多层核磁探测介质内温度梯度下THF水合物形成特征

李帅君^{1,2}, 张鹏^{1*}, 张莲海^{1,3}, 陈雪萍¹, 展静¹, 吴青柏^{1,3}

1. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 冻土工程国家重点实验室, 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 磁共振冻融成冰过程动态分析联合实验室, 兰州 730000

*联系人, E-mail: zhangpeng@lzb.ac.cn

收稿日期: 2020-02-28; 接受日期: 2020-04-02; 网络出版日期: 2020-06-05

国家自然科学基金(编号: 41571072, 41601079)和国家重点研发计划(编号: 2017YFC0307303)资助项目

摘要 自然条件下, 地温会随深度呈比例变化. 温度梯度下沉积物内水合物形成特征, 对水合物资源及技术应用具有重要参考意义. 本文运用多层核磁共振仪, 对不同溶液含量硅胶粉内温度梯度下四氢呋喃(THF)水合物形成过程进行探测. 结果显示: 温度梯度使形成过程在垂向上呈明显异质性; 水(溶液)含量差异是引起形成过程差异的主要原因. 此外, 溶液含量较高时($W_{\text{硅胶}}/W_{\text{溶液}}=1:1.5$), 介质内水合物形成速率及THF最终转化率明显较高, 试样内, 由处在较高过冷度状态下的溶液形成的水合物颗粒平均粒径较小, 但THF最终转化率最低. 溶液含量较低时($W_{\text{硅胶}}/W_{\text{溶液}}=1:1$), 过冷度与试样段内THF最终转化率呈正相关关系. 然而, 含量较高时, 溶液主要滞留于大尺寸孔隙中, 此时形成的固态水合物可成为新骨架, 改变介质颗粒分布, 优化颗粒级配, 影响液体的分布形态及规律. 相反情况下, 水合物对介质骨架结构无影响.

关键词 四氢呋喃水合物, 温度梯度, 多层核磁, 介质, 含液量

PACS: 61.18.Fs, 61.50.Ks, 64.60.-i, 64.70.Dv, 64.60.Qb

1 引言

气体水合物是由气体分子与水分子在适当压力、温度条件下形成的一种非化学计量的化合物. 水合物具有笼型分子结构, 水分子通过氢键形成不同形状、尺寸的晶格空穴, 气体分子圈闭在空穴中, 便形成气

体水合物^[1]. 天然气的大部分组分气体可形成水合物, 包括甲烷、二氧化碳、氢及其他具有类似分子尺寸的气体, 另外一些小分子烃类物质如新己烷(NH)、四氢呋喃(THF)及其他具有类似分子尺寸的烃类气体也可形成水合物^[2]. 天然气的主要成分为甲烷, 而二氧化碳则是温室气体的主要成分. 伴随全世界范围内工业化

引用格式: 李帅君, 张鹏, 张莲海, 等. 多层核磁探测介质内温度梯度下THF水合物形成特征. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 084612
Li S J, Zhang P, Zhang L H, et al. Formation characteristics of THF hydrate within media under a temperature gradient detected by multi-layer NMR (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 084612, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0057

程度快速提高, 传统化石能源趋于日益枯竭, 温室气体大量排放引起全球温度逐渐升高. 甲烷、二氧化碳水合物在世界范围内引起广泛关注. 前者涉及能源问题, 后者涉及二氧化碳销减技术.

一方面, 天然气水合物在自然界中分布广泛且储量巨大^[3], 主要分布于深度大于300 m的海洋或淡水湖沉积层及多年冻土层中^[4,5]. 研究认为, 陆地上20.7%和大洋底90%的地区满足天然气水合物形成所需温度、压力条件, 据此估算, 全球天然气水合物中蕴藏的碳量相当于传统化石能源(煤、石油、天然气、油页岩等)中总碳储量的2倍左右^[6-8]. 迄今, 全球至少已发现116处天然气水合物赋存区, 其中陆域38处(多年冻土区), 海域78处^[9]. 我国境内也分布有丰富的天然气水合物藏^[10]. 2008年, 在青海省祁连山多年冻土区发现了天然气水合物实物样品^[11,12]; 2013年6-9月, 在广东沿海珠江口盆地东部海域钻获高纯度天然气水合物样品^[13]. 另一方面, 利用水合物法将火电厂废气中的二氧化碳捕集、封存是一项能够有效减少二氧化碳排放的先进技术^[14-16]. 与传统二氧化碳销减手段相比, 水合物法安全性更高且更经济^[17,18]. 据估算, 水合物法捕集和封存可使发电过程中二氧化碳累计排放量减少17%, 相当于长时间内可将气温上升幅度控制在2°C以内^[19].

自然条件下, 地层温度并非均一, 而是随深度呈梯度式变化. 我们此前研究发现, 具体环境温度会对甲烷、二氧化碳水合物形成速率及最终含气量产生明显影响. 在多孔介质内, 低温条件下, 水合物形成速率较快, 但最终含气率较低; 相反地, 在高温介质内, 形成速率较低, 但最终的水分转化率较高^[20]. 温度条件还会对二氧化碳水合物成核条件产生明显影响, 温度较低时水合物成核前溶液内气体溶解量较低且趋于固定值, 而温度较高气体溶解量较高且其值出现震荡变化特征^[21]. 此外, 降温速率以及温度梯度大小, 均会对水合物形成过程产生明显影响^[22-24]. 因此, 无论是海底天然气水合物开采, 还是二氧化碳以水合物形式的海底封存, 均需要考虑具体地层温度及其梯度对水合物形成与分解过程的影响.

据此, 本研究在顶、底可单独控温的反应釜内, 设置一定温度梯度, 在多孔介质内形成THF水合物, 然后通过低场多层核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)对降温过程中的水合物生成速率及最终转化率

进行测定. 低场核磁共振是一种先进的对试样中流体分布进行无损探测的技术, 其工作原理分核、磁、共振三个部分. 核指原子核, 磁指磁场, 共振指在固定磁场中加入一个交变电磁场并使其频率与氢原子核Larmor频率相同. 试样放入固定磁场后, 氢原子核自旋产生的磁场倾向于沿着与磁场顺向的方向排列, 此时处于低能态的核数目比高能态的多, 但由于两能级间能差很小, 前者比后者只占微弱优势. 但由于存在优势, 氢原子核整体上呈现纵向磁场. 施加交变电磁场后一部分氢原子核从低能态跃迁至高能态, 直至两种氢原子核数近乎相同. 同时, 正弦无线电频率将所有氢原子核推向相同状态一起自旋, 进而产生横向磁场. 氢原子核可以通过非辐射方式由高能态转变为低能态, 此过程称为弛豫. 弛豫方式有两种: 高能态原子核通过交替磁场将能量转移给周围分子, 速率用 $1/T_1$ 表示, T_1 称为自旋晶格弛豫时间, 又称为纵向弛豫; 两个处在一定距离内, 且进动频率相同、进动取向不同的原子核互相作用, 交换能量改变进动方向的过程称为自旋-自旋弛豫, 速率用 $1/T_2$ 表示, T_2 称为自旋-自旋弛豫时间, 又称为横向弛豫. 本研究中所用低场核磁测量参数为 T_2 .

近年来, 低场核磁除在天然气水合物领域外, 在冻土、石油、地质等研究领域也得到了广泛应用. 冻土抗剪强度随冻融次数增加而逐渐增大^[25], 这与冻土降温冻结后内部存在的未冻水含量具有强相关关系^[26]. 因此, 在不扰动试样前提下, 利用核磁技术探究不同孔隙大小^[27]及分布^[28]、不同土质^[28,29]对未冻水含量的影响规律, 以及不同未冻水含量^[30]对冻土抗剪强度的影响, 进而深入探究冻土力学性质变化特征. 在石油与地质领域, 利用核磁可对各种岩石土壤进行动态监测^[31], 进而定量识别和评价储层中矿物的类型和含量^[32]. 另外, 还可从微观结构方面深入研究钻井造成的地层损害^[33]、不同边界条件对致密砂岩自吸作用的影响^[34,35]、岩石孔隙和喉道流体分布变化^[36-38]以及土壤微结构变化^[39,40]特征等.

与甲烷、二氧化碳水合物形成条件相比, THF水合物可在常压下形成^[41]. THF水合物结构为II型, 对于I型结构的甲烷、二氧化碳水合物生成过程及特征^[42], THF水合物具有一定代替及指示作用^[43]. 本文研究结果对温度梯度条件下的水合物资源开发、技术利用具有重要参考价值.

2 实验与方法

2.1 实验设备与计算原理

研究所用仪器是由冻土工程国家重点实验室设计, 组迈核磁公司生产的九层核磁共振实验系统(型号 MacroMR12-150-I), 为高精度低磁场核磁且具有成像功能. 如图1(a)所示, 整套系统主要包括磁体柜、核磁控制柜A(内含中央控制系统、射频信号开关、磁体开关及梯度线圈开关)、核磁控制柜B(内含电源切换开关及成像线圈开关)、低温循环系统(含顶、底、中部控温循环水槽)、梯度线圈降温系统. 磁体柜由永久磁体、梯度线圈、射频线圈、温度传感器、加热带等组成. 永久磁体分左右两个极板(磁极); 梯度线圈也由左右两个极板构成; 两温度传感器分别固定在线圈背面屏蔽板上; 加热带固定于磁钢侧面. 永久磁体磁场强度为 (0.3 ± 0.02) T, 温度为 $32^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$. 环氧树脂反应釜(图1(b))位于磁场中心位置, 尺寸 $\Phi 90\text{ mm} \times 150\text{ mm}$.

实验中反应釜内试样具体温度条件由釜顶部、底

部、中部连接的控温循环水槽共同控制. 三部分水槽可单独工作, 当三水槽统一设定至某一温度时, 实现对试样的整体控温. 中部水槽控制试样环境温度, 顶、底水槽单独控温时, 即可在试样内形成沿轴向分布的温度梯度(图2). 制备好的试样装入反应釜后, 沿径向插入激光温度计, 即可实时测量实验过程中试样内不同层位处的温度. 测量试样内温度的激光温度计共5支(长40 mm), 沿反应釜一侧纵向分布, 距离釜顶控温盘分别为2, 4, 6, 8, 10 cm(图1(b)和(c)). 釜内试样高度为12 cm左右.

多层核磁主磁场为均匀场, 测试中的梯度场通过梯度线圈施加. 主要通过内置FID, Q-CPMG, MT-CPMG三个序列及成像技术对试样进行测试(图3). FID序列的作用是获取后两个序列所需参数; Q-CPMG对样品整体的 T_2 弛豫数据采集; MT-CPMG是最主要的数据来源, 可对样品进行分层测试, 采集试样同一状态下不同层位的 T_2 弛豫数据, 获取不同层位的含水量数据. 分层测试(MT-CPMG)功能的实现, 只需在测试方向上进行一维梯度编码. 梯度场施加后测试方向上 x 位

图1 (网络版彩图)NMR实验系统结构示意图. (a) 核磁共振结构; (b) 反应釜内磁场及温度计位置; (c) 降温后釜内温度随位置变化规律

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of NMR experimental system. (a) Structure of the NMR; (b) positions of magnetic fields and thermometers inside the cell; (c) changing rule of temperature inside the cell as a function of the position after cooling.

图2 (网络版彩图) $W_{\text{硅胶}}/W_{\text{溶液}}=1:1$ 含液量试样内温度随时间变化

Figure 2 (Color online) Change of temperature inside the sample of $W_{\text{silica gel}}/W_{\text{solution}}=1:1$ as a function of time.

图3 水合物生成前后核磁共振成像变化. (a) $W_{\text{硅胶}}/W_{\text{溶液}}$ 为 1:1 试样内水合物第二次形成; (b) $W_{\text{硅胶}}/W_{\text{溶液}}$ 为 1:1.5 试样内水合物第三次形成. (a1), (b1) 形成前; (a2), (b2) 形成后

Figure 3 Changes in magnetic resonance imaging (MRI) before and after hydrate formation. (a) The second formation of hydrate in the sample of $W_{\text{silica gel}}/W_{\text{solution}}=1:1$; (b) the third formation of hydrate in the sample of $W_{\text{silica gel}}/W_{\text{solution}}=1:1.5$. (a1), (b1) Before the formation; (a2), (b2) after that.

置处, 相对于磁体中心(0, 0, 0)的共振频率为

$$\omega = \gamma(B_0 + G_x \cdot x), \quad (1)$$

式中, γ 为氢核旋磁比, B_0 为主磁场强度, G_x 为测试方向上磁场梯度值. MT-CPMG 序列可在测试方向上进行回波信号采集, 得到每一层的回波信号, 然后对回波

衰减曲线进行一维 T_2 谱反演, 得到本层的 T_2 分布曲线及数据, 最终得到整个试样 T_2 谱线的空间分布.

低场核磁只探测物质中氢核信号, 信号大小与物质中质子数目及弛豫时间成一定比例关系^[44]. 因此, 图4(a)中 T_2 分布曲线围成面积与探测范围内液体中氢原子数量成正比^[27,28]. 实验中配制的初始 THF 溶液中, THF 与纯水物质的量比为 1:17. 水合物形成反应如式(2)所示,

据图4(a)中 T_2 分布曲线, 由式(3)可计算出不同水合物形成反应中 THF 转化率:

$$\alpha = \frac{S_0 - S_i}{S_0}, \quad (3)$$

式中, α 为 THF 转化率, S_0 为 T_2 曲线围成面积初始值, S_i 为采样时面积. 此外, T_2 曲线图中弛豫时间与介质内孔隙尺寸相关. 弛豫时间越短, 核磁信号指示的液态水受介质束缚力越强, 即所处毛细管平均孔径越小; 相反, 较长的弛豫时间说明信号对应的液态水所处毛细管孔径越大.

2.2 实验材料与步骤

实验所用硅胶粉(上海宇成化工有限公司)主要成分为 SiO_2 , 平均粒径为 25–58 μm , 密度为 0.35 g/cm^3 , 孔隙度为 77.44%, 饱和态水质比为 2.2:1 ($W_{\text{水}}/W_{\text{介质}}$). 硅胶粉的具体孔隙分布特征列于表 1. 四氢呋喃(分析纯)纯度为 99.0%(成都科隆化学品有限公司). 所用纯水为实验制备的一级去离子水.

实验前, 首先制备 THF/纯水质量比为 19:81 (摩尔比 1:17) 溶液^[44]. 溶液静置 10 h 以上, 使 THF 充分溶解. 然后, 分别用 200 g 硅胶粉、200 g 或 300 g THF 溶液制备质量比分别为 1:1 和 1:1.5 ($W_{\text{硅胶}}/W_{\text{溶液}}$) 的 THF 溶液-硅胶粉试样.

将一定质量试样装入反应釜, 釜上端用塑料袋封盖, 防止实验过程中 THF 大量挥发. 然后调节试样整体温度至 5°C, 比常压下 THF 水合物相平衡温度(4.4°C)高 0.6°C^[45], 确保设置温度梯度前无水合物生成. 试样在 5°C 下稳定 12 h 以上, 确保 THF 溶液在硅胶粉内均匀分布. 之后, 分别设置试样顶端、底端温度至 -5°C 和 0°C, 提供一定温度驱动力使 THF 水合物在具有一定温度梯度的介质内形成.

图4 (网络版彩图)试样内THF水合物形成前后核磁信号变化(实线为形成前 T_2 曲线分布,虚线为形成后 T_2 曲线分布;数字与图1中的意义相同). (a) $W_{\text{硅胶}}/W_{\text{溶液}}=1:1$ 试样内第二次形成; (b) $W_{\text{硅胶}}/W_{\text{溶液}}=1:1.5$ 试样内第三次形成
Figure 4 (Color online) Changes of nuclear magnetic signal before and after the formations of THF hydrate in the experimental samples (The solid line denotes the distribution of T_2 curve before formation and the dotted shows that after formation. The numbers have the same meaning as that in Figure 1). (a) The second formation in sample of $W_{\text{silica gel}}/W_{\text{solution}}=1:1$; (b) the third formation in sample of $W_{\text{silica gel}}/W_{\text{solution}}=1:1.5$.

表1 BJH氮吸附孔径测量报告

Table 1 BJH nitrogen adsorption pore distribution report

孔径范围 (nm)	平均直径 (nm)	增量孔体积 (cm ³ /g)	累积孔体积 (cm ³ /g)	孔径范围 (nm)	平均直径 (nm)	增量孔体积 (cm ³ /g)	累积孔体积 (cm ³ /g)
337.0–195.8	231.0	0.0112	0.0112	5.7–4.9	5.2	0.0223	0.9188
195.8–48.4	56.4	0.0045	0.0157	4.9–4.3	4.5	0.0150	0.9338
48.4–26.5	31.4	0.0084	0.0241	4.3–3.8	4.0	0.0105	0.9443
26.5–19.3	21.7	0.0776	0.1017	3.8–3.3	3.5	0.0069	0.9513
19.3–15.8	17.1	0.1888	0.2905	3.3–3.0	3.1	0.0050	0.9563
15.8–13.4	14.3	0.1695	0.4601	3.0–2.7	2.8	0.0031	0.9594
13.4–11.2	12.1	0.1542	0.6143	2.7–2.4	2.5	0.0028	0.9622
11.2–10.0	10.5	0.0778	0.6922	2.4–2.1	2.2	0.0020	0.9643
10.0–7.9	8.6	0.1150	0.8073	2.1–1.9	2.0	0.0011	0.9654
7.9–6.6	7.1	0.0544	0.8617	1.9–1.8	1.8	0.0005	0.9660
6.6–5.7	6.1	0.0346	0.8964	1.8–1.7	1.7	0.0005	0.9665

降温过程中, 间隔一定时间采集实验数据. 降温结束后, 设置温度条件稳定维持48 h以上, 使水合物充分形成. 之后, 将反应釜温度调节至初始温度(5°C), 彻底分解THF水合物. 每组实验中, 上述步骤重复两次, 以确保所获实验结果可靠.

3 结果与讨论

3.1 不同层位温度和 T_2 曲线变化

实验中, 对反应釜内试样顶端、底端分别控温, 使THF在一定梯度式温度驱动力下转化为水合物. 图2为

$W_{\text{硅胶}}/W_{\text{溶液}}=1:1$ 试样内具体温度变化过程, 1:1.5试样内温度变化过程与此类似. 设定的实验条件稳定后, 大部分试样内温度均在0°C以下(图2). 然而, 对于THF水合物, 温度为0°C时其过冷度已达4.4°C(常压下THF水合物相平衡温度为4.4°C). 因此, 在向0°C以下降温的过程中, 试样内会首先形成THF水合物, 而不形成冰. 正如田慧会^[46]指出, 介质内THF水合物即使在0°C以下形成, 核磁共振检测结果显示, 生成物绝大多数是水合物而不是冰. 水合物形成后, 介质内部分液态水及THF进入II型笼结构而失去氢信号. 由图3看出, 两种不同介质内水合物形成后核磁共振成像(Magnetic Resonance

Imaging, MRI)整体均明显变暗,说明探测到的氢原子数量明显减少.然而,图像最终并未完全变化,说明反应结束后两种介质内均有部分溶液遗留.

图4(a)为硅胶与THF溶液质量比为1:1试样,在温度稳定于5°C以及温度梯度设定后,第二次形成反应最终结束后测得的不同层位处 T_2 曲线分布图.由图看出,所用核磁可实现对试样进行9层同步探测(图1(b)),水合物形成前后介质内9个层位处 T_2 曲线分布规律彼此不同.由于穿过试样的梯度场是通过特制梯度线圈施加,因此不同层内水合物形成规律无法直接比较,只能对同一层内曲线变化规律进行分析.由每层的曲线分布规律可看出,水合物形成反应结束后,各层 T_2 曲线与横轴围成的面积均降低,曲线峰值对应的弛豫时间均不同程度向左移动,说明反应结束后部分液态水及THF进入水合物笼型结构,而失去氢信号.反应后仍有大量氢信号(图4(a)中虚线部分)可被检测到,说明最终THF并未全部转化为水合物,硅胶粉内仍残留大量溶液.结合图4(a)中曲线峰值对应弛豫时间明显左移可知,存留溶液主要存在于硅胶粉中更小的孔隙中.在这些孔隙中,溶液被更强的毛细作用力束缚,分子自由移动能力被明显限制,探测到的氢核弛豫时间缩短, T_2 曲线峰值对应弛豫时间不同程度左移.

图4(b)为硅胶/THF溶液质量比为1:1.5试样内水合物第三次形成的情况.与1:1试样(图4(a))类似,水合物形成后各层 T_2 曲线覆盖面积均明显减少,峰值对应弛豫时间明显左移.说明试样内有水合物形成.与图4(a)不同,图4(b)中各曲线覆盖面积减少程度更明显,峰值对应弛豫时间左移幅度更大.原因是,试样内硅胶/溶液质量比较高(1:1.5),溶液可在硅胶粉内更大尺寸孔隙中存在,此部分溶液受到的毛细管束缚作用较弱,毛细作用力对水合物形成反应产生的抑制作用较弱,因此最终水合物形成量及THF转化率较高.与图4(a)明显不同,图4(b)显示水合物形成后,在各曲线左侧出现了弛豫时间小于3 ms的新曲线.这可能与水合物在较大孔隙内形成后,固体水合物改变了硅胶粉的整体粒级分布并对级配进行优化有关.

3.2 不同层位THF最终转化率

如前文所述, T_2 分布曲线无法反映各层之间的水合物形成反应差异.因此,通过式(3)将各层 T_2 曲线覆盖面积转化为THF转化率,并对试样内形成反应的空

间差异进行对比分析.图5为水合物第二次形成后,两种介质内THF最终转化率计算结果,其他形成反应计算结果与此类似.由图看出,硅胶粉内溶液含量较高时,THF最终转化率明显较高.1:1.5试样内最终转化率(37%–54%)为1:1的(5%–17%) 2倍多,说明介质内毛细作用力对水合物形成反应具有明显抑制作用.在同一介质内,不同层位处THF最终转化率呈现明显空间差异性.温度梯度设定后,介质内1–9层(图1(b))温度线性升高(图1(c)).与常压下THF水合物的4.4°C相平衡温度相比,1–9层内形成反应的过冷驱动力线性降低.图5中转化率计算结果,未呈现随层号增加而明显降低的规律.与我们此前实验结果一致,说明水合物最终形成率并非直接依赖于过冷度,而与水合物具体形成过程相关^[20].

如图5所示,同一介质内不同层位最终水合物形成率随层号并未呈现明显规律性.因此,我们取相邻3层组成一段,由上至下依次分为顶、中、底三段,然后计算每段内THF最终转化率平均值.如图6所示,溶液含量不同的两介质内,THF转化率在三段内的分布规律存在明显差异.含液量较高的硅胶内,形成反应结束后,THF最高转化率分布于中段和底段.然而,在含液量较低的硅胶内,最终转化率随过冷度增加依次递减,即顶段>中段>底段.此规律进一步证明,介质内水合物最终转化率除与具体形成过程相关外,还与介质初始含液量有关.1:1.5含液介质内,随生成次数增加转化率逐渐升高;1:1含液介质内,转化率对形成次数无

图5 (网络版彩图)两试样内第二次形成反应后THF最终转化率对比

Figure 5 (Color online) Comparison of final THF conversions after the second formation reaction within the two experimental samples.

图6 (网络版彩图)两种介质内上、中、下三段内平均转化率

Figure 6 (Color online) The average of conversions in the upper, middle and lower segments of the two kinds of media.

明显依赖.

3.3 不同层位水合物形成速率

图5显示, 温度梯度设定后的降温过程中, 不同层位处水合物形成速率亦存在明显差异. 根据转化率变化与时间呈直线关系(图中时间 <3 h部分)的特征, 我们对降温过程中的水合物形成速率进行了计算. 如图7所示, 含液量较高的硅胶内, 水合物形成速率明显高于含液量较低的硅胶, 说明毛细作用力对水合物形成速率产生明显抑制作用. 两种介质内, 伴随形成次数

图7 (网络版彩图)两介质内各层水合物形成速率(圆形指示硅胶/溶液质量比为1:1.5试样, 菱形指示1:1试样)

Figure 7 (Color online) Formation rate of hydrate in each layer of two kinds of media (The circle denotes the sample of $W_{\text{silica gel}}/W_{\text{solution}}=1:1.5$ and the diamond $W_{\text{silica gel}}/W_{\text{solution}}=1:1$).

增加, 转化速率呈降低趋势. 含液量较高的介质内三次形成速率平均值分别为7.47%/h, 7.19%/h, 5.87%/h; 含液量较低的介质内分别为5.15%/h, 3.61%/h, 4.63%/h. 此规律说明, 伴随水合物重复形成次数增加, 形成速率有降低的趋势. 与图6类似, 最高转化速率并非出现于介质顶段. 含液量较高的介质不同层位内3次形成速率平均值分别为顶段5.90%/h、中段7.47%/h、底段7.16%/h; 含液量较低的介质内对应值分别为3.82%/h, 5.04%/h, 4.53%/h. 此规律可能与实验系统不同段位处的具体降温速率有关.

3.4 不同介质内固态水合物分布特征

对比图4(a)和(b)看出, 含液量较高的介质内水合物形成后, 各层在原 T_2 曲线左侧会出现新曲线, 说明固态水合物的出现改变了硅胶粉内部的物理结构及孔隙组成, 进而改变了介质颗粒分布, 使颗粒级配进一步优化. 如图8所示, 当含量较高时, 硅胶内溶液会填充至尺寸较大的孔隙内. 反应结束后, 部分溶液转化为固态水合物, 并成为硅胶骨架结构的一部分. 由于实验中选用的硅胶粉颗粒较小, 平均粒径为25–58 μm , 因此实际上图8中硅胶内的孔隙尺寸也非常小. 如表1所示, 硅胶粉内颗粒间90%以上的孔隙平均直径低于31.4 nm. 因此, 即使 $W_{\text{硅胶}}/W_{\text{溶液}}=1:1.5$ 的含液量下, 硅胶粉内液体仍会受到明显的毛细作用力, 最终使得液态水不能完全转化为水合物. 如图6所示, 1:1.5含液量硅胶粉内, 液态水最高转化率为50%左右. 新形成的固态水合物骨架自身内部以及水合物与硅胶颗粒间会形成大量次生微型孔隙, 未转化的残留溶液分布于这些次生孔隙中, 受新形成的毛细作用力的进一步限制, 液态水活性进一步降低, 在图4(b)中 T_2 曲线上出现新的小峰. 相反地, 介质内溶液含量较低时, 液体主要滞留于硅胶粉内更小的孔隙内, 形成反应会受到更强毛细力的抑制作用, 液态水转化率更低($<20\%$, 图6). 反应结束后, 固态水合物中残留大量液体, 固态水合物颗粒会漂浮于残留液体中, 不能有效改变介质骨架结构, 进而不能明显改变溶液在介质内的分布规律与特征, 因此图4(a)中无新 T_2 曲线小峰出现.

图4(a)中曲线覆盖的弛豫时间可反映氢原子在介质内被毛细作用力束缚的情况. 弛豫时间与溶液所处孔隙尺寸成正相关关系. 因此, 我们对图4(b)中新出现的曲线峰值对应的弛豫时间进行了统计. 如图9所示,

图8 (网络版彩图)不同含液硅胶内孔隙分布示意图(大+小孔隙对应较大溶液量, 小孔隙对应较小溶液量)

Figure 8 (Color online) Schematic diagram of pore distribution within the silica gel containing different contents of solution (large plus small pores correspond to the larger amount of solution and small ones correspond to the smaller amount).

图9 (网络版彩图)图4(b)中小峰峰值对应弛豫时间随稳定时间变化规律(层位3处未检测到小峰)

Figure 9 (Color online) The change rule of relaxation times corresponding to the peak values in Figure 4(b) as a function of the stabilization time (no occurrence of the peak at lay 3).

峰值对应弛豫时间与层号间无明显规律. 我们采用与图6相同的方法进行分段平均计算. 如图10所示, 每次形成反应结束后, 新出现曲线峰值对应弛豫时间由底段至顶段呈现逐渐缩短趋势. 三次形成过程中, 顶段弛豫时间平均值约0.4 ms, 底端约1.0 ms. 结合图4(b)可看出, 基于固态THF水合物形成的次生介质骨架结构与硅胶粉骨架结构明显不同. 固态水合物形成的次生骨架中孔隙尺寸更小, 由其持有的溶液中氢原子最大弛豫时间小于3 ms(图4(b)新曲线右边缘). 图10显示, 过冷度大小可影响水合物形成的次生介质骨架内部结构. 形成反应结束后的稳定阶段, 介质顶段温度

图10 (网络版彩图)弛豫时间分段平均值统计

Figure 10 (Color online) Statistics of values obtained by piecewise averaging relaxation times.

最低为 -5°C (图1(c)), 与THF相平衡温度 4.4°C ^[45]相比, 过冷度为 9.4°C . 因此, 最终形成的固态水合物平均颗粒尺寸最小^[47], 其内部的孔隙尺寸亦最小, 由颗粒形成的毛细作用力最大, 对溶液中氢原子束缚最强. 最终, 使图10中顶段弛豫时间平均值最小.

对比图10和6可看出, 当介质含液量较高时, 溶液主要分布于介质的孔隙内(图8), 受到的毛细力束缚作用较小. 此时, 较大过冷度下生成的水合物颗粒平均尺寸更小(图10顶段), 但水合物最终转化率最低(图6中1:1.5介质顶段). 相反地, 介质内液量较低时, 溶液主要分布于小孔隙内(图8), 所受较强毛细作用力会明显抑制水的活性, 对水合物形成反应产生较强抑制作用. 此时, 较大过冷度可直接提高水合物最终形成率(图6中1:1介质顶段).

4 结论

在介质/THF溶液质量比为1:1和1:1.5细硅胶粉内, 顶端、底端独立设置温度, 通过降温法在有固定温度梯度的介质内形成THF水合物. 九层核磁共振仪探测分析介质内竖直方向上不同层位水合物形成反应特征. 研究结果如下.

(1) 温度梯度下, 水合物形成速率、最终转化率在竖直方向上呈现明显空间异质性. 对于直接测试的九层, 两参数随层号增加无明显规律性. 相邻三层取均值分三段(顶部、中部、底部)后, 测试结果呈现明显规律.

(2) 介质内溶液量对形成过程及最终转化率产生明显影响. 含液量较高的介质内液体活性受毛细力抑制作用较弱, 相对于含液量较低的介质, 形成反应速率及最终 THF 转化率均明显较高.

(3) 溶液量较高时, 较大过冷度下形成的水合物颗粒平均粒径较小, 但最终转化率最低. 溶液量较低时, 过冷度与最终水合物转化率呈正相关关系.

(4) 介质内溶液量较高时, 液体主要滞留于大尺寸

孔隙中, 形成的固态水合物可成为介质新骨架, 改变介质颗粒分布并优化级配, 进而影响液体在介质内的分布形态及规律. 溶液量低时, 形成的水合物对介质骨架结构无影响.

这些认识对深入理解自然条件下, 沉积物内水合物饱和度随地层深度出现的差异性原因, 以及不同深度、不同含水量沉积层内水合物资源量的评估及开采方案的设计具有重要参考价值.

参考文献

- Sloan Jr. E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*, 2003, 426: 353–359
- Kumar A, Sakpal T, Roy S, et al. Methane hydrate formation in a test sediment of sand and clay at various levels of water saturation. *Can J Chem*, 2015, 93: 874–881
- Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Natural gas-hydrates—A potential energy source for the 21st Century. *J Pet Sci Eng*, 2007, 56: 14–31
- Naudts L, Khlystov O, Granin N, et al. Stratigraphic and structural control on the distribution of gas hydrates and active gas seeps on the Posolsky Bank, Lake Baikal. *Geo-Mar Lett*, 2012, 32: 395–406
- Khlystov O, Batist M D, Shoji H, et al. Gas hydrate of Lake Baikal: Discovery and varieties. *J Asian Earth Sci*, 2013, 62: 162–166
- Kvenvolden K A. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. *Org Geochem*, 1995, 23: 997–1008
- Max M D, Lowrie A. Oceanic methane hydrates: A “frontier” gas resource. *J Pet Geol*, 1996, 19: 41–56
- Fang Y X, Jin X L, Yang S F. Progression on marine gas hydrates study (in Chinese). *Mar Sci*, 2000, 24: 18–21 [方银霞, 金翔龙, 杨树锋. 海底天然气水合物的研究进展. *海洋科学*, 2000, 24: 18–21]
- Wang Q, Li X S. Research progress of natural gas hydrate production technology (in Chinese). *J Circ Syst*, 2013, 1: 69–79 [王屹, 李小森. 天然气水合物开采技术研究进展. *新能源进展*, 2013, 1: 69–79]
- Luo M, Wang H B, Yang S X, et al. Research advancement of natural gas hydrate in South China Sea (in Chinese). *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2013, 32: 55–69 [罗敏, 王宏斌, 杨胜雄, 等. 南海天然气水合物研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, 32: 55–69]
- Zhu Y H, Zhang Y Q, Wen H J, et al. Gas hydrate in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, Northwest China (in Chinese). *Acta Geol*, 2009, 83: 1762–1771 [祝有海, 张永勤, 文怀军, 等. 青海祁连山冻土区发现天然气水合物. *地质学报*, 2009, 83: 1762–1771]
- Lu Z Q, Zhu Y H, Zhang Y Q, et al. Major evidence for gas hydrate existence in the Qilian permafrost, Qinghai (in Chinese). *Geoscience*, 2010, 24: 329–336 [卢振权, 祝有海, 张永勤, 等. 青海省祁连山冻土区天然气水合物存在的主要证据. *现代地质*, 2010, 24: 329–336]
- Gong C J. Study on Sedimentary Characteristics and Its Effects on the Formation and Decomposition of Gas Hydrate on Continental Slope of the Northern South China Sea (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Xiamen: Xiamen University, 2015 [龚楚君. 南海北部陆坡沉积特征及其对天然气水合物形成分解的影响作用研究. 硕士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2015]
- Sun Y J, Zhou L F, Li Y. Development status of CO₂ marine sequestration (in Chinese). *Geol Sci Technol Inform*, 2018, 37: 212–218 [孙玉景, 周立发, 李越. CO₂海洋封存的发展现状. *地质科技情报*, 2018, 37: 212–218]
- Seo Y T, Moudrakovski I L, Ripmeester J A, et al. Efficient recovery of CO₂ from flue gas by clathrate hydrate formation in porous silica gels. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 2315–2319
- He K. Prospect of CO₂ ocean storage combined combustible ice mining technology (in Chinese). *Mod Chem Ind*, 2018, 38: 1–4 [贺凯. CO₂海洋封存联合可燃冰开采技术展望. *现代化工*, 2018, 38: 1–4]
- Javanmardi J, Nasrifar K, Najibi S H, et al. Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation. *Appl Thermal Eng*, 2005, 25: 1708–1723
- Gudmundsson J S, Brrehaug A. Natural gas hydrate—An alternative to liquefied natural gas. *Petrol Rev*, 1996, 50: 232–235
- Zheng J J, Zhang P, Linga P. Semiclathrate hydrate process for pre-combustion capture of CO₂ at near ambient temperatures. *Appl Energy*, 2017, 194: 267–278
- Zhang P, Wu Q, Mu C. Influence of temperature on methane hydrate formation. *Sci Rep*, 2017, 7: 7904
- Zhang P, Wu Q, Mu C, et al. Nucleation mechanisms of CO₂ hydrate reflected by gas solubility. *Sci Rep*, 2018, 8: 10441

- 22 Zhang P, Wu Q B, Jiang G L. Effect of temperature reducing ratios on methane hydrate formation inside media above zero degree Celsius (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2009, 20: 1000–1004 [张鹏, 吴青柏, 蒋观利. 降温速率对零度以上介质内甲烷水合物形成的影响. *天然气地球科学*, 2009, 20: 1000–1004]
- 23 Wang Y M, Wu Q B, Pu Y B, et al. Effect of temperature gradient on process of methane hydrate formation-dissociation and its resistivity changes in coarse sand (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2012, 23: 19–25 [王英梅, 吴青柏, 蒲毅彬, 等. 温度梯度对粗砂中甲烷水合物形成和分解过程的影响及电阻率响应. *天然气地球科学*, 2012, 23: 19–25]
- 24 Wang Y M, Wu Q B, Jiang G L. Effect of temperature gradient on process of methane hydrate formation in non-saturated coarse sand (in Chinese). *J Central South Univ*, 2014, 45: 507–514 [王英梅, 吴青柏, 蒋观利. 温度梯度对非饱和粗砂中甲烷水合物形成过程的影响. *中南大学学报*, 2014, 45: 507–514]
- 25 Ma B F, Yang G S, Tian J F, et al. Variation law of remolded loess strength under the action of freeze-thaw cycle based on nuclear magnetic resonance (in Chinese). *Sci Technol Eng*, 2019, 19: 318–323 [马宝芬, 杨更社, 田俊峰, 等. 基于核磁共振的冻融循环作用下重塑黄土强度变化规律. *科学技术与工程*, 2019, 19: 318–323]
- 26 Yan C G, Wang T, Jia H L, et al. Influence of the unfrozen water content on the shear strength of unsaturated silt during freezing and thawing (in Chinese). *Chin J Rock Mech Eng*, 2019, 38: 1252–1260 [晏长根, 王婷, 贾海梁, 等. 冻融过程中未冻水含量对非饱和粉土抗剪强度的影响. *岩石力学与工程学报*, 2019, 38: 1252–1260]
- 27 Kou J Y, Teng J D, Zhang S. Experimental study on unfrozen water content and pore size distribution of frozen soil (in Chinese). *J Xi'an Univ Sci Tech*, 2018, 37: 246–252 [寇璟媛, 滕继东, 张升. 冻土未冻水含量与孔径分布的试验探究. *西安科技大学学报*, 2018, 37: 246–252]
- 28 Tan L, Wei C F, Tian H H, et al. Low-field NMR experimental study of unfrozen water content in frozen soil (in Chinese). *Rock Soil Mech*, 2015, 36: 1566–1572 [谭龙, 韦昌富, 田慧会, 等. 冻土未冻水含量的低场核磁共振试验研究. *岩土力学*, 2015, 36: 1566–1572]
- 29 Lu X H, Shi H B, Li R P, et al. NMR-based research on unfrozen water and pore water content in saline freezing-thawing soils (in Chinese). *J Soil Water Conserv*, 2017, 31: 111–116 [卢星航, 史海滨, 李瑞平, 等. 基于NMR技术的盐渍化冻融土壤未冻水及孔隙水含量试验研究. *水土保持学报*, 2017, 31: 111–116]
- 30 Du Y, Tang L Y, Yang L J, et al. Interface characteristics of frozen soil-structure thawing process based on nuclear magnetic resonance (in Chinese). *Chin J Geotech Eng*, 2019, 41: 2316–2322 [杜洋, 唐丽云, 杨柳君, 等. 基于核磁共振下的冻土-结构正融过程界面特性研究. *岩土工程学报*, 2019, 41: 2316–2322]
- 31 Gao H, Wang C, Cao J, et al. Quantitative study on the stress sensitivity of pores in tight sandstone reservoirs of Ordos basin using NMR technique. *J Pet Sci Eng*, 2019, 172: 401–410
- 32 Li C L, Hu F L, Yuan C, et al. Multi-mineral components of tight reservoirs determined by joint inversion of nuclear magnetic resonance and conventional logs (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2018, 39: 1019–1027 [李潮流, 胡法龙, 袁超, 等. 利用核磁共振与常规测井联合反演确定致密储层多矿物组分. *石油学报*, 2018, 39: 1019–1027]
- 33 Wu J C, Fan Y R, Wu F, et al. Combining large-sized model flow experiment and NMR measurement to investigate drilling induced formation damage in sandstone reservoir. *J Pet Sci Eng*, 2019, 176: 85–96
- 34 Lyu C H, Ning Z F, Chen M Q, et al. Experimental study of boundary condition effects on spontaneous imbibition in tight sandstones. *Fuel*, 2019, 235: 374–383
- 35 Dai C L, Cheng R, Sun X, et al. Oil migration in nanometer to micrometer sized pores of tight oil sandstone during dynamic surfactant imbibition with online NMR. *Fuel*, 2019, 245: 544–553
- 36 Wang K, Zhou Y H, Lai J, et al. Application of NMR technology in characterization of petrophysics and pore structure (in Chinese). *Chin J Scient Instrum*, 2020, 1–12 [王琨, 周航宇, 赖杰, 等. 核磁共振技术在岩石物理与孔隙结构表征中的应用. *仪器仪表学报*, 2020, 1–12]
- 37 Jiang Y Q, Liu X W, Fu Y H, et al. Evaluation of effective porosity in marine shale reservoir, western Chongqing (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2019, 40: 1233–1243 [蒋裕强, 刘雄伟, 付永红, 等. 渝西地区海相页岩储层孔隙有效性评价. *石油学报*, 2019, 40: 1233–1243]
- 38 Liu D K, Sun W, Ren D Z, et al. Quartz cement origins and impact on storage performance in Permian Upper Shihezi Formation tight sandstone reservoirs in the northern Ordos Basin, China. *J Pet Sci Eng*, 2019, 178: 485–496
- 39 Su J L, Dong W X, Feng J, et al. Quantitative study on surface bound water of clay with low field NMR (in Chinese). *Drill Fluid Compl Fluid*, 2018, 35: 8–12 [苏俊霖, 董汶鑫, 冯杰, 等. 黏土表面结合水的低场核磁共振定量研究. *钻井液与完井液*, 2018, 35: 8–12]
- 40 Tian H H, Wei C F, Tan L. Effect of freezing-thawing cycles on the microstructure of soils: A two-dimensional NMR relaxation analysis. *Cold Regions Sci Tech*, 2019, 158: 106–116
- 41 Iida T, Mori H, Mochizuki T, et al. Formation and dissociation of clathrate hydrate in stoichiometric tetrahydrofuran-water mixture subjected to one-dimensional cooling or heating. *Chem Eng Sci*, 2001, 56: 4747–4758
- 42 Koh C A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. *Chem Soc Rev*, 2002, 31: 157–167

- 43 Devarakonda S, Groysman A, Myerson A S. THF-water hydrate crystallization: An experimental investigation. *J Cryst Growth*, 1999, 204: 525–538
- 44 Liu Y, Song Y C, Li Q P. Detection of tetrahydrofuran hydrate formation with MRI and measurement of Saturation (in Chinese). *Chin J Magn Reson*, 2010, 27: 623–629 [刘瑜, 宋永臣, 李清平. 四氢呋喃水合物形成及饱和度的MRI检测. *波谱学杂志*, 2010, 27: 623–629]
- 45 Strobel T A, Koh C A, Sloan E D. Thermodynamic predictions of various tetrahydrofuran and hydrogen clathrate hydrates. *Fluid Phase Equilib*, 2009, 280: 61–67
- 46 Tian H H. The Study of NMR Detection on Water Migration and Phase Change in Multiphase Soil. Dissertation for Doctoral Degree. Wuhan: Institute of Rock & Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2014. 76 [田慧会. 多相土中水分迁移与相变过程的核磁共振探测方法研究. 博士学位论文. 武汉: 中国科学院武汉岩土力学研究所, 2014. 76]
- 47 Peng L, Ning F L, Li W, et al. Investigation on the effect of growth temperature and contact interface on surface characteristics of THF clathrate hydrates by atomic force microscopy (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2019, 49: 034612 [彭力, 宁伏龙, 李维, 等. 用原子力显微镜研究温度和接触界面对THF水合物形貌的影响. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2019, 49: 034612]

Formation characteristics of THF hydrate within media under a temperature gradient detected by multi-layer NMR

LI ShuaiJun^{1,2}, ZHANG Peng^{1*}, ZHANG LianHai^{1,3}, CHEN XuePing¹,
ZHAN Jing¹ & WU QingBai^{1,3}

¹ State Key Laboratory of Frozen Soil Engineering, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ Joint NMR Laboratory for Freeze-Thaw Processes in Soils, Lanzhou 730000, China

In nature, ground temperature proportionally varies with depth. The formation characteristics of hydrate within sediments under temperature gradient present an important reference value for the application of hydrate as a resource or technology. Using multi-layer nuclear magnetic resonance, the formation processes of tetrahydrofuran (THF) hydrate within silica gel powder containing different contents of solution was detected under a temperature gradient for the first time. The results showed that the formation processes present obvious heterogeneity in the vertical direction due to the temperature gradient. The difference in the contents of solution is responsible for the heterogeneity. Furthermore, the formation rates and the final conversions of THF hydrate were both significantly higher in the medium with higher contents of solution ($W_{\text{silica gel}}/W_{\text{solution}} = 1:1.5$). The average size of the hydrate particles formed within the segment of sample with higher subcooling degree might be smaller, but the final conversion of THF is the lowest. While the content of solution is lower ($W_{\text{silica gel}}/W_{\text{solution}} = 1:1$), the subcooling degree present positive correlation with the final THF conversion within the different segments of the sample. However, when the content of solution is higher, the solution is mainly confined in the large-size pores of medium. As a result, the formed solid hydrate can become new skeletons of medium. Therefore, the distribution of particles can be changed and the medium gradation optimized. Similarly, the distribution configuration and the law of liquid in media can also be affected. On the contrary, the skeleton structure of medium will not be affected within the media with lower content of solution.

THF hydrate, temperature gradient, multi-layer NMR, medium, content of liquid

PACS: 61.18.Fs, 61.50.Ks, 64.60.-i, 64.70.Dv, 64.60.Qb

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0057](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0057)