

T/GRM

中关村绿色矿山产业联盟团体标准

T/GRM 110—2025

含可燃冰沉积物室内合成及分解试验规范

Test specification for synthesis and decomposition of combustible ice deposit

2025 - 02 - 24 发布

2025 - 02 - 25 实施

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 仪器设备和材料	1
6 试验步骤	2
7 数据处理	3
8 安全事项	5
9 试验记录	5
附录 A（资料性） 可燃冰沉积物室内合成及分解试验记录	1

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中关村绿色矿山产业联盟提出并归口。

本文件起草单位：东北大学、中国石油大学(华东)、广州海洋地质调查局、崂山国家实验室、中国科学院地质与地球物理研究所、山东科技大学

本文件主要起草人：张玉、李建威、孙宝江、刘造保、李彦龙、李守定、崔光磊、李昊、陶子卓、聂正、李大勇、余路、边航、张召彬、赫建明、綦民辉、陆红锋、许辰璐、赵曰茂

含可燃冰沉积物室内合成及分解试验规范

1 范围

本文件规定了可燃冰沉积物室内合成及分解试验的技术要求方法原理、仪器设备和材料、试验步骤、数据处理、安全事项和试验记录。

本文件适用于可燃冰沉积物室内合成及分解试验。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

T/CAOE 51 含可燃冰沉积物渗透率测定方法

GB/T 11651 个体防护装备选用规范

GB/T 34525 气瓶搬运、装卸、储存和使用安全规定

GB/T 29304 爆炸危险场所防爆安全导则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

可燃冰饱和度 gas hydrate saturation

在一定的水浴温度和甲烷气压条件下，可燃冰体积与沉积物孔隙体积之比。

3.2

可燃冰沉积物 flammable ice sediment

在特定的温度和压力条件下，由水和甲烷气体形成的固态可燃冰矿物。

3.3

分解程度 decomposition degree

可燃冰分解一定程度后饱和度变化情况。

4 方法原理

基于可燃冰沉积物粒度成分和矿物成分配制黏质粉砂，并与一定量的去离子水混合后，通过过量气法实现可燃冰沉积物试样制备。可燃冰沉积物合成及分解试验方法采用恒体积法，可燃冰生成及分解前后气水两相总体积保持不变。利用体积守恒方法计算可燃冰合成后的饱和度，根据可燃冰分解产生甲烷气体量计算残余可燃冰饱和度，得到可燃冰分解程度。

5 仪器设备和材料

5.1 仪器设备构成

可燃冰沉积物室内合成及分解仪器设备应由高压三轴压力室、围压加载装置、轴压加载装置、气体注入系统、温度控制系统、质量流量计、背压调节系统、高精度柱塞泵（ISCO）泵、压力传感器、压差传感器、温度传感器、数据采集系统等组成，见图1。

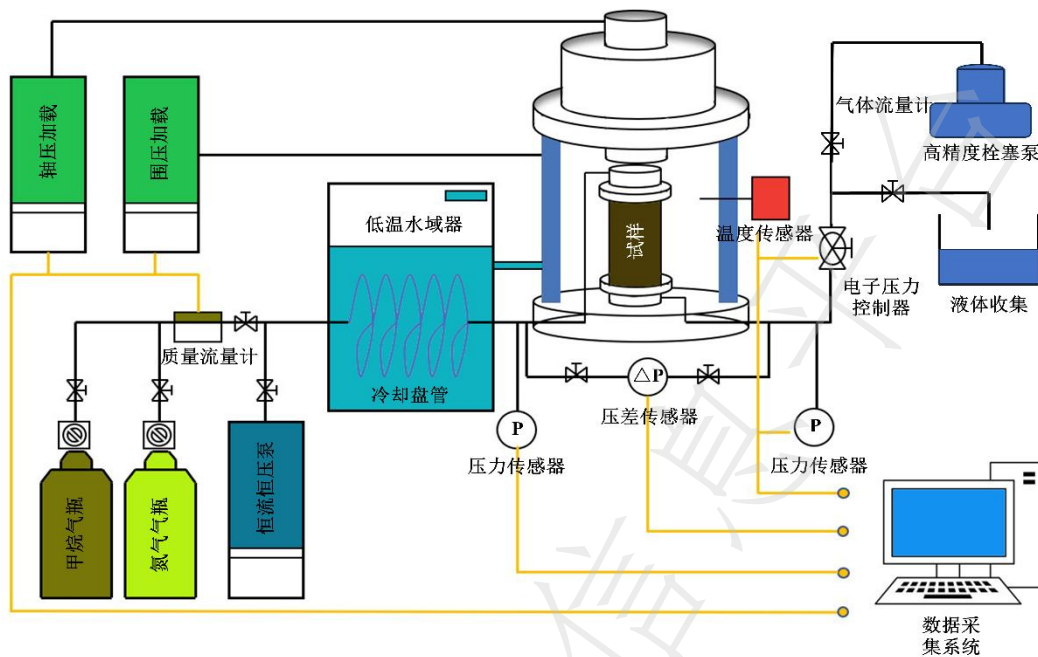


图 1 可燃冰沉积物室内合成及分解仪器设备示意图

5.2 主要技术参数应符合下列规定：

- a) 可燃冰沉积物试样宜为圆柱形，试样高应为 100mm，直径应为 50mm，高度、直径偏差不应低于 $\pm 0.3\text{mm}$ 。
- b) 甲烷气体、氮气气体施加宜为 0~15MPa，精度不应低于 $\pm 0.01\text{MPa}$ ，高纯甲烷气体、高纯氮气纯度不应低于 99.99%。甲烷气体检测仪精度应为 $\pm 3\%$ ，响应时间不应大于 20s。
- c) 去离子水电阻率宜为 $10 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm} \sim 16 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。
- d) 围压传感器量程不宜低于 20MPa，精度不应低于 $\pm 0.1\text{MPa}$ ；压差传感器量程应为 0~500kPa，精度不应低于 $\pm 0.5\text{kPa}$ 。
- e) 热缩胶套材料拉伸强度不宜小于 10.4MPa，轴向变化率宜为 -5%~+5%，耐温不宜低于 158℃。

5.3 高压三轴压力室

- a) 高压三轴压力室围压应为 0~60MPa，围压泵稳压波动应符合 T/CAOE 51 的规定。
- b) 热缩胶套表面宜光滑。
- c) 试样上下端应均匀分布直径 1mm 的圆孔垫片。
- d) 上压头和下压头应分别设置与圆孔垫片连接的通孔，上压头应用于向试样内部注入气体和液体，下压头应用于可燃冰分解后甲烷气体和去离子水的排出。

5.4 甲烷气体注入系统

- a) 甲烷气瓶与高压三轴压力室中间宜设置气体质量流量计，气体质量流量计量程宜为 0~100ml/min，在甲烷气体通入过程中流量累积误差应小于 3%。
- b) 甲烷气体监测仪应设置两级报警，一级报警指标应为 0.5%VOL，二级报警指标应为 1.25%VOL，精度不应低于 $\pm 3\%$ ，响应时间 $\leq 20\text{s}$ 。

5.5 温度控制系统

- a) 温度控制系统宜采用水浴，温度控制宜为 -20℃~30℃，精度不应低于 $\pm 0.1\text{℃}$ 。
- b) 低温水浴箱内液体应采用防冻液，冷浴循环罩应将高压三轴压力室紧密包裹。

6 试验步骤

6.1 原位生成法（以围压 8.5MPa，气压 7MPa 为例）应按下列步骤执行：

- a) 使用高压氮气瓶并配合质量流量计以 10ml/min 恒定体积流量向反应器中通入高纯氮气，持续 10min，应与压力传感器传出示数一致，干燥管路应避免系统内水汽残留。

- b) 将氮气压力设置为 10MPa，待系统压力稳定后，关闭进出气口，保持此状态 2h 后观察体系气压不应下降。
- c) 基于可燃冰沉积物粒度成分和矿物成分配制黏质粉砂并与一定量的去离子水混合后，使用 0.5kg 击实锤，落距为 30cm，每层击实 15 次分 5 层将试验材料击实，通过取土器将试样取出置于高压三轴压力室内。
- d) 将试样放置于高压三轴压力室后，采用过量气法制备可燃冰沉积物试样。打开甲烷气瓶阀门并设置甲烷气体气压为 1MPa，向试验系统中持续输出甲烷气，此状态保持 6h，并使甲烷溶于孔隙水中。
- e) 通过高精度伺服泵将围压提升至 8.5MPa，甲烷气压提升至 7MPa，关闭进出口阀门，记录此时反应器温度和孔隙压力。利用低温水浴设备将围压室温度降低至 1℃，此时试样所处环境满足可燃冰赋存条件，可燃冰开始生成，待孔压数值维持稳定状态，认为此时试样处于气饱和状态下甲烷与孔隙水充分反应，可燃冰生成完毕并记录此时反应器温度和孔隙压力。

6.2 混合制样法应按下列步骤执行：

- a) 混合制样法全程在低温冷库中进行。
- b) 将去离子水置于可燃冰生成圆柱形反应器内部并密封，然后置于高压三轴压力室内。
- c) 基于可燃冰赋存条件，以 10ml/min 流速通入甲烷气体，待反应器内压力达到预设值并稳定 30min 后关闭进出气口阀门，记录此时反应器内温度和压力。
- d) 利用温度控制系统将高压三轴压力室温度降至 1℃，随可燃冰的生成反应器内压力逐渐降低，待压力稳定后认为纯可燃冰生成完成，记录可燃冰生成后反应器内温度和压力，对纯可燃冰称重并碾碎成粉末。
- e) 根据可燃冰沉积物粒度成分和矿物成分，制备相同的土并与可燃冰粉末均匀混合置于制样模具中，分 5 次将试验材料击实，随后通过取土器将试样取出并用热缩胶套包裹后置于高压三轴压力室内。

注：为后续开展实验室内岩心试验研究，样品制备完毕后应置于低温高压条件下进行储存。

6.3 可燃冰沉积物室内分解试验应按下列步骤执行：

- a) 升温分解。将可燃冰沉积物试样置于高压三轴压力室后通过温度控制系统将高压三轴压力室温度由 1℃缓慢升高至 20℃，可燃冰逐渐分解。待可燃冰分解至目标饱和度后，将注水泵压力调整为比此时容器压力高 10kPa，向反应器加注去离子水，流速为 2ml/min。在注水过程中，分解体被注入水置换到 ISCO 泵中并采集此时 ISCO 泵中温度、压力等参数。
- b) 降压分解。将可燃冰沉积物试样置于高压三轴压力室后保持围压和温度恒定，以可燃冰生成后出口段孔隙压力作为降压初始压力，调整背压阀压力至预设值，可燃冰开始逐渐分解，待可燃冰分解一定程度后，将注水泵压力调整为比此时容器压力高 10kPa，向反应器加注去离子水，流速为 2ml/min。在注水过程中，解离气体被注入水置换到 ISCO 泵中并采集此时 ISCO 泵中温度、压力等参数。

7 数据处理

7.1 可燃冰合成后饱和度应采用恒体积法，按下列公式计算：

- a) 反应器空腔体积应按下式计算：

$$V_w + V_g + V_h + V_s = V_r \quad (1)$$

式中： V_w —可燃冰生成后残余水的体积，单位（ cm^3 ）；

注：原位生成法和混合制样法均无残余水，即 $V_w=0$ 。

V_g —可燃冰生成后残余气体体积，单位（ cm^3 ）；

注：混合制样法无残余气体，即 $V_g=0$ 。

V_h —可燃冰体积，单位（ cm^3 ）；

V_s —沉积物体积，单位（ cm^3 ）；

V_r —反应器空腔体积, 单位 (cm^3);

b) 各相体积应由气体状态方程, 按下列公式计算:

$$n_{g0} = \frac{P_0 \cdot V_{g0}}{Z_0 \cdot R \cdot T_0} \quad (2)$$

$$n_{g1} = \frac{P_1 \cdot V_{g1}}{Z_1 \cdot R \cdot T_1} \quad (3)$$

式中: n_{g0} 、 n_{g1} —可燃冰生成前后甲烷气体物质的量, 单位 (mol);

P_0 、 P_1 —可燃冰生成前、后反应器压力, 单位 (MPa);

V_{g0} —甲烷气体注入体积, 单位 (cm^3);

V_{g1} —可燃冰生成后残余甲烷气体体积, 单位 (cm^3);

T_0 、 T_1 —可燃冰生成前、后反应器温度, 单位 ($^{\circ}\text{C}$);

Z_0 、 Z_1 —对应 T_0 、 T_1 温度下的甲烷气体压缩系数;

c) 可燃冰生成量应根据甲烷气体消耗量, 按下列公式计算:

$$V_h = \frac{(n_{g0} - n_{g1}) \cdot \left(\frac{16+108}{16}\right) \cdot 16}{\rho_h} \quad (4)$$

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_s} \quad (5)$$

结合式(2)—(4)得:

$$\frac{n_{g1} \cdot Z_1 \cdot R \cdot T_1}{P_1} + \frac{(n_{g0} - n_{g1}) \cdot \left(\frac{16+108}{16}\right) \cdot 16}{\rho_h} + \frac{m_s}{\rho_s} = V_r \quad (6)$$

$$V_{si} = V_r - V_s \quad (7)$$

式中: V_{si} —含可燃冰沉积物孔隙体积, 单位 (cm^3).

d) 可燃冰饱和度应按下列公式计算:

$$S_h = \frac{V_h}{V_{si}} \quad (8)$$

式中: S_h —可燃冰饱和度, 单位 (%);

7.2 可燃冰分解后饱和度应采用恒体积法, 按下列公式计算:

a) 分解后残余可燃冰体积应按下列公式计算:

$$V_h'' = \frac{n_g' \cdot \left(\frac{16+108}{16}\right) \cdot 16}{\rho_h} \quad (9)$$

$$V_h' = V_h - V_h'' \quad (10)$$

式中： V_h' —分解后残余可燃冰体积，单位（ cm^3 ）；

V_h'' —可燃冰的分解体积，单位（ cm^3 ）；

b) 可燃冰分解产生的甲烷气体物质量应按下式计算：

$$n_g' = \frac{P' \cdot V_g'}{Z' \cdot R \cdot T'} \quad (11)$$

式中： n_g' —可燃冰分解产生的甲烷气体物质量，单位（ mol ）；

c) P' 、 T' 、 V_g' 分解产生的甲烷气体在 ISCO 泵中的压力、温度、体积应按下列公式计算：

$$V_w' + V_g' + V_h' + V_s' = V_r' \quad (12)$$

$$V_g' = \frac{n_g' \cdot Z \cdot R \cdot T'}{P'} \quad (13)$$

式中： V_w' —可燃冰分解后产生水的体积，单位（ cm^3 ）；

V_g' —可燃冰分解后产生气体体积，单位（ cm^3 ）；

注：ISCO泵中收集的甲烷气体换算成此时压力室甲烷气体体积，对应的温度、压力为此时压力室的温度、压力，且物质量不变。

V_h' —分解后剩余可燃冰体积，单位（ cm^3 ）；

$V_s' = V_s$ —沉积物体积且一直不变，单位（ cm^3 ）；

$V_r' = V_r$ —分解后高压三轴压力室反应器空腔体积，单位（ cm^3 ）；

d) 可燃冰分解后可燃冰沉积物孔隙体积应按下式计算：

$$V_{si}' = V_r' - V_s' \quad (14)$$

e) 分解后剩余可燃冰饱和度应按下式计算：

$$S_h' = \frac{V_h'}{V_{si}'} \quad (15)$$

8 安全事项

试验应在低温高压下进行，实验室安全应符合下列规定：

- 实验室操作人员个体防护装备应符合 GB/T 11651 的规定；
- 试验人员应熟练掌握试验步骤，试验仪器使用应按厂家规定的安全操作步骤进行；
- 实验室内气瓶的搬运、装卸、储存和使用安全应符合 GB/T 34525 的规定，并记录每次使用气体前后压力值，气瓶应放置于阴凉处的气瓶储存区域中并牢固固定；
- 甲烷等易燃易爆气体安全应符合 GB/T 29304 的规定。

9 试验记录

可燃冰沉积物室内合成及分解试验记录，见附录A。

附录 A
(资料性)
可燃冰沉积物室内合成及分解试验记录

A.1 可燃冰沉积物室内合成及分解试验条件可按表A.1记录。

表 A.1 可燃冰沉积物室内合成及分解试验条件记录表

项目	参数	项目	参数	项目	参数
试样编号		试样高度 (mm)		沉积物土粒径范围 (μm)	
试验日期		试样体积 (mm^3)		去离子水量(cm^3)	
试验操作者		反应器空腔体积(cm^3)		可燃冰合成时间(h)	
数据处理者		沉积物土颗粒质量(g)		试验日期	

A.2 可燃冰沉积物室内合成前后试验条件可按表A.2记录。

表 A.2 可燃冰沉积物室内合成前后试验条件记录表

气体注入体积 V_{g0} (L)	合成前反应器 压力 P_0 (MPa)	合成前反应器 温度 T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	压缩系数 Z_0	
残余气体体积 V_{g1} (L)	合成后反应器 压力 P_1 (MPa)	合成后反应器 温度 T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	压缩系数 Z_1	可燃冰饱和度 S_h (%)

A.3 可燃冰沉积物室内分解试验条件可按表A.3记录。

表 A.3 可燃冰沉积物室内分解试验条件记录表

分解产生气体体积 V'_g (L)	分解后 ISCO 泵中压 力 P' (MPa)	分解后 ISCO 泵中 温度 T' ($^{\circ}\text{C}$)	压缩系数 Z'	可燃冰残余饱和度 S'_h (%)