南海沉积物中甲烷水合物定压分解特性

张郁^{1,2,3}, 蔡晶^{1,2,3,4}, 李小森^{1,2,3*}, 陈朝阳^{1,2,3}, 颜克凤^{1,2,3}, 陈畅^{1,2,3}

1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;

2. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广州 510640;

3. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广州 510640;

4. 中国科学院大学, 北京 100049

*联系人, E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn

收稿日期: 2018-06-20; 接受日期: 2018-08-31; 网络出版日期: 2018-11-30

国家自然科学基金(编号: 51476174, 51576202, 51736009)、国家重点研发计划项目(编号: 2016YFC0304002, 2017YFC0307306)、广东省自然科学基金(编号: 2017A030313301)和广东省促进海洋经济发展专项资金项目(编号: GDME-2018D002)资助项目

摘要 在定压条件下, 实验研究了我国南海神狐海域沉积物中甲烷水合物的分解特性, 所使用的沉积物平均孔径为12.178 nm, 总孔容为 4.997×10^{-2} mL/g, 比表面积为 $16.412 \text{ m}^2/\text{g}$. 所用沉积物样品含水量为40%, 实验的温度范围为274.15–281.15 K, 分解压力范围为3.0–5.0 MPa. 实验结果表明, 海底沉积物中甲烷水合物在降压过程中就开始迅速分解, 分解过程造成体系温度迅速下降, 最低温度远低于冰点温度. 水合物的分解速率随着分解压力的降低而增大, 总的分解产气量以及水合物分解率也随着分解压力的降低而增大. 在不同温度的实验中, 产气速率随着实验温度的升高而增大, 总的分解产气量与初始的水合物量有关. 当分解压力低于实验温度下纯水的甲烷水合物平衡分解压力时, 水合物可以完全分解.

关键词 海洋沉积物, 甲烷水合物, 定压, 分解

PACS: 51.90.+r, 82.40.Qt, 82.33.Ln, 91.50.Hc

1 引言

天然气水合物广泛存在于海底沉积物以及大陆冻土带中, 是一种潜在的替代能源^[1,2], 我国已开展了大量的天然气水合物勘探工作, 结果显示我国青藏高原冻土层以及南海神狐海域、珠江口盆地等区域蕴含着丰富的天然气水合物资源, 据估算, 我国南海海域的资源量相当于650亿吨石油当量^[3,4]. 2017年, 中国地质调

查局在我国南海神狐海域开展了首次海域天然气水合物试采试验, 这次试开采成功是世界首次成功实现对泥质粉砂型天然气水合物的安全可控开采.

天然气水合物资源量的90%以上为泥质粉砂型, 从钻探结果来看, 我国神狐海域的沉积物富含黏土和粉砂, 水合物主要以均匀分布的形式赋存于细粒沉积物中^[5,6]. 海洋沉积物成分复杂, 其复杂的孔径、粒径分布等结构特性, 具有多孔介质的结构特性, 对水合物

引用格式: 张郁, 蔡晶, 李小森, 等. 南海沉积物中甲烷水合物定压分解特性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 034611

Zhang Y, Cai J, Li X S, et al. Dissociation behaviors of methane hydrate in marine sediments from South China Sea under constant pressure (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 034611, doi: 10.1360/SSPMA2018-00231

的生成分解过程有着重要的影响^[7]。沉积物中天然气水合物分解动力学的研究对了解海底天然气水合物分解机理、开采规律均有着重要的意义。

目前,国内外针对不同的介质特性,进行了大量的天然气水合物分解条件与分解动力学的研究。Handa等人^[8]在研究微孔玻璃介质中水合物分解特性时发现水合物的分解温度降低了8°C。Anderson等人^[9]实验测定了多孔介质中不同水合物的平衡分解条件,发现水合物的形成分解压力随着介质孔径的减小而增大。Clarke等人^[10]考虑到多孔介质毛细管力的影响建立了预测水合物在多孔介质中的生成分解条件的热力学模型。Liang等人^[11]测定了甲烷水合物在活性炭中的分解动力学数据,结果显示,甲烷水合物在活性炭中的分解速度非常快,该研究组同时建立了描述甲烷水合物在活性炭中分解动力学的数学模型。Yousif和Sloan^[12]在研究不同介质中水合物生成及分解实验时发现,水合物在多孔介质生成需要更低的温度或者更高的压力。多孔介质中水合物的分解速度较大时能够引起明显的温度降低,当分解温度接近冰点时会使体系中的水结冰,温度的降低会使体系中的水结冰从而中断分解过程。张郁等人^[13-15]使用硅胶作为多孔介质,系统地研究了不同粒径、不同孔径以及不同温压条件下甲烷水合物的生成分解特性。

虽然多孔介质中水合物的生成分解特性的研究已广泛开展, 但还比较缺乏甲烷水合物在真实沉积物中分解特性的研究. 相平衡研究表明, 南海沉积物中水合物的平衡分解压力要高于纯水体系, 并且平衡分解压力随着含水量的降低以及沉积物比表面积增大而升高^[16,17]. 沉积物的颗粒大小与比表面积也对水合物的饱和度有重要的影响^[18,19], 研究发现水合物的饱和度与沉积物中粒径大于125 μm 的砂含量具有较好的相关性, 水合物的饱和度与沉积物的比表面积呈现很好的负相关性. 目前针对水合物分解以及开采特性的研究主要以石英砂为介质^[20], 真实的海底沉积物具有复杂的组成与结构, 对水合物的稳定条件、水合物分布以及分解过程的影响也与石英砂有较大的区别. 水合物的形成分解特性是天然气水合物开采技术开发的基础, 研究海洋沉积物体系的水合物降压分解特性对促进我国海洋天然气水合物降压开采技术的发展具有重要的意义.

在本研究中,我们以南海神狐海域沉积物为介质,

测定了甲烷水合物在不同温度压力下定压分解实验数据, 实验的温度范围为274.15–281.15 K, 分解压力范围为3.0–5.0 MPa。研究了南海沉积物中甲烷水合物的分解速度及分解率等特性在不同分解压力及环境温度下的变化规律。

2 实验

2.1 实验装置

图1给出了水合物形成分解实验装置系统图, 其核心部分为不锈钢反应釜, 耐压20 MPa, 其内部直径为7 cm, 高14 cm, 有效体积为416 mL^[21]. 反应釜的压力通过压力控制阀控制, 精度为 $\pm 0.25\%$ MPa. 储气罐的体积为1091 mL, 用于收集反应釜中释放的气体. 反应釜与储气罐中布置有温度与压力传感器, 分别实时记录温度、压力随时间的变化. 温度传感器为Pt1000铂电阻, 精度 $\pm 0.05^\circ\text{C}$; 压力传感器的量程20 MPa, 精度 $\pm 0.25\%$. 电子天平和平流泵用于精确测量注入反应釜的液体质量, 压力范围0–20 MPa. 甲烷气瓶、压力调节阀等用于向反应釜中注入一定压力的气体. 实验装置整体放置于恒温水浴中, 控温范围 $-10\sim 30^\circ\text{C}$, 控温精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$. 实验所用气体为体积含量99.9%的纯甲烷气体, 由佛山华特气体有限公司提供.

2.2 实验样品

本实验所用的沉积物取自南海神狐海域, 水深 1600 m, 其样品编号为 ZSQD76。在实验前, 首先用去

图 1 水合物形成分解实验装置系统图

Figure 1 The experimental apparatus of gas hydrate formation and dissociation.

离子水对沉积物进行充分清洗3次, 除去沉积物中的盐离子, 将样品烘干. 然后分别对烘干后的沉积物样品的密度、粒径与孔径分布等参数进行测定. 根据测定, 沉积物的密度为2.268 g/mL(康塔仪器公司VPY30真实密度计). 通过激光粒度仪(马尔文仪器公司2000E)测得其粒径分布如图2所示, 其粒径在0.1–1000 μm 之间. 使用扫描电子显微镜(日本日立公司S4800)拍摄其表面, 图3为沉积物样品扫描电子显微镜图. 从电子显微镜图上我们可以看出南海神狐沉积物为复杂多孔介质结构, 同时颗粒表面具有大量不规则的微孔. 为了进一步测定沉积物颗粒表面的孔隙结构特征, 利用全自动比表面积与孔径分析仪(康塔仪器公司ASIQMO002-2型)(图4), 测得沉积物比表面积16.412 m^2/g , 总孔容为 $4.997 \times 10^{-2} \text{ mL/g}$, 平均孔径为12.178 nm.

2.3 实验过程

将清洗烘干后的沉积物与一定质量的去离子水充分混合, 配制含水量(水的体积比泥的体积)为40%的沉积物样品. 将制备好的沉积物样品填充到反应釜中, 所用沉积物的质量为177.6 g, 去离子水的质量为52.21 g, 填充后反应釜中气体体积为285.7 mL. 用甲烷气体对反应釜冲洗4–5次以排除反应釜空气等杂质. 随后将水浴的温度设定为预定的实验温度, 当整个系统的温度稳定以后, 由储气罐向反应釜中注入甲烷气体到14.4 MPa, 关闭阀门, 开始生成水合物. 当反应釜中的压力不再发生变化时, 水合物的生成实验结束.

当水合物生成完成后, 开始降压分解实验. 打开压

图2 沉积物粒径分布图

Figure 2 Distribution of particle size of the sea mud.

图3 沉积物样品扫描电子显微镜图

Figure 3 Scanning electron micrographs of the sea mud.

图4 累计孔隙体积随孔径分布图

Figure 4 Distribution of cumulative void volume with pore diameter.

力控制阀降低反应釜中的压力, 所释放的气体进入到储气罐中. 当反应釜中的压力达到实验所需的压力时, 通过压力控制阀保持反应釜内压力恒定进行水合物分解. 当反应釜与储气罐中的压力不再发生变化时, 认为水合物分解结束. 实验过程中反应釜中压力、温度随时间的变化由数据采集系统实时记录.

实验过程中水合物分解产气由储气罐与反应釜中的压力变化计算获得, 其计算公式如下:

$$n = \left(\frac{P_c V_c}{Z_c R T_c} + \frac{P_s V_s}{Z_s R T_s} \right)_t - \left(\frac{P_c V_c}{Z_c R T_c} + \frac{P_s V_s}{Z_s R T_s} \right)_0, \quad (1)$$

式中, P 为压力; V 为气体体积; T 为温度, 单位K; Z 为甲烷气体的压缩因子; 下标c表示反应釜; s表示储气罐; t

表示实验过程中实时的时间; 0为实验开始时间. 压缩因子采用SRK状态方程计算.

3 结果与讨论

本研究共进行了6组甲烷水合物在沉积物中的定压分解实验, 详细实验见表1. 实验的温度范围为274.15–281.15 K, 分解压力范围为3.0–5.0 MPa.

图5给出了实验过程中反应釜内温度压力变化以及储气罐的压力变化图, 实验温度为276.15 K, 水合物分解压力为4.5 MPa. 图中 P_c 为反应釜的压力, T_c 为反应釜中的温度, P_s 为储气罐中的压力. 从图中可以看出, 随着实验开始, 反应釜中的气体被释放, 压力开始快速地下降到预定的分解压力, 整个降压的过程在1 min左右. 同时, 随着气体的释放, 储气罐中的压力开始快速地上升. 在降压过程中, 反应釜中的温度也开始迅速地下降, 最低温度为268.35 K, 降温的幅度达到7.8 K, 说明随着压力的降低, 沉积物中的甲烷水合物开始分解. 由于水合物分解吸热造成沉积物体系的温度快速下降. 在前期的研究中发现, 沉积物中水合物的平衡分解压力要明显高于纯水体系. 在本实验中, 实验温度为276.15 K, 根据计算, 对应的纯水体系的甲烷水合物平衡分解压力为3.71 MPa^[22], 降压过程以及定压分解过程中的体系压力均明显高于甲烷水合物的平衡分解压力. 而在降压过程, 水合物就开始产生了显著地分解, 说明在海底沉积物中, 水合物的分解压力要明显高于纯水体系. 另外, 由于水在结冰过程中的相变热与水合物分解的相变热接近, 在石英砂体系的水合物降压分解过程中发现, 体系的温度可以降低到冰点^[23]. 而在本实验中, 体系的最低温度达到了

268.35 K, 说明在沉积物中水的冰点也要明显低于纯水体系, 水合物分解可以使体系达到更低的温度, 有利于外部环境的传递, 促进水合物的分解.

图6给出了实验过程中反应釜、储气罐内的气体量以及计算获得水合物的分解气体量, 图中 n_c 为反应釜的甲烷气体量, n_s 为储气罐中甲烷气体量, n_{decom} 为水合物分解产生的甲烷气体量. 实验温度为276.15 K, 水合物分解压力为4.5 MPa. 从图中可以看出, 由于压力控制的精度限制, 反应釜与储气罐中的气体量均有比较明显的波动, 不能体现水合物连续分解的情况. 而根据方程(1)计算获得的水合物分解气体量具有较好的连续性, 在降压过程中分解产气量较大, 在定压分解过程中, 分解产气速度呈逐渐降低的趋势.

图7给出了在相同的实验温度, 不同的分解压力下实验中水合物分解产气量随时间变化图, 实验温度为276.15 K, 分解压力分别为3.0, 4.5, 5.0 MPa, 图8给出了图7中实验在定压阶段分解产气量随时间变化图. 从图中可以看出, 水合物分解产气量随着分解压力的降低而增大, 同时分解时间随着分解压力的降低而减小. 从表1中可以看出, 水合物在276.15 K时的平衡分解压力为3.71 MPa, 因此在3.0 MPa时, 水合物可以完全的分解, 产气量最高. 而在4.5与5.0 MPa的实验中, 分解压力高于纯水体系甲烷水合物的平衡分解压力, 说明沉积物中水合物的分解压力要高于纯水体系. 但在4.5与5.0 MPa的实验中, 水合物不能完全被分解, 总的分解产气量以及水合物分解率随着分解压力的降低而增大. 说明在沉积物体系中, 甲烷水合物的平衡分解压力不是一个确定的值, 部分水合物具有较高的平衡分解压力, 部分水合物具有较低的平衡分解压力. 而在定压分解阶段, 分解压力为4.5 MPa时分解产气量最高,

表1 实验条件与结果

Table 1 The conditions and results of the experiments

Run	T (K)	分解压力 (MPa)	纯体系甲烷水合物平衡分解压力 (MPa)	水合物总含气量 (mol)	最终气体分解量 (mol)
1	274.15	3.0	2.78	0.452	0.402
2	276.15	3.0	3.71	0.451	0.449
3	276.15	4.5	3.71	0.449	0.435
4	276.15	5.0	3.71	0.448	0.385
5	279.15	3.0	4.97	0.431	0.429
6	281.15	3.0	6.64	0.414	0.419

图 5 (网络版彩图)反应釜内温度压力变化以及储气罐的压力变化图(276.15 K, 4.5 MPa)

Figure 5 (Color online) Profiles of the pressure and temperature in the reactor and the pressure in the supply vessel (276.15 K, 4.5 MPa).

图 6 (网络版彩图)反应釜与储气罐内气体量与水合物分解产气量随时间变化(276.15 K, 4.5 MPa)

Figure 6 (Color online) Moles of the gas in the reactor and the supply vessel and the gas dissociated from hydrate (276.15 K, 4.5 MPa).

这可能是由于在3.0 MPa下水合物的分解速度最快, 更多的水合物在降压阶段就已经分解, 造成了定压阶段分解产气量较少.

图9给出了不同分解压力实验中反应釜内温度随时间变化图. 从图中可以看出, 分解过程中的最低温度随着分解压力的降低而降低, 但差别不是很明显. 随着反应的进行, 体系温度在达到最低温度后开始逐渐上升, 上升的速度随着分解压力的降低而降低, 说明由于较快的水合物分解速度需要吸收更多的热量, 造成体系升温速度更慢.

图10给出了相同的分解压力, 不同温度的实验中

图 7 (网络版彩图)不同分解压力下分解气体量随时间变化

Figure 7 (Color online) Mole changes of gas dissociated from hydrate in the experiment with different dissociation pressure.

图 8 (网络版彩图)不同分解压力下定压阶段分解气体量随时间变化

Figure 8 (Color online) Mole changes of gas dissociated from hydrate during the constant-pressure periods in the experiment with different dissociation pressure.

水合物分解产气量随时间变化图, 实验温度为274.15, 279.15与281.15 K, 分解压力为3.0 MPa, 图11给出了在定压阶段分解产气量随时间变化图. 从图中可以看出, 274.15 K的实验中, 最终的分解产气量最低, 而279.15 K的实验中最终分解产气量最高, 但与281.15 K的实验较为接近. 从表1中可以看出, 由于在较低的实验温度下, 水合物在生成过程中的最终气体消耗量也更大, 274.15 K的实验中的最终分解产气量也要小于分解前水合物的总含气量, 说明水合物在分解实验结束后并未完全分解. 纯水体系甲烷水合物在274.15 K

图 9 (网络版彩图)不同分解压力下反应釜内温度随时间变化

Figure 9 (Color online) Temperature changes in the reactor in the experiment with different dissociation pressure.

的平衡分解压力为2.78 MPa, 略低于实验过程中的分解压力, 造成了水合物的不完全分解. 在279.15与281.15 K的实验中, 实验分解压力要低于水合物在纯水条件下的平衡压力, 因此水合物可以完全分解, 最终的分解产气量与实验前水合物总含气量接近. 274.15 K下水合物的分解速度明显要低于279.15与281.15 K的实验, 水合物分解时间更长, 而279.15与281.15 K的分解速度与分解时间较为接近.

在定压分解阶段, 279.15 K的实验中水合物分解速度要高于281.15 K的实验, 这可能是由于在降压阶段, 279.15 K的实验中水合物分解更少, 定压阶段开始时更多的水合物量造成了后期更快的分解产气速度. 结合图10可以看出, 降压阶段的水合物分解产气量随着实验温度的升高而增大, 说明更高的温度适合水合物的分解, 但在定压阶段水合物的分解产气速度也会受到水合物含量的影响.

4 结论

本文以南海沉积物为介质, 研究了不同温度以及不同分解压力条件下水合物的定压分解特性. 实验的温度范围为274.15–281.15 K, 压力范围为3.0–5.0 MPa. 首先对沉积物样品特性进行了测定, 所用的沉积物平均孔径为12.178 nm, 总孔容为 4.997×10^2 mL/g. 分解实验结果表明: 在海底沉积物中, 甲烷水合物可以在压力

图 10 (网络版彩图)不同分解温度下分解气体量随时间变化

Figure 10 (Color online) Mole changes of gas dissociated from hydrate in the experiment with different experimental temperature.

图 11 (网络版彩图)不同分解温度下定压阶段分解气体量随时间变化

Figure 11 (Color online) Mole changes of gas dissociated from hydrate during the constant-pressure in the experiment with different experimental temperature.

高于纯水体系平衡分解压力时分解, 说明沉积物中水合物的分解压力要高于纯水体系. 沉积物中甲烷水合物在降压过程中就开始迅速分解, 分解过程造成体系温度迅速下降, 最低温度远低于冰点温度, 也明显低于石英砂体系的甲烷水合物分解. 在不同的分解压力下, 水合物的分解产气速率随着分解压力的降低而增大. 当分解压力高于纯体系甲烷水合物的平衡分解压力时, 水合物不能完全被分解, 总的分解产气量以及水合物分解率随着分解压力的降低而增大. 在不同温

度的实验中, 产气速率随着实验温度的升高而增大, 总的分解产气量与初始的水合物量有关. 当分解压力低于实验温度下纯水的甲烷水合物平衡分解压力时, 水合物可以完全分解.

参考文献

- 1 Sloan E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008
- 2 Kvenvolden K A. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proc Natl Acad Sci*, 1999, 96: 3420–3426
- 3 Yang S X, Zhang H Q, Wu N Y, et al. High concentration hydrate in disseminated forms obtained in Shenhu Area, north slope of South China Sea. In: Proceeding of the 6th ICGH. Vancouver. British Columbia, 2008
- 4 Zhang H Q, Yang S X, Wu N Y, et al. Successful and surprising results for China's first Gas Hydrate Drilling Expedition. *Fire Ice, Meth Hydr News (Nat Energy Technol Lab, US Dep of Energy, Washington DC)*, 2007, 7: 6–9
- 5 Liu C, Ye Y, Meng Q, et al. The characteristics of gas hydrates recovered from Shenhu Area in the South China Sea. *Mar Geol*, 2012, 307-310: 22–27
- 6 Chen F, Zhou Y, Su X, et al. Gas hydrate saturation and its relation with grain size of the hydrate-bearing sediments in the Shenhu Area of northern South China Sea (in Chinese). *Mar Geol Quat Geol*, 2011, 31: 95–100 [陈芳, 周洋, 苏新, 等. 南海神狐海域含水合物层粒度变化及与水合物饱和度的关系. *海洋地质与第四纪地质*, 2011, 31: 95–100]
- 7 Wang J S, Gao Y Y, Li Q, et al. Grain size constraint on gas hydrate occurrence: Evidence from sediment size during IODP 311 (in Chinese). *Adv Earth Sci*, 2007, 22: 659–665 [王家生, 高钰涯, 李清, 等. 沉积物粒度对水合物形成的制约: 来自IODP 311航次证据. *地球科学进展*, 2007, 22: 659–665]
- 8 Handa Y P, Stupin D Y. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica gel pores. *J Phys Chem*, 1992, 96: 8599–8603
- 9 Anderson R, Llamado M, Tohidi B, et al. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 3507–3514
- 10 Clarke M A, Pooladi-Darvish M, Bishnoi P R. A method to predict equilibrium conditions of gas hydrate formation in porous media. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 2485–2490
- 11 Liang M, Chen G, Sun C, et al. Experimental and modeling study on decomposition kinetics of methane hydrates in different media. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 19034–19041
- 12 Yousif M H, Sloan E D. Experimental investigation of hydrate formation and dissociation in consolidated porous media. *SPE Reservoir Eng*, 1991, 6: 452–458
- 13 Zhang Y, Li X S, Chen Z Y, et al. Effects of particle and pore sizes on the formation behaviors of methane hydrate in porous silica gels. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 35: 1463–1471
- 14 Zhang Y, Wu H J, Li X S, et al. Dissociation behavior of methane hydrate in porous media (in Chinese). *Chem J Chin Univ*, 2010, 31: 1848–1854 [张郁, 吴慧杰, 李小森, 等. 多孔介质中甲烷水合物的分解特性. *高等学校化学学报*, 2010, 31: 1848–1854]
- 15 Zhang Y, Wu H J, Li X S, et al. Experimental study on formation behavior of methane hydrate in porous media. *Acta Chim Sin*, 2011, 69: 2221–2227 [张郁, 吴慧杰, 李小森, 等. 多孔介质中甲烷水合物的生成特性的实验研究. *化学学报*, 2011, 69: 2221–2227]
- 16 Sun S, Ye Y, Liu C, et al. *P-T* stability conditions of methane hydrate in sediment from South China Sea. *J Nat Gas Chem*, 2011, 20: 531–536
- 17 Zhang Y, Li X, Wang Y, et al. Methane hydrate formation in marine sediment from South China Sea with different water saturations. *Energies*, 2017, 10: 561–573
- 18 Zhang Y, Li X S, Wang Y, et al. Decomposition conditions of methane hydrate in marine sediments from South China Sea. *Fluid Phase Equilib*, 2016, 413: 110–115
- 19 Zhang H, Lu H L, Liang J Q, et al. The methane hydrate accumulation controlled compellingly by sediment grain at Shenhu, northern South China Sea (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 388–397 [张辉, 卢海龙, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域沉积物颗粒对天然气水合物聚集的主要影响. *科学通报*, 2016, 61: 388–397]
- 20 Li X S, Xu C G, Zhang Y, et al. Investigation into gas production from natural gas hydrate: A review. *Appl Energy*, 2016, 172: 286–322
- 21 Zhang Y, Li X S, Chen Z Y, et al. Formation behaviors of methane hydrate in porous media below freezing point (in Chinese). *Geoscience*, 2016,

- 30: 922–928 [张郁, 李小森, 陈朝阳, 等. 冰点下多孔介质中甲烷水合物的生成特性. 现代地质, 2016, 30: 922–928]
- 22 Li X S, Zhang Y, Li G, et al. Gas hydrate equilibrium dissociation conditions in porous media using two thermodynamic approaches. *J Chem Thermodyn*, 2008, 40: 1464–1474
- 23 Wang Y, Feng J C, Li X S, et al. Large scale experimental evaluation to methane hydrate dissociation below quadruple point in sandy sediment. *Appl Energy*, 2016, 162: 372–381

Dissociation behaviors of methane hydrate in marine sediments from South China Sea under constant pressure

ZHANG Yu^{1,2,3}, CAI Jing^{1,2,3,4}, LI XiaoSen^{1,2,3*}, CHEN ZhaoYang^{1,2,3},
YAN KeFeng^{1,2,3} & CHEN Chang^{1,2,3}

¹ Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

² Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

³ Key Laboratory of Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

⁴ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

The dissociation behaviors of methane hydrate under constant pressure in the marine sediments from the South China Sea were experimental studied. The experiments were carried out in a high-pressure reactor with the effective volume of 416 cm³. The marine sediments with mean pore diameter of 12.178 nm and total pore volume of 4.997×10² mL/g, surface area of 16.412 m²/g were used for the experiments. The mass fraction of water in the marine sediments is 40%. The methane hydrate was formed at the initial pressure of 14.4 MPa and dissociated by depressurization through the gas release from the reactor to the supply vessel with the volume of 1091 cm³. The moles of the gas released were calculated by the pressure change in the supply vessel. The dissociation experiments were carried out at the temperature range of 274.15–281.15 K and the dissociation pressure range of 3.0–5.0 MPa. The experimental results show that the hydrate begins to dissociate during the depressurization period, resulting in the significant decrease of the temperature in the reactor to be below the melting-point due to that the hydrate dissociation is an endothermal process. The lowest temperature during the hydrate dissociation in marine sediments is significantly lower than that in silica sands. The methane hydrate can dissociate when the pressure is higher than the equilibrium dissociation pressure for bulk methane hydrate. The dissociation rate of methane hydrate, the final gas dissociated from the hydrate and the final hydrate dissociation ratio increase with the decrease of dissociation pressure. For the experiments with different experimental temperature, the hydrate dissociation rate increases with the increase of the experimental temperature, and the final gas dissociated from hydrate is affected by the initial hydrate saturation in the marine sediments. The hydrate can dissociate completely when the dissociation pressure is lower than the equilibrium hydrate dissociation pressure corresponding to the experimental temperature for the bulk hydrate.

marine sediments, methane hydrate, constant-pressure, dissociation

PACS: 51.90.+r, 82.40.Qt, 82.33.Ln, 91.50.Hc

doi: [10.1360/SSPMA2018-00231](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00231)