



Study on the Effect of Clay Minerals on CO₂ Hydrate Formation

Yuze Han¹, Yu Feng¹, Yang Ge², Qingping Li², Lei Yang^{1,3,*}, Lunxiang Zhang^{1,3}, Yongchen Song¹

¹Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of the Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian, China

²State Key Laboratory of Natural Gas Hydrates, China National Offshore Oil Corporation, Beijing, China

³Ningbo Institute of Dalian University of Technology, Ningbo, China

Email address:

yuze0420yuen@mail.dlut.edu.cn (Yuze Han), fengyu2019@mail.dlut.edu.cn (Yu Feng), 121747387@qq.com (Yang Ge),

liqp@cnooc.com.cn (Qingping Li), leiyang@dlut.edu.cn (Lei Yang), lunxiangzhang@dlut.edu.cn (Lunxiang Zhang),

songyc@dlut.edu.cn (Yongchen Song)

*Corresponding author

To cite this article:

Yuze Han, Yu Feng, Yang Ge, Qingping Li, Lei Yang, Lunxiang Zhang, Yongchen Song. (2024). Study on the Effect of Clay Minerals on CO₂ Hydrate Formation. *Science Discovery*, 12(2), 27-32. <https://doi.org/10.11648/j.sd.20241202.12>

Received: 12 March 2024; Accepted: 29 March 2024; Published: 12 April 2024

Abstract: With the massive emission of greenhouse gases, global warming has become an important challenge for human beings at present. Storing carbon dioxide in the form of solid hydrates in the ocean is an effective strategy to mitigate climate warming. Clay in the ocean may have an effect on hydrate formation and CO₂ storage. In this study, montmorillonite and kaolinite were selected as clay minerals, and the effects of clay particles on CO₂ hydrate formation in suspensions with different mass fractions were experimentally analyzed. The results showed that the clay particles were able to promote hydrate nucleation and shorten the induction time, but the final amount of hydrate was reduced, which was related to the bound water. CO₂ hydrate storage in clay minerals with different water contents was investigated. The amount of CO₂ storage in montmorillonite minerals first decreased and then increased with the increase of water content, while the amount of storage in kaolinite minerals increased. The reason was that the amount of bound water on the surfaces of montmorillonite and kaolinite was different, and the stronger bound water was difficult to form hydrates. The results revealed the effect of clay particles on CO₂ hydrate formation and provided some experimental support for the CO₂ storage by hydrate method in the ocean.

Keywords: Carbon Dioxide Storage, Hydrate, Clay, Induction Time

黏土矿物对二氧化碳水合物封存特性影响研究

韩宇泽¹, 冯宇¹, 葛阳², 李清平², 杨磊^{1,3*}, 张伦祥^{1,3}, 宋永臣¹

¹大连理工大学能源与动力学院海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 大连, 中国

²中海油研究总院天然气水合物国家重点实验室, 北京, 中国

³大连理工大学宁波研究院, 宁波, 中国

邮箱

yuze0420yuen@mail.dlut.edu.cn (韩宇泽), fengyu2019@mail.dlut.edu.cn (冯宇), 121747387@qq.com (葛阳),

liqp@cnooc.com.cn (李清平), leiyang@dlut.edu.cn (杨磊), lunxiangzhang@dlut.edu.cn (张伦翔), songyc@dlut.edu.cn (宋永臣)

摘要: 随着温室气体的大量排放, 全球气候变暖成为当前人类面临的重要挑战之一。将CO₂以固体水合物形式封存在海洋中是缓解气候变暖的有效策略。黏土是海洋环境的重要成分之一, 会对水合物的生成和CO₂的封存产生影响。本研究选取蒙脱石和高岭石作为黏土矿物, 实验分析了悬浮液中不同质量分数的黏土颗粒对CO₂水合物形成的影响, 结

果表明黏土颗粒能够促进水合物成核, 缩短诱导时间, 但由于结合水的存在使得水合物生成量减少。对不同含水率的黏土矿物中 CO_2 水合物封存情况进行了研究, 随着含水率增加, 蒙脱石矿物中 CO_2 封存量先减少后增加, 高岭石矿物中封存量则随含水率增加而增加。这是因为蒙脱石和高岭石表面赋存的结合水量不同, 较强的结合水难以形成水合物。实验结果揭示了黏土颗粒在 CO_2 水合物形成中的影响, 为海洋中水合物法封存 CO_2 提供了实验支持。

关键词: 二氧化碳封存, 水合物, 黏土, 诱导时间

1. 引言

化石能源的过度利用造成了二氧化碳气体的大量排放, 大气中温室气体的浓度越来越高, 全球气候变暖成为当前备受关注的环境问题, 二氧化碳减排已然成为当今社会的共识[1-2]。受制于新能源开发和节能技术的发展限制, 传统化石能源短期内依然会得到持续使用。碳捕集和封存(CCS)作为一种直接的负碳技术被认为是相对有效的减排方式[3, 4]。随着近年来天然气水合物资源开采和气体水合物技术的深入研究, 有人提出将 CO_2 以固体水合物形式封存在海洋环境中[5, 6]。水合物是由主体分子即水分子以氢键相互结合形成笼形孔穴, 将客体分子包络在其中所形成的非化学计量的类冰结晶化合物[7, 8]。在标准状况下, 1m^3 水合物能够储存 $120\text{-}160\text{m}^3$ 的 CO_2 气体, 且在合适的温度压力条件下水合物能够长期保持稳定[9]。所以水合物法固定 CO_2 被认为是一种安全高效稳定的碳封存方法, 成为当前缓解全球气候变暖的有效策略, 该技术具有很大的应用前景。

海洋提供巨大封存空间的同时也存在着很多的不确定性。海洋环境是复杂多变的, 海水中的各种物质都可能会对水合物的形成产生影响。研究发现海洋中的盐类通过降低 CO_2 在水中的溶解度以及水分子与离子之间的静电相互作用, 对 CO_2 水合物形成产生抑制, 对 CO_2 水合物形成产生抑制, 并且 MgCl_2 的抑制效果强于 NaCl [10-12]。Liu等人[13, 14]利用低场核磁共振技术对水合物形成过程监测, 发现海洋中的代谢分子和酸性可溶有机物可以促进水合物的生成, 而蛋白质与之相反。Jadav等人[15]发现微生物产生的生物表面活性剂(鼠李糖脂和表面活性素)可以缩短诱导时间, 提高气体向水合物的转化率, 从而促进水合物的生成动力学, 且显示出比化学试剂SDS [16]更有效的性能。另外, 研究表明多孔介质中水合物的生成速率高于体相水, 并且 CO_2 气体的消耗量随硅砂颗粒尺寸的减小而增加[17, 18]。

从海底天然气水合物储层取样分析表明海洋沉积物并不是单一的砂质多孔介质, 还富含黏土矿物[19-21]。黏土矿物具有复杂的非线性动力特性, 受多种因素的综合影响, 形成了一种独特的多相分散系[22, 23]。已经有研究表明悬浮液中的钠蒙脱石会促进水合物成核, 但随质量分数的增加, 延缓成核后生长[24]。考虑到天然黏土矿物表面带有负电荷, 黏土颗粒与水之间可能发生相互作用, Taehyung等人在水合物形成中施加电场, 发现黏土表面的极化水分子促进了水合物的成核动力学[25]。黏土矿物广泛存在于海水和沉积物中, 是气体水合物形成和分布的重要影响因素[26]。在多孔介质的水合物形成过程中黏土颗粒会影响水的迁移, 并促进水向水合物的转化[27]。Ma发现由于黏土颗粒的膨胀引起毛细管力增加, 含黏土沉积

物中含水率增加时, 水向水合物的转化率有所降低[28]。研究海洋环境下的二氧化碳水合物封存时, 有必要考虑沉积物中的黏土组分及其对水合物生成的影响。虽然目前对海洋环境中各因素对水合物生成的影响已经有较多研究, 但针对黏土体系的研究较少, 黏土颗粒对 CO_2 水合物生成动力学的影响仍然不够明确, 有待进一步分析。

本次工作, 针对黏土矿物对二氧化碳水合物形成的影响进行了实验研究。利用定量检测系统分析了不同浓度下蒙脱石和高岭石悬浮液中 CO_2 水合物生成时的诱导时间和气体消耗量, 研究了不同含水率黏土矿物沉积物中 CO_2 的封存情况。实验结果有助于理解黏土颗粒在水合物形成动力学中的作用, 为在海洋环境中以水合物法封存 CO_2 提供一定的实验支持。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

二氧化碳气体由中国大连特种气体有限公司提供, 纯度为99.99%; 去离子水通过实验室去离子水机制备; 蒙脱石和高岭石由中国古丈县山磷石语矿产品有限公司提供, 纯度为99%, 中位粒径为 $15\mu\text{m}$, 密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。图1所示为实验所用蒙脱石和高岭石样品及其SEM图像。

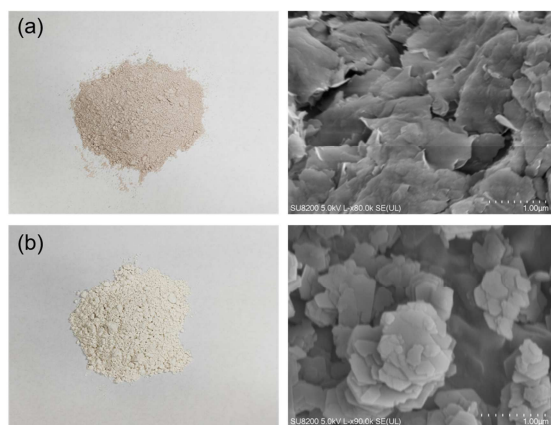


图1 (a) 蒙脱石样品及其SEM图; (b) 高岭石样品及其SEM图。

2.2. 实验装置

本文采用图2所示的定量测量系统实验装置。该系统的主体部分是一个不锈钢的高压反应釜, 最大承受压力可达 20MPa , 有效体积为 110mL 。高压反应釜通过气体管路和减压阀与ISCO泵以及二氧化碳气瓶相连。实验过程中, 通过恒温水浴箱控制反应釜内部温度, 温度控制范围为 $263.15\text{-}323.15\text{K}$, 精度为 0.01K 。反应釜连接温度传感器

和压力传感器, 温度传感器为PT100型热电偶, 精度为0.01K, 压力传感器精度为0.01MPa。通过数据采集系统和MCGS软件记录实验过程中的温度和压力数据。

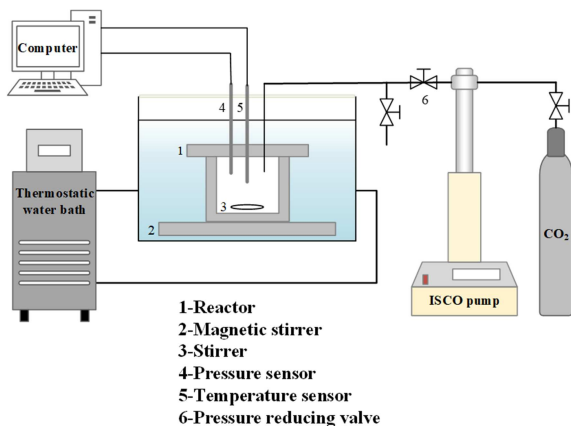


图2 二氧化碳封存定量测量系统示意图。

2.3. 实验步骤

样品配备和实验过程如下。首先将黏土矿物在383.15K的恒温烘箱中干燥24小时, 然后在室温下分别称取定量蒙脱土或高岭土, 按比例加入去离子水, 混合均匀, 得到所需质量分数的黏土悬浮液和黏土矿物。将悬浮液或黏土矿物放入高压反应釜, 然后将反应釜放入水浴箱中。连接二氧化碳气瓶, 加压至1MPa左右, 短暂等待后排出气体, 按此过程用二氧化碳气体吹扫反应釜内部3次, 以排除釜内空气。设定水浴温度为275.15K, 待系统温度稳定后, 将二氧化碳通入高压反应釜至所需压力, 直至反应釜内温度、压力得到首次平衡, 在恒容条件下进行实验。记录实验过程中温度和压力变化。二氧化碳气体被消耗, 反应釜内压力逐渐下降, 当压力没有明显变化时, 结束实验。

2.4. 计算方法

实验过程中, 随着气体消耗, 二氧化碳气体摩尔数减少, 釜内压力降低。以注气结束为时间起始点, 到任意时间 t 的二氧化碳累积封存量为时间 $t=0$ 时釜内二氧化碳摩尔数与时间 $t=t$ 时二氧化碳摩尔数之差。具体通过下式计算:

$$\Delta n_{CO_2} = \frac{P_0 V_{CR}}{z_0 RT_0} - \frac{P_t V_{CR}}{z_t RT_t}$$

其中, P_0 和 T_0 分别是时间 $t=0$ 时反应釜内的压力和温度, P_t 和 T_t 分别是时间 $t=t$ 时反应釜内的压力和温度; V_{CR} 是反应釜内气体所占体积, 在实验过程中基本保持不变; z 是二氧化碳气体的压缩因子, 通过BWRS状态方程[29]得到。

3. 结果与讨论

3.1. 黏土颗粒对水合物诱导时间的影响

水合物的形成过程可以分为三个阶段: 气体溶解期、诱导成核期和快速生长期。水合物的成核和生长类似盐类的结晶过程, 在结晶成核大量出现以及水合物快速生长之

前有很长一段时间系统的宏观特征不会表现出大的变化, 这就是诱导时期。水合物生成的时间长短主要取决于诱导时间, 其定义为从系统开始处于平衡到第一次出现可视水合物晶体所经历的时间[30]。本实验中以注气结束系统稳定后到温度曲线出现上升峰的时间作为诱导时间。

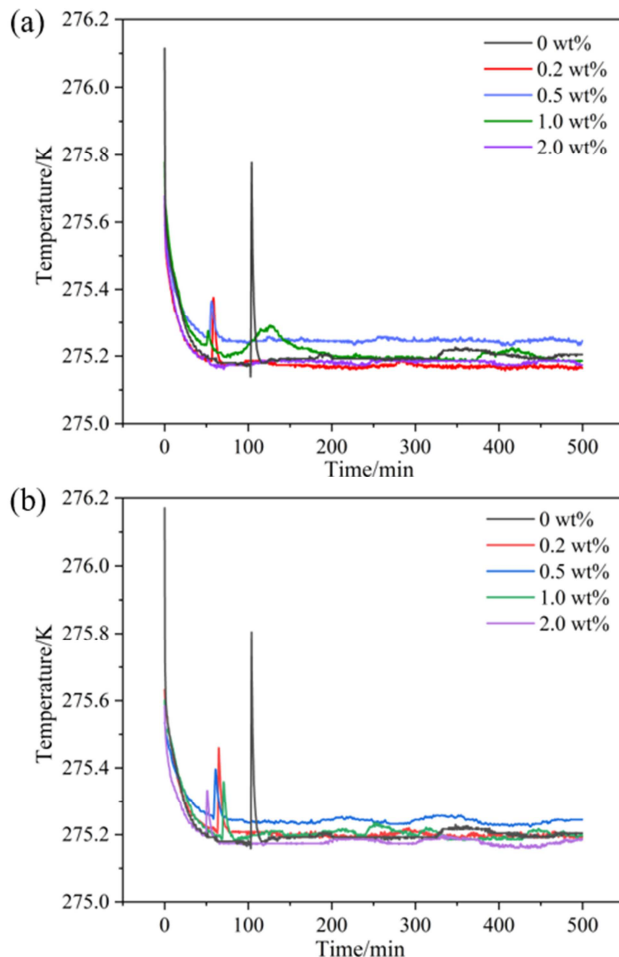


图3 不同质量分数的(a) 蒙脱石悬浮液, (b) 高岭石悬浮液中水合物生成过程温度变化曲线。

实验组1~9分别进行了纯水和不同质量分数的蒙脱石和高岭石悬浮液中的 CO_2 水合物生成实验, 实验过程中的温度变化情况如图3所示。初始阶段, 由于 CO_2 气体的快速注入, 釜内温度快速上升至276K左右, 初始注入压力为3MPa。而后温度下降至恒温水浴箱设定的275.15K, 以及 CO_2 气体在水中的溶解, 釜内压力开始下降, 这就是气体溶解期和诱导成核期。水合物的生成是放热过程, 温度曲线的突然上升表明水合物开始形成, 由此进入快速生长期, 随后由于水合物生成速率下降, 水合物生成时的放热量小于向恒温水浴传递的热量, 釜内温度逐渐降低至水浴设定温度, 气体消耗速度减慢, 压力下降速度也逐渐趋缓, 当温度和压力都基本保持不变时, 水合物形成结束。

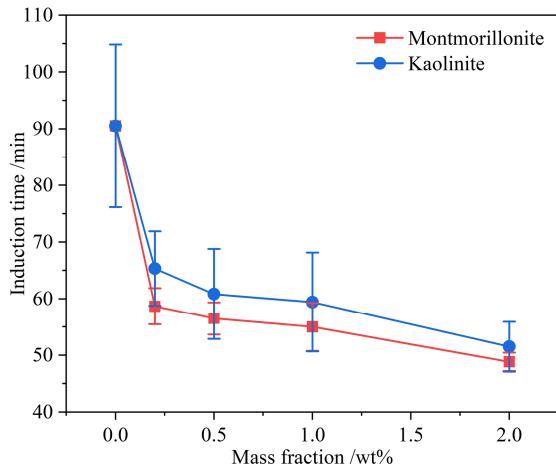


图4 悬浮液中CO₂水合物诱导时间与黏土质量分数的关系。

悬浮液中温度峰出现的时间明显早于纯水体系,而且不同黏土质量分数的温度峰出现的时间和峰值的大小有所不同。由此测试了不同质量分数悬浮液中CO₂水合物生成的诱导时间,如图4所示。可以发现,与纯水系统中相比,黏土的加入均促进了成核,大幅缩短了诱导时间。随着黏土质量分数从0.2wt%增加到2.0wt%,蒙脱石悬浮液中诱导时间从58.7min缩短到48.3min,高岭石悬浮液中诱导时间从65.3min缩短到51.5min。另外,从图3中得知,随着黏土质量分数的增加,水合物成核时的温度峰值越来越低,说明水合物生长过程释放的热量减少,是水合物的生长速率减慢所致。黏土悬浮液中的粘度随着黏土质量分数的增加而增加,使得悬浮液体系内气液之间的传质阻力增加,降低了CO₂气体在水中的扩散[31],从而一定程度上减缓了水合物的生长。当然,悬浮液中温度峰值远远低于纯水体系,还有另外一个原因,黏土颗粒的加入增强了传热[32],促进了釜内体相水向釜壁的换热效果,使得水合物生成时放出的热量较快传递到恒温水箱中,从而减小了水合物生成时的温度波动。

3.2. 黏土颗粒对CO₂封存量的影响

根据实验开始和结束时的釜内温度压力数据,对整个过程中各实验组的CO₂气体消耗量进行了分析,如图5所示。蒙脱石和高岭石的加入均抑制了CO₂水合物的最终形成。随着黏土质量分数的增加,在蒙脱石悬浮液中,CO₂的最终消耗量从55.2mmol减少至52.8mmol;高岭石悬浮液中,CO₂的最终消耗量从56.8mmol降低至49.4mmol,均低于纯水体系中57.6mmol的气体消耗量。这种差异除了归因于黏土颗粒使得粘度增加,限制了气液接触外,主要还可能与黏土颗粒表面性质有关。黏土颗粒特殊的晶体结构使其在遇水后产生静电引力,黏土附近的水被束缚在扩散双层(DDL)中,这些水分子紧密排列在黏土颗粒表面,成为“结合水”[33, 34]。结合水的活性与自由水相比大幅降低,在体相水形成水合物的温压条件下,结合水很难参与形成水合物[35]。因为结合水的存在,体相水中自由水的含量减少,成为限制水合物生长的重要因素。所以与纯水体系相比,悬浮液中最终参与水合物生成的水量减少,使得CO₂的最终封存量最多降低了14.3%。

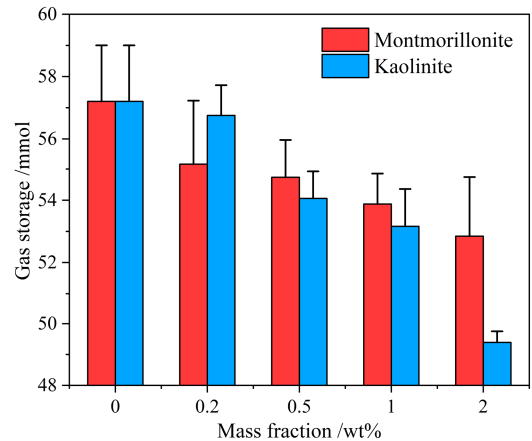


图5 不同条件悬浮液体系CO₂最终封存量。

3.3. 结合水对CO₂水合物的影响

为了进一步研究黏土颗粒表面结合水对CO₂水合物形成的影响,深入了解黏土沉积物中的CO₂封存规律,进行了含水率为10%~30%的蒙脱石和高岭石沉积物中的CO₂水合物生成实验。根据实验始末的温度压力数据计算CO₂的最终封存量,如图6所示为封存量随黏土矿物中含水率的变化。对于蒙脱石矿物沉积物,随着含水量的增加,CO₂最终封存量先减少后增加,在20%含水量时封存CO₂最少。这是因为在含水率低于20%时,水分子以较强的结合水的形式赋存在黏土颗粒表面,这些水分子难以形成水合物,CO₂主要通过吸附存储在蒙脱土黏土颗粒中,随着含水量增多,蒙脱土上更多的吸附位点被水分子优先占据,可供CO₂吸附的位点减少,所以CO₂的封存量减少;但是当含水量高于20%时,蒙脱土表面的强结合水已经饱和,部分弱结合水和自由水分子足够活跃,在高压低温条件下与CO₂形成固体水合物。一般来说,1 cm³的水合物可以固定多达160 cm³的气体[9],其封存密度远远大于吸附,所以此时CO₂主要通过水合物的形式封存。随含水量的增多,可供水合物形成的水分子增多,CO₂水合物的生成得到促进,所以CO₂封存量大幅增加。

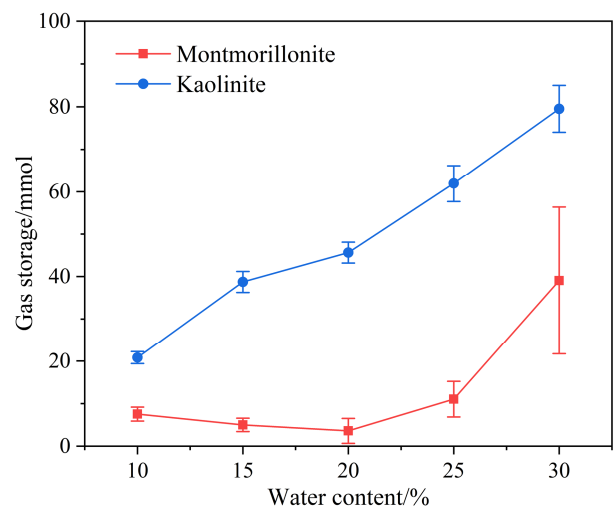


图6 不同含水率黏土矿物中CO₂最终封存量。

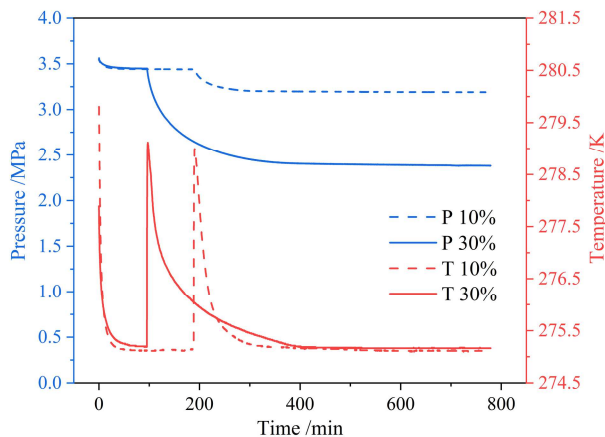


图7 不同含水率高岭石矿物封存过程温压变化曲线。

与蒙脱石矿物不同,高岭石沉积物中的 CO_2 封存量随含水率的增加而增加。根据实验过程中的温度压力曲线(图7),10%和30%含水率的情况下,温度曲线均表现出明显的上升峰,且压力在此之后快速下降,表明 CO_2 水合物的生成。高岭石晶层结构相对稳定,晶层间距小,吸附能力较低[36],所以高岭石表面的强结合水含量低于10%,当含水率在10%以上时,黏土表面的吸附位点已经被水分子占据,这些水分子一部分成为强结合水,难以形成水合物;一部分成为弱结合水和自由水,参与形成水合物, CO_2 以水合物的形式实现封存。由于黏土结构的区别,可以赋存于高岭石表面的结合水含量远远少于蒙脱石,所以在同样含水率的情况下,高岭石沉积物中有更多水合物的生成,封存量更大。并且随着含水率从10%增加到30%,一直促进 CO_2 水合物的形成,所以 CO_2 的最终封存量越来越多。

4. 结论

海洋中的黏土矿物会对 CO_2 水合物的形成产生重要的影响,关系到 CO_2 在海洋中的封存。本文选取海洋黏土矿物中的蒙脱石和高岭石进行研究,开展了不同质量分数的黏土悬浮液中的 CO_2 水合物生成实验。结果表明,黏土颗粒促进了 CO_2 水合物的成核,缩短了诱导时间,并且随着悬浮液中蒙脱石和高岭石质量分数的增加,诱导时间进一步降低,2.0wt%的蒙脱石最大可使诱导时间缩短46.6%。但是由于黏土表面水分子成为较强结合水,难以形成水合物,使得 CO_2 水合物的生成量减少。此外,对不同含水率的黏土矿物条件下的 CO_2 水合物封存情况进行了定量研究,随着含水率的增加,蒙脱石矿物中 CO_2 的封存由吸附转为水合物,封存量先减少后增加;高岭石矿物中封存量则随含水率增加而增加,这与结合水的含量有关,进一步佐证了黏土表面结合水对水合物生成的影响。本工作的实验结果有助于理解海洋环境中黏土及其结合水对水合物形成和 CO_2 封存的影响。所得结论阐释了蒙脱石和高岭石黏土颗粒对 CO_2 水合物形成动力学的影响,黏土颗粒表面水合物的生成与体相水中大不相同,应该进一步考虑黏土颗粒的表面效应和结合水在水合物形成中的作用机制,以充分了解黏土沉积物中 CO_2 的封存规律。

致谢

本研究得到了国家自然科学基金(U19B2005)、国家重点研发计划(2021YFC2800902)和中国科协青年人才托举工程(YESS20200088)的资助和支持。

参考文献

- [1] Gleick P H, Adams R M, Amasino R M, et al. Climate change and the integrity of science [J]. *Science*, 2010, 328(5979): 689-690. Doi: 10.1126/science. 328.5979.689.
- [2] Seinfeld J H. Insights on global warming [J]. *Aiche Journal*, 2011, 57(12): 3259-3284. Doi: 10.1002/aic. 12780.
- [3] Gasser T, Guivarch C, Tachiiri K, et al. Negative emissions physically needed to keep global warming below 2°C [J]. *Nature Communications*, 2015, 6. Doi: 10.1038/ncomms8958.
- [4] IPCC. AR5 climate change 2014: mitigation of climate change: contribution of working group iii to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- [5] Saji A, Yoshida H, Sakai M, et al. Fixation of carbon dioxide by clathrate-hydrate [J]. *Energy Conversion and Management*, 1992, 33(5-8): 643-649. Doi: 10.1016/0196-8904(92)90067-7.
- [6] Veluswamy H P, Wong A, Babu P, et al. Rapid methane hydrate formation to develop a cost effective large scale energy storage system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290: 161-173. Doi: 10.1016/j.cej.2016.01.026.
- [7] Englezos P. Clathrate hydrates [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(7): 1251-1274. Doi: 10.1021/ie00019a001.
- [8] Yang M J, Song Y C, Ruan X K, et al. Characteristics of CO_2 hydrate formation and dissociation in glass beads and silica gel [J]. *Energies*, 2012, 5(4): 925-937. Doi: 10.3390/en5040925.
- [9] Veluswamy H P, Kumar A, Seo Y, et al. A review of solidified natural gas (sng) technology for gas storage via clathrate hydrates [J]. *Applied Energy*, 2018, 216: 262-285. Doi: 10.1016/j.apenergy.2018.02.059.
- [10] Falahieh M M, Bonyadi M, Lashanizadegan A. Effect of different salts on the kinetic parameters of the carbon dioxide hydrate formation [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 100. Doi: 10.1016/j.jngse.2022.104461.
- [11] Chong Z R, Chan A, Babu P, et al. Effect of nacl on methane hydrate formation and dissociation in porous media [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 27: 178-189. Doi: 10.1016/j.jngse. 2015.08.055.
- [12] Long Z, Liang D Q, Li D L. Kinetic effect of single MgCl_2 and NaCl aqueous solutions on ethane hydrate formation [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2015, 93(8): 891-896. Doi: 10.1139/cjc-2014-0535.
- [13] Liu Y Z, Feng Y, Zhang L X, et al. Effects of protein macromolecules and metabolic small molecules on kinetics of methane hydrate formation in marine clay [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412. Doi: 10.1016/j.cej.2021.128496.

- [14] Liu Y Z, Zhang L X, Yang L, et al. Behaviors of CO₂ hydrate formation in the presence of acid-dissolvable organic matters [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(9): 6206-6213. Doi: 10.1021/acs.est.0c06407.
- [15] Jadav S, Sakthipriya N, Doble M, et al. Effect of biosurfactants produced by *bacillus subtilis* and *pseudomonas aeruginosa* on the formation kinetics of methane hydrates [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2017, 43: 156-166. Doi: 10.1016/j.jngse.2017.03.032.
- [16] Kumar A, Sakpal T, Linga P, et al. Influence of contact medium and surfactants on carbon dioxide clathrate hydrate kinetics [J]. Fuel, 2013, 105: 664-671. Doi: 10.1016/j.fuel.2012.10.031.
- [17] Mekala P, Busch M, Mech D, et al. Effect of silica sand size on the formation kinetics of CO₂ hydrate in porous media in the presence of pure water and seawater relevant for CO₂ sequestration [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014, 122: 1-9. Doi: 10.1016/j.petrol.2014.08.017.
- [18] Linga P, Daraboina N, Ripmeester J A, et al. Enhanced rate of gas hydrate formation in a fixed bed column filled with sand compared to a stirred vessel [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 68(1): 617-623. Doi: 10.1016/j.ces.2011.10.030.
- [19] Ning F L, Liang J Q, Wu N Y, et al. Reservoir characteristics of natural gas hydrates in China [J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(08): 1-24. Doi: 10.3787/j.issn.1000-0976.2020.08.001.
- [20] Sha Z B, Liang J Q, Zhang G X, et al. A seepage gas hydrate system in northern south china sea: seismic and well log interpretations [J]. Marine Geology, 2015, 366: 69-78. Doi: 10.1016/j.margeo.2015.04.006.
- [21] Dutkiewicz A, O'Callaghan S, Müller R D. Controls on the distribution of deep-sea sediments [J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2016, 17(8): 3075-3098. Doi: 10.1002/2016GC006428.
- [22] Luo H X. The composition microstructure and physico-chemical properties of marine soil in South China Sea [J]. Rock and Soil Mechanics, 1989(04): 45-53. Doi: 10.16285/j.rsm.1989.04.006.
- [23] Li Y L, Liu C L, Liao H L, et al. Mechanical properties of the mixed system of clayey-silt sediments and natural gas hydrates [J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(08): 159-168. Doi: 10.3787/j.issn.1000-0976.2020.08.013.
- [24] Ren J J, Liu X H, Niu M Y, et al. Effect of sodium montmorillonite clay on the kinetics of CH₄ hydrate-implication for energy recovery [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437. Doi: 10.1016/j.cej.2022.135368.
- [25] Park T, Kwon T H. Effect of electric field on gas hydrate nucleation kinetics: evidence for the enhanced kinetics of hydrate nucleation by negatively charged clay surfaces [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(5): 3267-3274. Doi: 10.1021/acs.est.7b05477.
- [26] van Groos A, Guggenheim S. The stability of methane hydrate intercalates of montmorillonite and nontronite: implications for carbon storage in ocean-floor environments [J]. American Mineralogist, 2009, 94(2-3): 372-379. Doi: 10.2138/am.2009.3018.
- [27] Feng Y, Zhao Y, Han Y Z, et al. Formation and dissociation of CO₂ hydrates in porous media in the presence of clay suspensions [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465. Doi: 10.1016/j.cej.2023.142854.
- [28] Ma X L, Jiang D D, Lu J, et al. Hydrate formation and dissociation characteristics in clayey silt sediment [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2022, 100. Doi: 10.1016/j.jngse.2022.104475.
- [29] Coquelet C, Chapoy A, Richon D. Development of a new alpha function for the peng-robinson equation of state: comparative study of alpha function models for pure gases (natural gas components) and water-gas systems [J]. International Journal of Thermophysics, 2004, 25(1): 133-158.
- [30] Sohnel O, Mullin J W. Interpretation of crystallization induction periods [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1988, 123(1): 43-50. Doi: 10.1016/0021-9797(88)90219-6.
- [31] Zhang Y P, Hyndman C L, Maini B B. Measurement of gas diffusivity in heavy oils [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2000, 25(1-2): 37-47. Doi: 10.1016/S0920-4105(99)00031-5.
- [32] Hamid K A, Azmi W H, Nabil M F, et al. Experimental investigation of thermal conductivity and dynamic viscosity on nanoparticle mixture ratios of TiO₂-SiO₂ nanofluids [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 116: 1143-1152. Doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.09.087.
- [33] Li S, Wang C M, Zhang X W, et al. Classification and characterization of bound water in marine mucky silty clay [J]. Journal of Soils and Sediments, 2019, 19(5): 2509-2519. Doi: 10.1007/s11368-019-02242-5.
- [34] Kuligiewicz A, Derkowski A. Tightly bound water in smectites [J]. American Mineralogist, 2017, 102(5): 1073-1090. Doi: 10.2138/am-2017-5918.
- [35] Zhang Y, Zhang L, Chen C, et al. Role of different types of water in bentonite clay on hydrate formation and decomposition [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 50: 310-316. Doi: 10.1016/j.cjche.2022.08.001.
- [36] Mbey J A, Thomas F, Razafitianamaharavo A, et al. A comparative study of some kaolinites surface properties [J]. Applied Clay Science, 2019, 172: 135-145. Doi: 10.1016/j.clay.2019.03.005.