

文章编号:1001-4888(2013)06-0747-08

沉积物中甲烷水合物饱和度 测定及其力学特性研究^{*}

孙中明^{1,2}, 张剑^{2,3}, 刘昌岭^{2,3}, 赵仕俊⁴, 业渝光^{2,3}

(1. 中国石油大学(华东)信息与控制工程学院, 青岛 266580; 2. 国土资源部天然气水合物重点实验室, 青岛 266071;

3. 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071; 4. 中国石油大学(华东)石油仪器仪表研究所, 东营 257061)

摘要: 在自主研制的实验装置上合成甲烷水合物, 采用时域反射技术(TDR)实时监测甲烷水合物生成过程中饱和度的变化, 并与系统的压力降法计算的饱和度进行了对比。结果表明 TDR 法简单易行, 结果可靠。对含甲烷水合物沉积物进行了一系列不排水三轴压缩实验, 结果表明, 含甲烷水合物沉积物的抗剪强度随着有效围压的增加和水合物饱和度的增加而增大; 粘聚力随着甲烷水合物饱和度的增加而明显增加, 但内摩擦角变化并不显著。在此基础上, 提出了抗剪强度与有效围压和水合物饱和度的关系模型。

关键词: 时域反射技术; 压力降; 甲烷水合物饱和度; 不排水三轴压缩实验; 抗剪强度; 关系模型

中图分类号: TU411.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.7520/1001-4888-12-196

0 引言

天然气水合物主要是由甲烷等气体与水在一定低温和高压条件下形成的冰状晶体化合物, 广泛存在于 300 米水深以下的海洋、湖泊以及大陆永久冻土带沉积物中^[1], 它资源量大, 燃烧值高, 是本世纪能够解决人类能源危机的最具开发前景的新型能源^[2]。但是, 开采天然气水合物过程中水合物的分解将降低沉积层强度, 使得含水合物地层承载能力减小, 这将引发钻井平台倾斜或者是翻倒等灾难^[3], 甚至引发海底滑坡^[4]。另一方面, 开采过程中甲烷的泄漏还可能会引起温室效应^[5]。因此, 研究含天然气水合物沉积物原位力学特性非常重要。

对含水合物沉积物的力学特性的研究, 由于现场试验的难度较大, 目前大多采用室内模拟实验。Hyodo 等^[6]和于锋等^[7]将实验合成的纯甲烷水合物和沉积物混合后装进模具, 并对其施加一定压力制得圆柱形样品, 然后对样品进行了三轴压缩实验来研究其力学特性。可是这种方法不能够反应原位力学特性, 而且水合物饱和度也难以确定。Winters 等^[8]、Clayton 等^[9]、魏厚振等^[10]和张旭辉等^[11]利用自行研发的天然气水合物沉积物合成与力学性质一体化装置首先合成水合物, 然后再进行三轴压缩实验来研究含水合物沉积物的原位力学特性, 并取得了一些进展, 但是这些研究大都集中在定性分析上, 缺乏力学特性与水合物饱和度之间关系的定量研究。本文在自主研制的天然气水合物原位合成与分解及力学性质实验一体化装置上合成甲烷水合物, 并利用时域反射技术(TDR)来实时监测甲烷水合物生成过程中饱和度的变化, 然后对含甲烷水合物沉积物进行了一系列不排水三轴压缩实验, 来研究其原位力学特性, 并对力学特性与水合物饱和度之间的关系进行了定量研究。

* 收稿日期: 2012-12-31; 修订日期: 2013-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(41072037), 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室基金(MRE201124)

通讯作者: 刘昌岭(1966—), 男, 研究员, 主要从事天然气水合物研究。E-mail: qdliuchangling@163.com

1 实验

1.1 实验装置

图1为实验装置示意图,它将高压三轴仪的压力室与水合物反应室合二为一,并增设气体进出管路、温度控制系统、围压及轴向荷载加载控制系统和TDR测量系统。主要技术参数:最大围压为10MPa,通过压力室内蒸馏水传递加载于样品上(样品与蒸馏水之间由1.4mm厚的柔性薄膜隔开);最大轴向荷载为30kN;最大气压9MPa,能够对样品进行上下同时供气;温度范围-10℃~30℃,由T型热电偶负责采集,其测量范围-10℃~100℃;压力变送器均为上海天沐公司生产,精度等级达到0.1%,测量范围0~15MPa;TDR仪是美国Campbell Scientific公司生产的TDR100,TDR探针采用的是直径0.2mm、长9cm的纯铜丝。

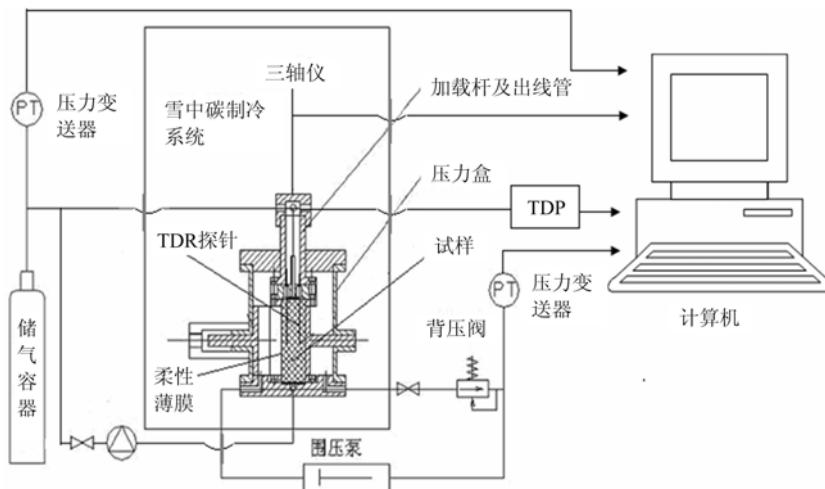


图1 实验装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of triaxial system

1.2 实验材料

实验中所用材料主要有:粒径为0.18~0.25mm的天然砂(孔隙度为38%,干密度为1.53g/ml);甲烷气体,纯度为99.9%(青岛瑞丰气体有限公司);十二烷基硫酸钠(SDS);蒸馏水;实验时配置0.03%的SDS溶液,以加速甲烷水合物合成^[12]。

1.3 实验步骤

实验具体操作过程如下:(1)安装TDR探针;(2)安装柔性薄膜后将砂分多次加入其中并夯实,同时也将SDS水溶液分多次加入砂中直到饱和;(3)密封柔性薄膜和压力盒,并接好围压和加气管路;(4)施加一定的围压后加入甲烷气冲洗加气管路;(5)缓慢施加固压和气压至一定压力值,在此过程中始终保证围压大于气压,放置12h使甲烷气溶入水中;(6)启动恒温控制器降温至甲烷水合物合成所需要的温度(设置水合物合成温度为1℃);(7)待甲烷水合物合成结束后,给定所需围压和0.8mm/min的剪切速率对样品进行不排水三轴剪切实验。

2 结果与讨论

2.1 甲烷水合物饱和度的测定

2.1.1 TDR法

TDR根据电磁波在介质中的传播速度来测量介质的介电常数,其最初用于电缆探伤,后来被Wright等^[13]推广应用到探测含甲烷水合物沉积物含水量。

介电常数K与电磁波在介质中的传播速度v呈如下关系^[14]:

$$K = (c/v)^2 = (ct/2L)^2 \quad (1)$$

式中,c为电磁波在真空中的传播速度;t为电磁波从起始点传播到终点再反射到起始点的时间;L为探

针在实验介质中的长度。

由 TDR 波形可以得到 t , 并结合探针长度 L , 即可计算出介质的介电常数 K 。

Wright 等^[13]建立了水合物沉积物介电常数与含水量之间的经验公式:

$$\theta = -11.9677 + 4.506072566K - 0.14615K^2 + 0.0021399K^3 \quad (2)$$

根据公式(2)计算出沉积物含水量 θ , 再根据沉积物的初始孔隙度 φ 即可计算出水合物饱和度 S_h 为^[15]:

$$S_h = \frac{\varphi - \theta}{\varphi} \times 100\% \quad (3)$$

实验中 TDR 能够实时监测甲烷水合物生成过程中饱和度的变化。图 2 为甲烷水合物生成过程中 TDR 曲线变化图, 箭头方向为水合物生成过程。水合物生成过程中沉积物含水量逐渐减少, 水合物饱和度逐渐增大。

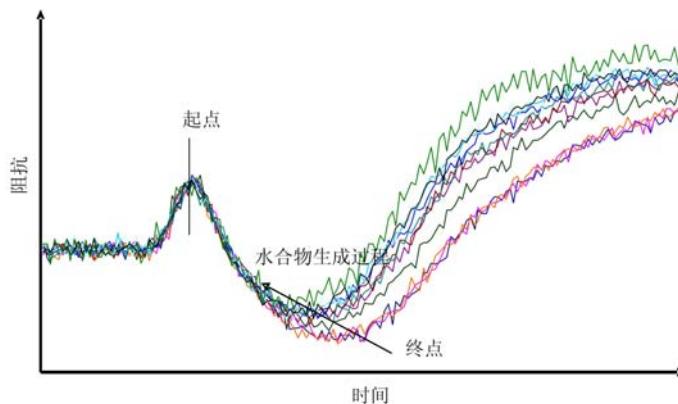


图 2 水合物生成过程中 TDR 曲线变化图

Fig. 2 The change of TDR waveforms during hydrate formation

2.1.2 压力降法

压力降法^[16]是指在恒温下, 根据反应前和反应后的气体压力差来计算水合物饱和度。它是目前许多研究者通常使用的方法, 具体表达式如下:

$$S_h = \frac{\Delta P_{CH_4} V_{CH_4} M_h}{RTV_{pore} \rho_h} \times 100\% \quad (4)$$

式中, S_h 为水合物饱和度; ΔP_{CH_4} 为在 T 温度下, 反应前和反应后的气体压力差; V_{CH_4} 为气体体积即储气容器和所有管路的体积和(500ml); M_h 为甲烷水合物摩尔质量(124g/mol); R 为一常量(8.31J/(mol·K)); T 为气体温度(K); V_{pore} 为沉积物孔隙体积(54.72ml); ρ_h 为水合物密度(0.91g/ml)。

2.1.3 两种计算方法的对比

TDR 法测量值与压力降法计算值对比如表 1 所示。

表 1 TDR 法测量值与压力降法计算值对比

Tab. 1 Comparison between TDR measurement and pressure drop calculation

| 反应前压力(MPa) | 反应后压力(MPa) | 气体温度(℃) | 压力降计算值(%) | TDR 计算值(%) |
|------------|------------|---------|-----------|------------|
| 6.95 | 5.95 | 12.85 | 52.39 | 56.45 |
| 7.07 | 5.96 | 13.18 | 58.08 | 58.42 |
| 7.20 | 6.22 | 13.72 | 51.19 | 54.60 |
| 3.94 | 3.34 | 12.39 | 31.48 | 33.38 |
| 3.88 | 3.24 | 14.27 | 33.36 | 35.61 |
| 4.21 | 3.54 | 11.98 | 35.21 | 38.11 |
| 3.89 | 3.65 | 12.28 | 12.60 | 12.43 |
| 3.80 | 3.43 | 9.39 | 19.62 | 17.93 |
| 3.85 | 3.55 | 10.37 | 15.85 | 16.78 |

由表中可以看出, TDR 法测量值与压力降法计算值基本一致,说明 TDR 测量结果可靠,加上它具有能够实时、方便、快速测量等优点,必将有广阔的应用前景。

2.2 力学特性分析

2.2.1 应力—应变曲线

在给定的有效围压作用下,一个样品只能得到一条应力—应变曲线,因此,图 3 的每幅图中的三条曲线分别为具有相同水合物饱和度(实验中得到完全相同的饱和度是很难的,所以图中三个近似的饱和度可以看作为相同的饱和度)的三个样品在不同的有效围压(1MPa、2MPa 和 4MPa)下得到的应力—应变曲线。从图中可以看出:(1)含甲烷水合物沉积物的破坏呈脆性破坏,有明显的峰值点。(2)它们的应力—应变曲线可以分为两个部分,即在主应力差峰值点以前,主应力差随着轴向应变的增加而快速增加,应力—应变曲线呈应变硬化型;在主应力差峰值点以后,主应力差随着轴向变形的增加而减小,应力—应变曲线呈应变软化型。(3)同一水合物饱和度和应变速率下,含水合物沉积物的抗剪强度随着有效围压的增加而增大。这是因为围压的增大增加了沉积物颗粒间有效接触面积,使得颗粒间的摩擦阻力和咬合力增大,阻止了颗粒间的滑移,因而提高了含水合物沉积物的抗剪强度^[17]。

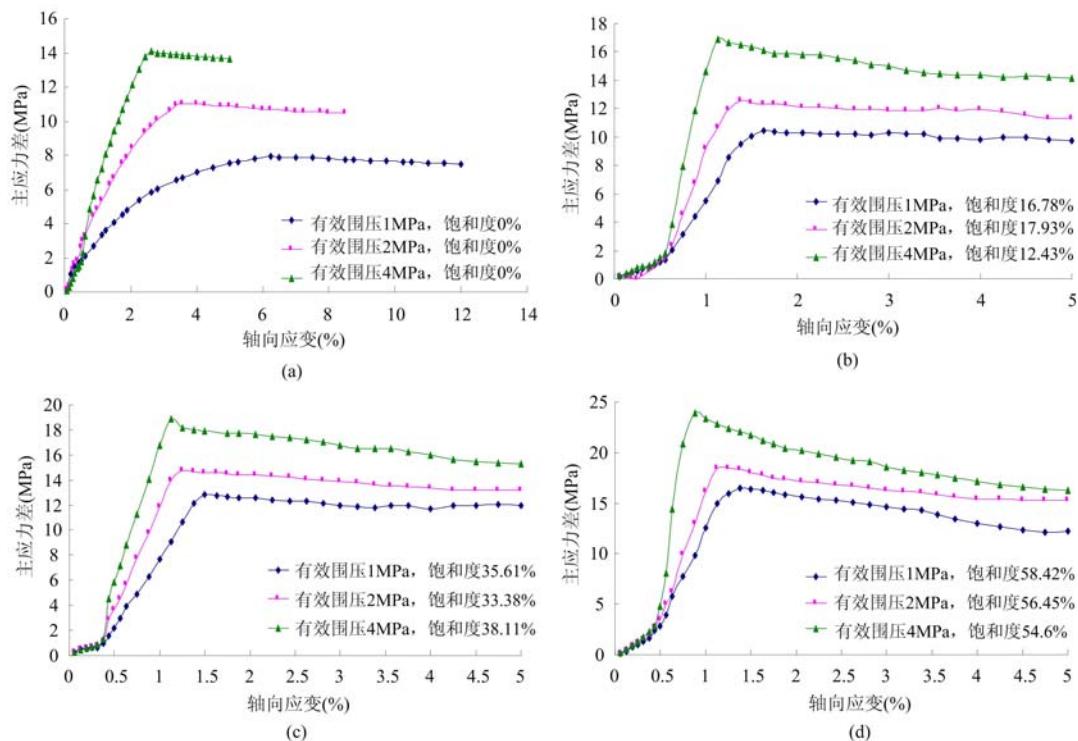


图 3 不同有效围压下的应力—应变曲线

Fig. 3 The stress-strain curves under different confining pressures

2.2.2 水合物饱和度对抗剪强度的影响

从图 4 中可以看出,同一有效围压和应变速率下,含水合物沉积物的抗剪强度随着水合物饱和度的增加而增加。这是因为随着水合物饱和度的增加,水合物取代水而作为固体填充于沉积物孔隙中,并对沉积物颗粒产生胶结作用,从而导致含水合物沉积物的抗剪强度增大^[18]。

2.2.3 水合物饱和度对粘聚力和内摩擦角的影响

摩尔—库伦破坏准则一直被用来计算土样的抗剪强度,其表达式如下:

$$\tau = c + \sigma \tan \varphi \quad (5)$$

式中, τ 为抗剪强度; c 为粘聚力; σ 为法向应力; φ 为内摩擦角。

在相同应变速率和不同水合物饱和度下,含甲烷水合物沉积物的摩尔圆如图 5 所示。

摩尔圆的公切线为抗剪强度包线,它通常呈直线状,其与横坐标的夹角为内摩擦角,与纵坐标的截距为粘聚力,因此由图 5 得到的粘聚力和内摩擦角如表 2 所示。

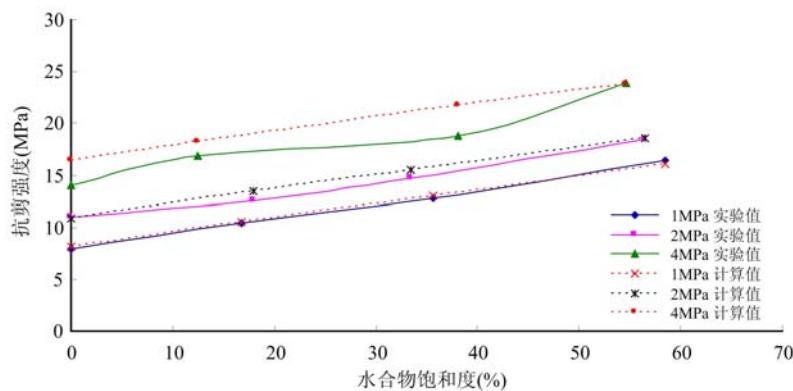


图4 抗剪强度随水合物饱和度的变化

Fig. 4 Shear strength difference versus hydrate saturation

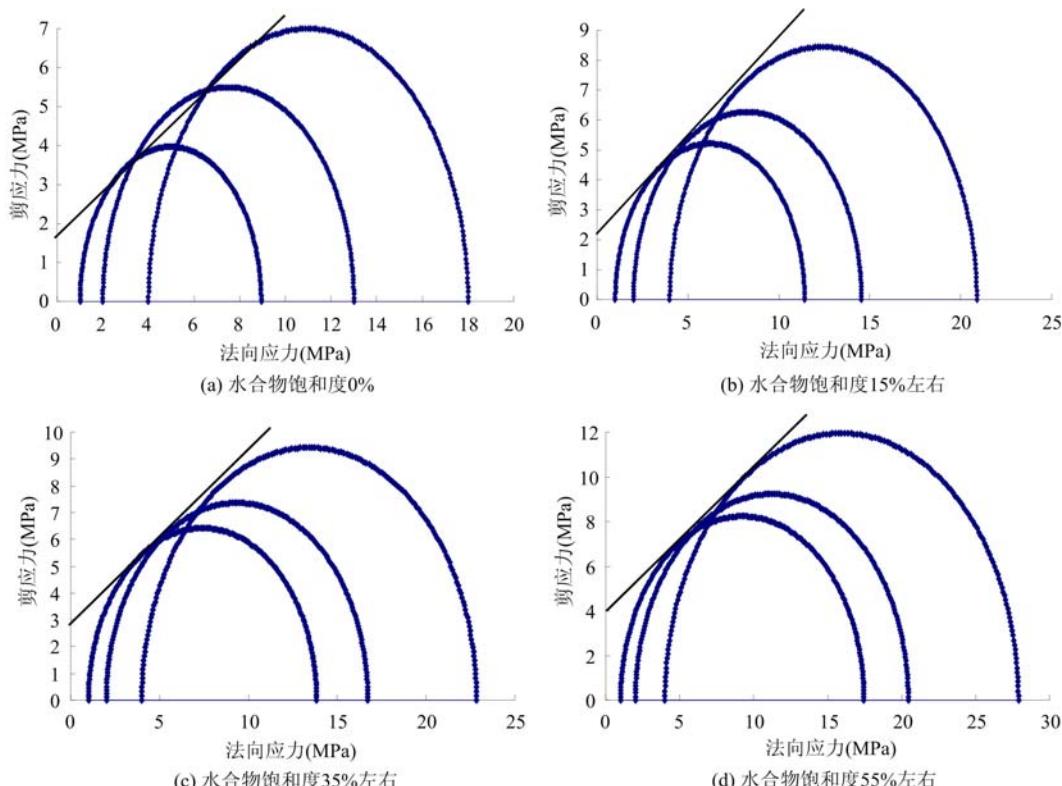


图5 不同水合物饱和度下的摩尔圆

Fig. 5 The mohr circles of methane hydrate-bearing sediments under different hydrate saturations

表2 不同水合物饱和度下的内聚力和内摩擦角

Tab. 2 The cohesive and internal friction of methane hydrate-bearing sediments under different hydrate saturation

| 水合物饱和度(%) | 粘聚力(MPa) | 内摩擦角(°) |
|-----------|----------|---------|
| 0 | 1.61 | 28.11 |
| 15%左右 | 2.15 | 31.52 |
| 35%左右 | 2.73 | 33.69 |
| 55%左右 | 3.74 | 33.66 |

由表中可以看出粘聚力和内摩擦角都随着水合物饱和度的增大而增大,但内摩擦角受到的影响并不大,这是因为含水合物沉积物的内摩擦角主要由沉积物颗粒在压缩过程中相互之间的镶嵌、咬合和错

动过程中产生的切向摩擦阻力决定的,当甲烷水合物饱和度增加时,沉积物颗粒表面的粗糙度并未发生变化,因而内摩擦角的变化不大。但是粘聚力受到的影响很大,这是因为甲烷水合物的生成使得沉积物颗粒胶结在一起,增强了颗粒间的粘聚力。这些结论与 Masui 等^[19]的研究结果是吻合的。

2.3 抗剪强度与有效围压和水合物饱和度的关系模型

由以上实验结果可以看出粘聚力随着水合物饱和度增大而增大,而内摩擦角不受水合物饱和度的影响,因此假定粘聚力是水合物饱和度 S_h 的函数,内摩擦角是常数,则三轴压缩抗剪强度表达式变为^[20]:

$$\sigma_i(s_h, \sigma_3) = c(s_h) \frac{2\cos\varphi}{1-\sin\varphi} + \sigma_3 \frac{1+\sin\varphi}{1-\sin\varphi} \quad (6)$$

式中, σ_i 为抗剪强度; σ_3 为有效围压; S_h 为水合物饱和度; c 为粘聚力; φ 为内摩擦角。

由水合物饱和度增加而增加的强度可以表示为:

$$\Delta\sigma(s_h) = \sigma_i(s_h, \sigma_3) - \sigma_i(s_h=0, \sigma_3) = \frac{2\cos\varphi}{1-\sin\varphi} \{ c(s_h) - c(s_h=0) \} \quad (7)$$

其中, $\Delta\sigma(s_h)$ 与水合物饱和度 S_h 的关系表达式可由抗剪强度的差值经过回归分析得到,如图 6 所示。

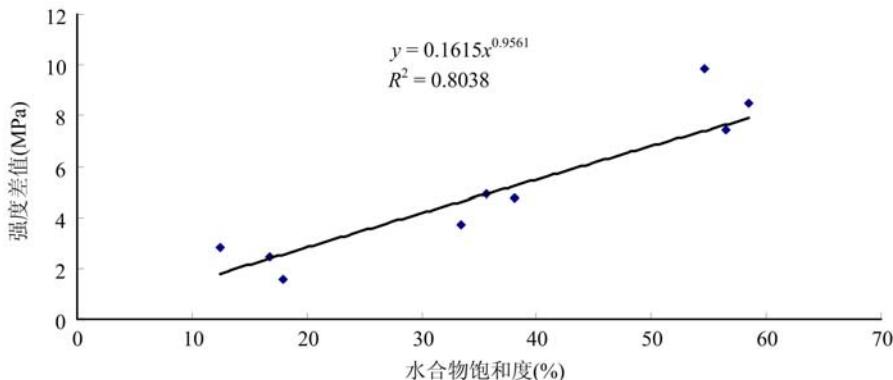


图 6 强度差值 $\Delta\sigma(s_h)$ 与水合物饱和度 S_h 的关系表达式

Fig. 6 The relational expression of strength difference and hydrate saturation

由图 6 可得:

$$\Delta\sigma(s_h) = a \cdot s_h^b = 0.1615 s_h^{0.9561} \quad (8)$$

将(8)式代入(7)式中,得到:

$$c(s_h) = a \cdot s_h^b \frac{1-\sin\varphi}{2\cos\varphi} + c(s_h=0) \quad (9)$$

再将(9)式代入(6)式中,得到:

$$\sigma_i(s_h, \sigma_3) = a \cdot s_h^b + c(s_h=0) \frac{2\cos\varphi}{1-\sin\varphi} + \sigma_3 \frac{1+\sin\varphi}{1-\sin\varphi} \quad (10)$$

式中, $a=0.1615$, $b=0.9561$, $c(s_h=0)=1.61$ MPa, $\varphi=28.11^\circ$ 。

将有效围压 1 MPa、2 MPa 和 4 MPa, 饱和度 0、16.78、17.93、12.43、35.61、33.38、38.11、58.42、56.45、54.6 代入(10)式得到抗剪强度计算值,并与抗剪强度实验值作比较(如图 4 所示),可以看出计算值与实验值基本吻合。说明(10)式作为抗剪强度与有效围压和水合物饱和度的关系模型可以用来定量分析抗剪强度的变化。

3 结论

本文利用 TDR 实时监测甲烷水合物生成过程中饱和度的变化,并在不同有效围压和不同水合物饱和度下对含甲烷水合物沉积物进行了一系列不排水三轴压缩实验,得出如下结论:

(1) 通过与压力降法相比,TDR 测定甲烷水合物饱和度的结果更可靠,加上其具有实时探测、使用方便等优点,应用前景十分广阔。

(2) 含甲烷水合物沉积物的应力—应变曲线随着轴向应变的增加由应变硬化型向应变软化型转变, 即含甲烷水合物沉积物的破坏呈脆性破坏。

(3) 在本文的实验条件下, 应变速率相同时, 含甲烷水合物沉积物的强度随着有效围压的增加和水合物饱和度的增加而增加; 粘聚力随着水合物饱和度的增加而显著增加, 而内摩擦角几乎不变; 在此基础上, 结合摩尔—库伦破坏准则推导出抗剪强度与有效围压和水合物饱和度的关系模型, 计算的抗剪强度值与实验值基本吻合。

参考文献:

- [1] Hyodo M, Yoneda J, Nakata Y, et al. Strength and dissociation property of methane hydrate bearing sand[C]. Proc. 7th ICGH, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
- [2] Kvenvolden K A, Lorenson T D. The global occurrence of natural gas hydrate[J]. American Geophysical Union, 2001, 124:3—18.
- [3] Leynaud D, Mienert J, Vanneste M. Submarine mass movements on glaciated and non-glaciated European continental margins: A review of triggering mechanisms and preconditions to failure[J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(5): 618—632.
- [4] 刘锋. 南海北部陆坡天然气水合物分解引起的海底滑坡与环境风险评估[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2010(LIU Feng. A safety evaluation for submarine slope instability of the northern south china sea due to gas hydrate dissociation[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2010(in Chinese))
- [5] MacDonald G J. Role of methane clathrates in past and future climate[J]. Climatic Change, 1990, 16(2): 247—281.
- [6] Hyodo M, Nakata Y, Yoshimoto N, et al. Shear behavior of methane hydrate-bearing sand[C]. Proc. 17th Int. Offshore and Polar Engrg. Conf., Lisben, Portugal, 2007:1326—1333.
- [7] YU Feng, LIU Weiguo, SONG Yongchen, et al. Study on strength of artificial methane hydrate-bearing clay sediments under triaxial compression[C]. Proc. 7th ICGH, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
- [8] Winters W J, Dallimore S R, Collett T S, et al. Relation between gas hydrate and physical properties at the Mallik 2L-38 research well in the Mackenzie Delta[J]. Annals New York Academy of Sciences, 2009, 912: 94—100.
- [9] Clayton C R I, Priest J A, Best A I. The effects of disseminated methane hydrate on the dynamic stiffness and damping of a sand[J]. Ceotechnique, 2005, 55(6): 423—434.
- [10] 魏厚振, 颜荣涛, 陈盼等. 不同水合物含量含二氧化碳水合物砂三轴试验研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(增刊2): 198—203(WEI Houzhen, YAN Rongtao, CHEN Pan, et al. Deformation and failure behavior of carbon dioxide hydrate-bearing sands with different hydrate contents under triaxial shear tests[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(supp. 2): 198—203(in Chinese))
- [11] 张旭辉, 王淑云, 李清平等. 天然气水合物沉积物力学性质的试验研究[J]. 岩土力学, 2010, 31(10): 3069—3074(ZHANG Xuhui, WANG Shuyun, LI Qingping, et al. Experimental study of mechanical properties of gas hydrate deposits[J]. Rock and Soil Mechanics, 2010, 31(10): 3069—3074(in Chinese))
- [12] 涂运中, 蒋国盛, 张凌等. SDS 和 THF 对甲烷水合物合成影响的实验研究[J]. 现代地质, 2008, 22(3): 485—488(TU Yunzhong, JIANG Guosheng, ZHANG Ling, et al. The study on effects of SDS and THF on methane hydrate formation[J]. Geoscience, 2008, 22(3): 485—488(in Chinese))
- [13] 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[C]. Fourth International Conference on Gas Hydrate, Yokohama, 2002:745—749.
- [14] 李道西, 彭世彰, 丁加丽等. TDR 在测量农田土壤水分中的室内标定[J]. 干旱地区农业研究, 2008, 26(1):249—252(LI Daoxi, PENG Shizhang, DING Jiali, et al. Laboratory calibration on measurement of field soil moisture using TDR[J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2008, 26(1): 249—252(in Chinese))
- [15] 胡高伟, 业渝光, 刁少波等. 时域反射技术测量海洋沉积物含水量的研究[J]. 现代地质, 2010, 24(3):622—626(HU Gaowei, YE Yuguang, DIAO Shaobo, et al. Research of time domain reflectometry in measuring water content of marine sediments[J]. Geoscience, 2010, 24(3): 622—626(in Chinese))

- [16] Zhang W, Ma Q, Wang R, et al. An experimental study of shear strength of gas hydrate bearing core samples[J]. Petroleum Science, 2011, 8(2):177—182.
- [17] 李洋辉, 宋永臣, 于锋等. 围压对含水合物沉积物力学特性的影响[J]. 石油勘探与开发, 2011, 38(5): 637—640(LI Yanghui, SONG Yongchen, YU Feng, et al. Effect of confining pressure on mechanical behavior of methane hydrate-bearing sediments[J]. Petroleum Exploration and Development, 2011, 38(5): 637—640 (in Chinese))
- [18] Winters W J, Waite W F, Mason D H, et al. Methane gas hydrate effect on sediment acoustic and strength properties[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007(56):127—135.
- [19] Masui A, Haneda H, Ogata Y, et al. The effect of saturation degree of methane hydrate on the shear strength of synthetic methane hydrate sediments[C]. Proc. 5th ICGH, Trondheim, Norway, 2005.
- [20] Miyazaki K, Masui A, Sakamoto Y, et al. Effect of confining pressure on triaxial compressive properties of artificial methane hydrate bearing sediments[C]. Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 2010.

On the Determination of Methane Hydrate Saturation and Mechanical Properties of Sediments Containing Methane Hydrate

SUN Zhong-ming^{1,2}, ZHANG Jian^{2,3}, LIU Chang-ling^{2,3}, ZHAO Shi-jun⁴, YE Yu-guang^{2,3}

(1. College of Information and Control Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China;

2. Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, Shandong, China;

3. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, Shandong, China;

4. Research Institute of Petroleum Instrument, China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong, China)

Abstract: Methane hydrate was synthesized on a self-developed experimental apparatus and TDR (Time Domain Reflectometry) technique was applied to real-time monitor the change of hydrate saturation during hydrate formation. Comparison between TDR measurement and pressure-drop calculation shows that TDR measurement is simple, easy to operate and reliable. Then, a series of undrained triaxial compression tests were carried out for sediments containing methane hydrate. Results indicate that the shear strength increases with the increase of effective confining pressure and hydrate saturation, and the cohesion significantly increases with the increase of methane hydrate saturation, but the internal friction angle is not sensitive to hydrate saturation. Based on above results, a model relating shear strength with hydrate saturation and effective confining pressure is presented.

Keywords: Time domain reflectometry (TDR); pressure drop; methane hydrate saturation; undrained triaxial compression test; shear strength; relational model