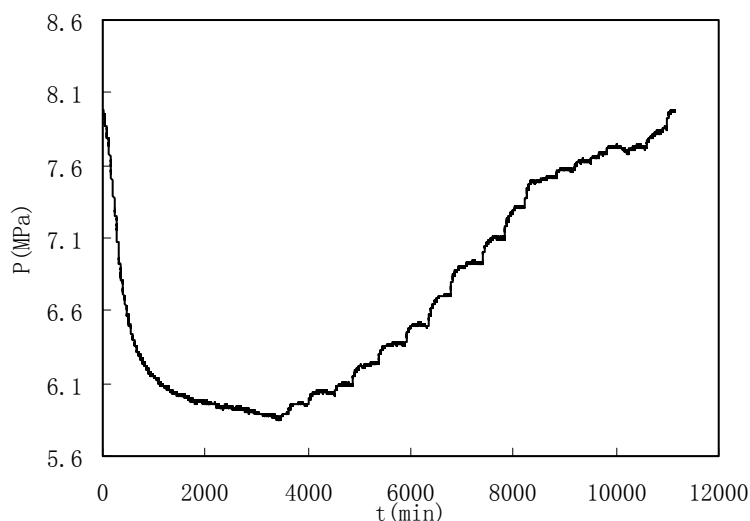


图 5-10 实验四压力变化图

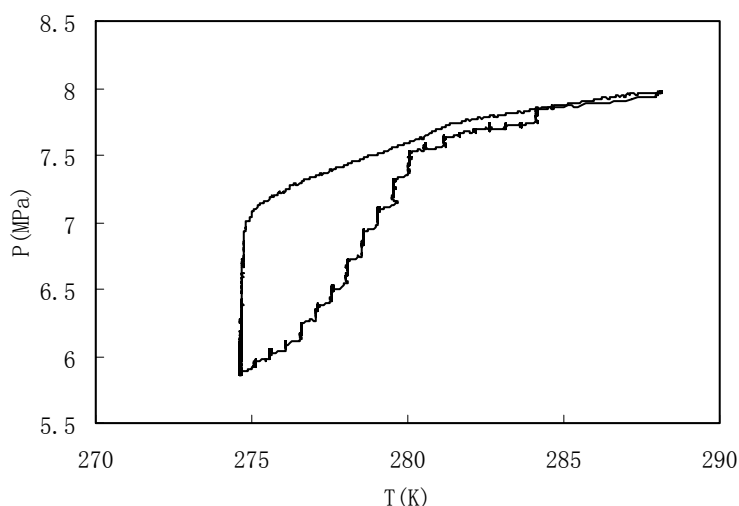


图 5-11 实验四压力-温度变化图

实验分析结果如图 5-6 所示,取每次升温后压力达到稳定后的温度、压力值,作图得到多孔介质中水合物分解平衡压力-温度曲线。根据 Qstergaard 等^[37]的实验方法,水合物相平衡压力可通过 P - T 曲线中 dP/dT 的变化来确定,在 dP/dT 值第一个拐点处对应的温度、压力即为此温度下平均孔径的相平衡压力。由图 5-6 确定的水合物分解平衡条件为温度 277.59K, 压力为 6.10MPa。而我们利用逸度模型的预测结果为 277.59, 5.71MPa, 误差为-6.36%。实验二到实验四的实验结果见表 5-2, 图 5-13 中给出了实验值与预测值比较的情况。从结果可以看出,实验值与预测值吻合的较好。

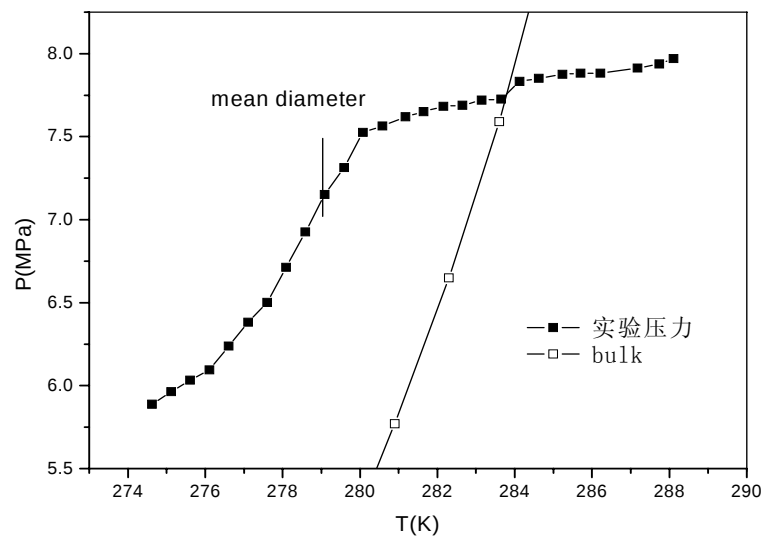


图 5-12 实验四分解过程压力变化图

表 5-2 多孔介质中甲烷水合物相平衡实验结果

	温度(K)	压力(MPa)	预测压力 (MPa)	误差(%)	$ADD(P)(\%)$
实验二	277.59	6.10	5.71	-6.39	
实验三	278.13	6.36	6.05	-4.87	5.99
实验四	279.09	7.15	6.67	-6.71	

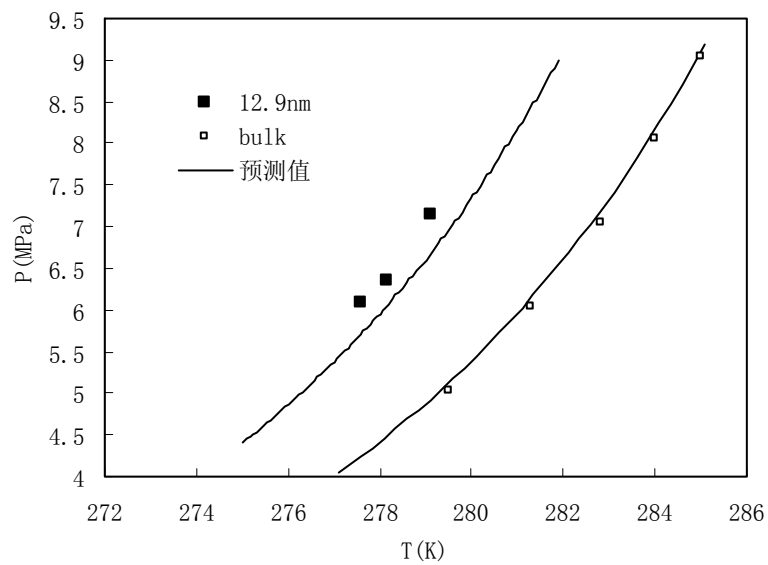


图 5-13 多孔介质中甲烷水合物相平衡实验结果

第六章 结论与建议

本文对多孔介质中天然气水合物相平衡进行了研究,建立了多孔介质中水合物相平衡的逸度模型,并利用甲烷气体,测定了在多孔介质中的水合物相平衡条件。

在对多孔介质中水合物相平衡的模拟中,我们利用逸度模型预测了不同多孔介质中气体水合物的平衡分解条件,作为比较,我们同时利用活度模型进行了预测。对于非水合物相,逸度模型采用Trebble-Bishnoi(TB)方程,而活度模型则使用Soave-Redlich-Kwong(SRK)方程,对于水合物相,两种方法都利用了van der Waals-Platteeuw模型结合Llamedo等^[24]关于毛细管力作用模型来模拟。我们将两种模型预测的结果与不同的研究者报道的实验值进行了比较,其中逸度模型对甲烷与CO₂的预测结果优秀,均好于Llamedo等^[35]的预测结果,也好于活度模型的预测结果,对于乙烷与丙烷,逸度模型与活度模型预测的结果均与实验值有一定的偏差。对于混合气体,在对甲烷/CO₂/水混合体系的水合物的预测中,预测结果与Anderson等^[40]的实验数据偏差很小,逸度模型预测的结果要优于活度模型的预测结果。在与Seo等^[35]的实验数据的比较中,其中对于组分为CH₄(60%)/CO₂(40%)的混合气体体系,逸度模型与活度模型的预测结果非常接近,预测得结果稍微偏大但依然是合理的。对于孔隙直径为14.6nm,混合气体中甲烷的浓度从20%到80%的实验数据的比较中逸度模型的预测结果要好于活度模型,两种模型的预测结果都是比较满意的。对于丙烷/甲烷/乙烷混合气体,我们预测的结果与Uchida等^[44]人测定的实验值进行了比较,从结果看,两种模型的预测结果令人满意,逸度模型的预测结果要好于活度模型。我们还利用逸度模型预测了甲醇溶液的多孔介质中甲烷水合物的平衡分解条件,预测结果与实验数据也吻合得很好。

为了分析对于不同研究者报道的实验数据,预测结果的差异,我们利用了Gibbs-Thomson方程来比较不同研究者的实验数据,可以看出Anderson等^[51]的实验数据更为精确而可靠,从而也证明了我们的计算模型的计算结果是可靠而优秀的。根据分析,对于一些体系预测的结果偏差较大是由于不同研究者采用了不同的实验方法,产生的实验结果不够准确引起的。

在实验部分,我们图形法测定了平均孔径为12nm的多孔介质中甲烷水合物

的平衡分解条件，采用了逐步升温法，等到每次升温后压力达到平衡后才进行下一次升温。实验的结果与预测值吻合得很好。

由于时间仓促，建议在下面的实验中，利用不同孔径的多孔介质进行实验，测定不同的气体水合物在多孔介质中的平衡分解条件，结合模型计算，建立更完善的多孔介质中水合物相平衡理论。

参考文献

1. Sloan, E.D., Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998.
2. Udachin, K.A. and J.A. Ripmeester, A complex clathrate hydrate structure showing bimodal guest hydration. *Nature*, 1999. 397(6718), 420-423.
3. Goel, N., M. Wiggins, and S. Shah, Analytical modeling of gas recovery from in situ hydrates dissociation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2001. 29(2), 115-127.
4. Adisasmito, S., Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 1991, 36: 68~71.
5. 史斗, 孙成权, 朱岳年, 国外天然气水合物研究进展, 兰州, 兰州大学出版社 1992
6. Sloan, E.D., Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998, P447
7. 裘俊红, 郭天民. 甲烷水合物在含抑制剂体系中的生成动力学. *石油学报*, 1998, 14 (1) , 1-5.
8. 刘昌岭, 业渝光, 张剑, 刁少波, 天然气水合物相平衡研究的实验技术与方法, *中国海洋大学学报* 2004, 34 (1), 153-158
9. 梅东海, 廖健, 王璐琨. 水合物平衡生成条件的测定及预测. *高校化学工程学报*, 1997, 11 (3); 113-116.
10. 孙志高, 樊拴狮. 天然气水合物研究进展. *天然气工业*, 2001, 1, 18-21.
11. 孙志高, 石磊, 樊拴狮, 等. 天然气水合物相平衡测定方法研究. *石油与天然气化工*, 2001, 30 (4) , 164-166.
12. Wright, J.F., Nixon, F.M., Dallimore, S.R., et al. A method for direct measurement of gas hydrate amounts based on the bulk dielectric properties of laboratory test media. Yokohama: Proceedings of the fourth international conference on gas hydrates, 2002, 19-23
13. Max, M.D., A. Lowrie, Oceanic methane hydrates: a "frontier" gas resource. *J. Petro. Geo.*, 1996. 19(1), 41-56.
14. Haq, B.U., Methane in the deep blue sea. *Science*, 1999. 285, 543-544.
15. Collett, T.S., Energy resource potential of natural gas hydrates. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 2002. 86(11), 1971-1992.

16. Kerr, R.A., Gas hydrate resource: smaller but sooner. *Science*, 2004. 303(5660), 946-947.
17. Platteeuw, J. C., Vander Waals, J. H., Clathrate Solutions. *Adv. Chem. Phys.* 1959, 2, 1-57.
18. Mckoy, V., Sinanoglu, O., Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates, *Nature*, 1963, 202, 1107-1114.
19. Saito, S., Kobayashi, R., Hydrates at High Pressure: Part III. Methane-Water, Argon-Water, and Nitrogen-Water Systems, *AIChE J.*, 1965, 11, 96-99.
20. Nagata I., Kobayashi, R., Calculation of Dissociation Pressures of Gas Hydrates Using Kihara Model, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1966a, 5, 334-348.
21. Marshall, D. R., Saito S., Kobayashi R., Hydrates at High Pressures: Part I, Methane-Water, Argon-Water, and Nitrogen-Water Systems, *AIChE J.*, 1964, 2(10), 202
22. Parrish, W. R., Prausnitz, J. M., Dissociation Pressures Formed by Gas Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1972, 1 (11), 26-35.
23. Holder, G. D., Hand, J. H., Multi-Phase Equilibria in Hydrates from Methane, Ethane, Propane and Water Mixture, *AIChE J.*, 1982, 3(28), 440-447.
24. John, V. T., Papadopoulos, K. D., Holder, G. D., A Generalized Model for Predicting Equilibrium Conditions for Gas Hydrates, *AIChE J.*, 1985, 2(31), 252-259.
25. Lundgaard, L., Mollerup, J. M., The Influence of Gas Phase Fugacity and Solubility on Correlation of Gas Hydrate Formation Pressure, *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 70, 199-213.
26. Avlonitis, D., The Determination of Kihara Potential Parameters from Gas Hydrate Data, *Chem. Eng. Sci.*, 1994, 8(49), 1161-1173.
27. Du Y. H., Guo T. M., Prediction of Hydrate Formation for Systems Containing Methanol, *Chem. Eng. Sci.*, 1990, 45, 4893-900.
28. Chen G. J., Guo T. M., Thermodynamic Modeling of Hydrate Formation Based on New Concepts, *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 122(1-2), 43-65.
29. Chen G. J., Guo T. M., An Unconventional Hydrate Model Based on New Formation Mechanism, 2nd International Conference on Gas Hydrates, Toulouse, June 2-6, 1996.
30. Holder, G. D., Gorbin, G., Papadopoulos, K. D., Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Gas Mixtures Containing Methane, Argon, Krypton, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1980, 19(3), 282-286.

31. Munck, J., Jorgensen, S. S., Rasmussen, P., Computations of the Formation of Gas Hydrates. Chem. Eng. Sci. 1988, 43(10), 2661-2672.
32. Barkon, E. S., Sheinin, D. A., A General Technique for the Calculation of Formation Conditions of Natural Gas Hydrates. Fluid Phase Equilibria, 1993, 86, 111-136.
33. Clarke, M.A., Mehran Pooladi-Darvish., Bishnoi, P.R., A method to predict equilibrium conditions of gas hydrate formation in porous media. Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 2485-2490.
34. Wilder, J.W., Seshadri, K., and Smith, D.H., Modeling hydrate formation in media with broad pore-size distributions. Langmuir, 2001, 17, 6729.
35. Llamedo, M., Anderson, R., Tohidi, B., Thermodynamic prediction of clathrate hydrate dissociation conditions in mesoporous media. American Mineralogis, 2004, 89, 1264-1270.
36. Turner, D., Cherry, R.S., Sloan, D. Sensitivity of methane hydrate phase equilibria to sediment pore size. Fluid phase equilibria, 2004, 226, 123-128.
37. Qstergaard, K.K., Anderson, R., Llamedo, M., Tohidi, Bahman., Hydrate phase equilibria in porous media: effect of pore size and salinity. Terra Nova, 2002, 14, 307-312.
38. Wu Zhang, Wilder, J.W., and Smith, D.H., Equilibrium pressures and temperatures for equilibria involving hydrate, ice, and free gas in porous media. The 4th International Conference on Gas Hydrates. 2002.
39. Smith, D.H., Kal Seshadri, Tsutoma Uchida, Wilder, J.W., Thermodynamics of methane, propane, and carbon dioxide hydrates in porous glass. AIChE, 2004, 50(7), 1589-1598.
40. Smith, D.H., Wilder, J.W., and Seshadri, K., Methane hydrate equilibria in silica gels with broad pore-size distributions. AIChE, 2002, 48 (2), 393-400.
41. Seshadri, K., Wilder, J.W., and Smith, D.H., Measurements of equilibrium pressures and temperatures for propane hydrate in silica with different pore-size distributions. Journal of physical chemistry B. 2001, 105, 2627-2631.
42. Wu Zhang, Wilder, J.W., and Smith, D.H., Methane hydrate-ice equilibria in porous media. The fourth international conference on hydrate. 2002.
43. Uchida, T., Ebinuma, T., Ishizaki, T., Dissociation condition measurements of methane hydrate in confined small pores of porous glass. Journal of Physical Chemtry B. 1999, 103,

- 3659-3662
44. Uchida, T., Ebinuma, T., Takeya, S., Nagao, J., and Narita, H., Effect of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide, and propane hydrates in porous media. *Journal of physical chemistry B*. 2002, 106, 820-826
 45. Yongwon Seo Huen Lee and Tsutomu Uchida Methane and carbon dioxide hydrate phase behavior in small porous silica gels: three-phase equilibrium determination and thermodynamic modeling. *Langmuir* 2002, 18, 9164-9170
 46. Seo, Y., and Lee, H., Hydrate phase equilibria of the ternary $\text{CH}_4 + \text{NaCl} + \text{Water}$, $\text{CO}_2 + \text{NaCl} + \text{Water}$ and $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{Water}$ Mixtures in silica gel pores. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 889-894.
 47. Trebble, M.A., Bishnoi, P.R., Extension of the Trebble-Bishnoi Equation of State to Fluid Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 40, 1-21.
 48. Englezos, P. Multiphase Equilibria in Systems Containing Hydrocarbons and Aqueous Electrolyte Solutions or Methanol; Ph.D. dossier, Dept. of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, 1988.
 49. Clennell, M.B., 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. *Journal of Geophysical Research B*, 104, 22985–23003.
 50. Wu Zhang, and Smith, D.H., Constructing thermodynamic equations for ice-hydrate equilibria in porous media. *Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates (ICGH4)*, Yokohama, Japan, May 19-23, 2002, 412-417.
 51. Anderson, R., Llamedo, M., Tohidi, B., Burgass, R.W., Characteristics of clathrate hydrate equilibria in mesopores and interpretation of experimental data. *J. Phys. Chem. B*. 2003, 107, 3500-3506.
 52. Wu Zhang, Wilder, J. W., Smith, D. H. Interpretation of ethane hydrate equilibrium data for porous media involving hydrate-ice equilibria. *AIChE*. 2002, 48, 2324.
 53. Handa, Y.P., D. Stupin, Thermodynamic Properties and Dissociation Characteristics of Methane and Propane Hydrates in 70-Angstrom-Radius Silica-Gel Pores. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(21), 8599-8603.

54. 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. B. 1999, 103, 3659.

主要符号表

$\mu_{\text{W}}^{\text{H}}$	——	水在富水相中的化学位
$\mu_{\text{W}}^{\text{L}}$	——	水在水合物相中的化学位
$\mu_{\text{W}}^{\text{MT}}$	——	空水合物晶格的化学位
C_{ij}	——	客体分子 j 在 i 型空穴中的 Langmuir 常数
f_j	——	客体分子 j 在平衡各相中的逸度
$W(r)$	——	水合物晶格空穴中客体分子与构成空穴的水分子间的势能之和
r	——	为客体分子偏离球形空穴中心的距离
A_{ij}	——	与客体种类相关的实验拟合参数
B_{ij}	——	与客体种类相关的实验拟合参数
b	——	热容的温度系数
Δh_{W}^0	——	273.15K 时空水合物晶格与纯水间的摩尔焓差
ΔC_{PW}^0	——	273.15K 时空水合物晶格与纯水间的热容差
$\Delta \mu_{\text{W}}^0$	——	273.15K 和零压条件下,空的水合物晶格与冰之间水的化学位差
ΔV_{W}	——	空的水合物晶格与液态纯水之间水的摩尔体积差
a_{W}	——	水的活度
σ	——	界面张力
θ	——	纯水与水合物相之间的润湿角
V_{L}	——	水的摩尔体积
f_{W}	——	水的逸度
f_{W}^0	——	纯水在标准状况下的逸度
p_{g}	——	气相压力

p_l	——	为液相压力
P_c	——	毛细管力引起的压力差
F	——	形状系数
x_i	——	组分的摩尔分数
Ka	——	气体相互作用参数
Kb	——	气体相互作用参数
Kc	——	气体相互作用参数
Kd	——	气体相互作用参数
T^0	——	273.15K
γ_w	——	活度系数
x_w	——	水在溶液中的摩尔分数
x_g	——	为气体的摩尔分数
h_w	——	Henry 常数
T_{Q1}	——	水合物的四相点温度
$AAD(P)$	——	压力平均相对偏差
P	——	压力
T	——	温度
R	——	气体常数
v	——	比容
希腊字母		
$\Gamma(r)$	——	分子间的相互作用势能
ε	——	能量参数
σ	——	$\Gamma=0$ 时的分子核间距。
μ	——	化学位
ω	——	偏心因子
θ_{ij}	——	客体分子 j 在 i 型空穴中的占有率
v_i	——	每个水合物晶格胞腔中 i 型空穴的数目与构成晶格胞腔

的水分子数目之比

上标

0 — 参考态，理想气体

下标

H — 水合物相

W — 水

i — 组分

发表文章目录

发表文章:

- [1] 李小森, 张郁, 陈朝阳, 李刚, 唐良广, 颜克凤, 樊栓狮。利用两种模型预测多孔介质中气体水合物平衡分解条件。化学学报, 在版, 2007。(SCI)
- [2] 李小森, 张郁, 唐良广, 冯自平。利用两种模型预测多孔介质中甲烷水合物分解平衡条件。第十二届学术会议论文: 工程热力学与能源利用, 中国工程热物理学会, 2006, 10 月。
- [3] 李刚, 李小森, 唐良广, 张郁, 冯自平, 樊栓狮。注乙二醇溶液分解甲烷水合物的实验研究, 化工学报, 在版, 2006。(EI 收录)
- [4] 李刚, 李小森, 唐良广, 冯自平, 樊栓狮, 张郁。降温模式对甲烷水合物形成影响的实验研究。过程工程学报, 在版, 2006。(EI 收录)
- [5] 李小森, 李刚, 张郁。利用统计缔合流体理论状态方程预测气体水合物的平衡形成条件, 第三届全国化学工程与生物化工年会, 2006 年 11 月 10 日-12 日。
- [6] Gang Li, Xiao-Sen Li*, Liang-Guang Tang, Yu Zhang. Experimental Investigation of Production Behavior of Methane Hydrate under Ethylene Glycol Injection in Unconsolidated Sediment. *Energy and Fuels*, Submitted, 2007.
- [7] Xiao-Sen Li, Yu Zhang, Gang Li, Zhao-Yang Chen and Ke-feng Yan. Gas hydrate equilibrium dissociation conditions in porous media using two thermodynamic approaches. *American Mineralogist*, Submitted, 2007.

申请的专利

- [1] 李小森, 张郁, 陈朝阳, 李刚, 颜克凤。天然气水合物相平衡模拟实验装置, 200710026942.7, 2007。发明专利。
- [2] 李小森, 张郁, 陈朝阳, 李刚, 颜克凤。一种气体水合物动力学测定方法及装置, 200710027657.7, 2007。发明专利。

致 谢

首先，衷心感谢我的导师李小森研究员！

本文是在导师李小森研究员精心指导下完成的。在攻读硕士学位期间，从课程学习、论文的选题、研究工作的开展到论文的写作。每一个环节都凝聚着李老师的心血。李老师以其开阔的研究思路、敏锐的学术目光、渊博的专业知识、严谨的治学态度、诲人不倦的敬业精神、孜孜不倦的人生追求、忘我的工作热情、循循善诱的教导方式给了我很多的启发和教导，使我受益匪浅。在研究方法和论文写作上，李老师都给了我很大的帮助，从文献的检索、论文框架的改动、参考文献的格式调整到文字、甚至是符号的修改，无不包含着李老师的一丝不苟的认真精神。从李老师身上我学到的不仅是前沿的专业知识和科学研究的方法，更重要的是刻苦钻研的精神和严谨的科研作风，这些都将使我受益终生。我在学习上每一个进步都与李老师的指导是分不开的。同时还要感谢冯自平导师，在研究生期间给了我许多学习上的指导和生活上的关怀，虽然冯老师平时工作繁忙，但仍然经常关心我的学习、工作的进展情况，教给了我许多宝贵的经验。

李刚、陈朝阳、严克凤几位老师对我的学习与工作中提供了很多的帮助，特别是实验与专利写作方面，再次表示由衷的谢意。还要感谢杜燕、青春耀、肖睿等博士，他们给了我许多学业上的指导，对我的实验与论文上提供很大的帮助。从他们身上我看到了自身的不足，找到了努力的方向。

同时感谢我的同学杜艳利、沈志远，还有韩汉平、高清华、李玉等师弟师妹，他们一起创造了我们友好和睦的学习环境。

最后要感谢我的父母，他们辛勤的劳动，不计回报的付出只是为了让我能够安心的学习，感谢他们一直以来对我的支持。