

文章编号: 1000-7598 (2011) 10-2972-05

海底扩散体系含天然气水合物 沉积物制样方法与装置

魏厚振, 韦昌富, 颜荣涛, 吴二林, 陈 盼

(中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 武汉 430071)

摘 要: 天然气水合物是分布在海洋和大陆多年冻土中的一种具有巨大商业开发价值的新型战略性替代能源。同时, 含天然气水合物地层中水合物的分解将带来严重的地质灾害和气候问题的关注。试验室内开展含天然气水合物沉积物物理力学性质研究需要首先解决的是制样问题, 即在试验室内快速形成符合现场原位形成模式的试样, 并且水合物均匀分布于土样孔隙中。海洋天然气水合物主要是在扩散体系中形成的, 即溶解在水中的气体以扩散迁移的方式进入温压条件适合的地层内与水结合生成天然气水合物。文中试验方法与装置利用高压恒流泵驱动溶有气体的去离子水在土样中循环, 采用磁力搅拌装置加速和增大气体在水中的溶解, 使土样在较短时间内被溶气水饱和, 然后将土样温度降低至与气体压力相对应的相变温度以下后, 溶于水中的气体与水结合生成水合物析出, 且均匀地填充土样孔隙中。采用粉土和 CO_2 气体试验表明, 制得含水合物沉积物大约需 1 d 的时间, 通过观察和测试含水率证明, 所制得试样具有良好的均匀性, 解决了目前在试验中采用的制样方法所制得的试样中水合物分布不均匀以及水合物形成时间过长的问题, 为进一步开展含天然气水合物沉积物物理力学试验提供了技术保证。

关 键 词: 天然气水合物; 含天然气水合物沉积物; 制样方法与装置

中图分类号: TU 447

文献标识码: A

A method and apparatus for formation sample of gas hydrates bearing sediments in marine diffusion system

WEI Hou-zhen, WEI Chang-fu, YAN Rong-tao, WU Er-lin, CHEN Pan

(State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: Natural gas hydrate is one of the most important potential energy sources distributing in the seabed and continental permafrost; at the same time, the dissociation of hydrate in hydrates bearing layers is a triggering factor of global climate change and geologic hazards. The method and apparatus for formation sample is a basic issue for researching on hydrates-bearing sediments(HBS), which require homogeneity of the sample according with in-situ formation mode as soon as possible. Most marine hydrate formed in diffusion system, which means the gas transferred to the hydrate occur zone by diffusion in water and formed hydrate. Gas-bearing water is moved in cycles by constant-flow pump in this method and apparatus; and gas solubility in water is enlarged through stirred by magnetic stirring apparatus; soil sample could be saturated with gas-bearing water in short time; and then reduce the temperature of soil sample, Gas dissolved in water associates with water to form hydrate filling in the pore of soil sample equably. The experiments show that 1 day is spent to form the hydrates-bearing sediments used by silt and CO_2 sample. Homogeneity is testified through observing and testing water-contents of different positions in formed sample. Thereby, heterogeneity caused by hydrate distribution in pore of sample and cost time too long is dissolved well; technological basis is provided for physico-mechanical experiments of hydrates bearing sediments.

Key words: gas hydrate; gas hydrates-bearing sediments; method and apparatus

1 引 言

天然气水合物是由一些较小分子量的气体分

子, 如甲烷 CH_4 , 在低温和高压条件下与水分子结合形成的内含笼形孔隙的冰状晶体, 形成条件主要是低温高压, 主要赋存于海底和大陆多年冻土地区。

收稿日期: 2010-04-26

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目资助 (No.KZCX2-YW-JS108); 岩土力学与工程国家重点实验室前沿领域探索性项目资助 (No.SKLLQ014); 中国科学院“百人计划”择优支持项目资助。

第一作者简介: 魏厚振, 1980 年生, 男, 博士, 助理研究员, 主要从事天然气水合物开发利用中的岩土力学与工程问题的研究。

E-mail: weihouzhen@163.com

我国 2007 年 5 月和 2009 年 9 月分别在南海海洋和青海祁连山冻土区成功钻取到天然气水合物样品，标志着我国成为世界少数几个成功获取水合物样品的国家之一。天然气水合物作为一种具有巨大商业开发价值的新型战略性替代能源，同时天然气水合物的分解又是可能诱发崩塌、沉陷和滑坡等地质灾害和加剧气候温室效应的重要因素。因此，无论从寻找战略性替代能源的角度出发，还是对地质灾害防治和人类生存环境方面的考虑，天然气水合物的研究均具有重要意义^[1-2]。

由于获取原状含天然气水合物沉积物 (hydrates-bearing sediments, HBS) 岩芯非常困难，目前切实可行的方法是在试验室内模拟 HBS 形成条件与赋存环境制备所需的试验试样。室内制备 HBS 试样的方法主要有 3 种：①将预先制得粉末状固体水合物与土颗粒混合，然后把制成的混合物放入低温的环境中以开展试验。这种制样方法已用于制作三轴试样进行 HBS 的三轴试验^[3-4]。②直接在土样孔隙中生成天然气水合物。首先将具有一定含水率或含冰量的土样放入试验装置内，利用真空泵抽真空后注入天然气并施加一定压力，然后降低温度形成 HBS 试样^[5-6]。③采用气体从沉积物底部喷射进入低温环境中的饱和砂层，在一定的低温和压力范围下快速生成水合物^[7]。目前广泛采用直接向饱和土样中施加高压天然气的方法进行模拟与制样，水合物的生成主要受扩散过程的影响，其反应生成速率相当缓慢，更为重要的是生成的水合物在试样中分布非常不均匀，并使得在试样内水分重分布。原因是水合物形成使得试样中水分重分布和由于在气-水界面先行生成的水合物填充于土样孔隙之中，形成致密的含水合物层，从而阻止与减缓气体向土样内部扩散，并在土样内部水分重分布的双重作用下造成水合物在土样端面富集。土样的均匀性将直接影响试验研究的准确与代表性，因此，开展含天然气水合物沉积物物理力学的试验研究，首先需要解决快速模拟制取符合原位形成模式的试验土样。

2 扩散体系天然气水合物形成模式

天然气水合物的形成体系一般可分为两种：

(1) 静态体系，即在体系中引起水合物形成的主要因素不是外来反应剂的加入，而是体系内部发生变化。(2) 动态体系，即在该体系中有外来物质进入反应带中。海底水合物可能的气源包括海水溶解的甲烷、海底气水合物层有机质自生自储的甲烷、海底水合物层下覆气源岩生成的甲烷以及地球深部非

生物成因（无机成因）的甲烷，但只有海底水合物层下覆气源岩生成的甲烷才可能成为海底水合物中最主要的气源。另据相关资料，水合物通常赋存于孔隙比较大的松散欠固结沉积物或裂隙节理发育岩层等渗透性相对较好的地层中，这也说明水合物的形成与流体运移有很大的关联。针对海底沉积层水合物的形成特点，下覆沉积层生成气向上迁移进入符合水合物生成条件的温度、压力场而形成水合物稳定区^[8]。

实际上在大多数海洋环境中气体的供应都不足以游离气体形式。沉积物中甲烷迁移有 3 种机制^[9]：溶解气体的水流渗透、气相渗透和扩散。沉积物中水合物的平均含量与现场甲烷的浓度相关，而局部生成大规模水合物则需要一些累积过程来完成。在天然气水合物稳定区底部 (BGHS) 水合物的累积，可以通过甲烷的扩散和从 BGHS 下部的迁移实现^[10]。

3 方法原理、装置结构及操作步骤

3.1 方法原理

分析含水合物沉积物试样制备中存在的主要问题是成样时间长和水合物分布不均匀。沉积物中水合物形成时间决定于气体迁移与水合物成核诱导时间，在纯水体系中，一般采用强制搅拌或振荡等物理方法和添加表面活性剂降低气-液界面表面张力，以达到快速均匀生成水合物化学方法。但对于沉积物体系中，搅拌与振荡显然不能应用。由于气体在水中的迁移时间远远大于成核诱导时间。因此，在不能使用搅拌与振荡等方法，如何有效缩短气体迁移补给和避免试样内气体浓度梯度就成为解决这一难题的关键。

通过以上扩散体系地层中天然气水合物形成模拟的分析，综合目前模拟试验与制样方法存在的问题，由于单靠气体分子在水中扩散进入温压条件适合的土样中形成水合物的速率非常低，且水合物在土样表面富集造成试样内水合物和水分分布的严重不均匀，为克服与解决这一难题，本文提出采用溶气水在土样中循环渗透的方法，代替气体分子在水中扩散的方法快速模拟与制得水合物分布均匀的试样^[9]。

首先，将高压气体通入温度 t_1 高于该压力对应的相变温度 T 的容器内，并采用搅拌的方法加速气体溶解。然后，将溶气水在温度 t_2 低于该压力对应的相变温度 T 土样中循环（或是循环使土样充分饱和后再降低土样温度），使水中溶解的超饱和气体

与水结合生成水合物后析出填充于土样孔隙中,并通过循环方式不断补充由于水合物形成而消耗减少的气体,直至得到平衡状态,从而模拟与制得了均匀的含水合物沉积物试样,如图1所示,图中 P 为气体压力; t_1 为土样温度; t_2 为溶气水温度; T 为相变温度。

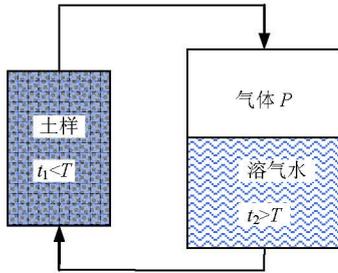


图1 方法与装置原理示意图
Fig.1 The theoretical sketch of method and apparatus

3.2 装置结构

根据方法原理,设计装置结构图如图2所示。委托江苏海安县石油科技仪器有限公司加工生产。整套装置由11个部分组成:A为高压反应容器,土样安装在内部,利用低温冷液在冷浴夹套中循环制冷,内置精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的Pt100型铂电阻温度传感器测试土样内部温度;B为气-水混和与分离高压容器,作用是将气体溶于水,同时内置温度传感器测试内部温度;C为磁力搅拌装置,采用磁力驱动内部搅拌叶片加速气-水混和与分离高压容器内气-水溶解;D为高压平流泵,驱动高压溶气水在高压反应容器的土样与气-水混和与分离高压容器形成的闭合管路中以恒定流量循环;E为真空泵,试验前抽除系统管路中的空气;F为供水装置,试验前为气-水混和与分离高压容器提供去离子水;G为供气装置,通过调压阀将气瓶内一定压力的气体施加至气-水混和与分离高压容器;H为恒温装置,采用内置冷液循环泵的低温制冷装置制得恒温冷媒介质对土样进行温度控制;L为数据采集系统,由数据采集板卡和计算机组成,对试验过程进行实时数据采集传输与储存;V为阀门,采用不锈钢制得的耐压针阀;M为高压管线,采用不锈钢材料,液体管路部分管径为 $\phi 6\text{ mm}$,气体管路管径为 $\phi 3\text{ mm}$ 。整套系统设计最高压力为40 MPa,平流泵最大工作压力为40 MPa,流量为0.9~9.9 mL/min,温度控制范围为 $-20\sim 20^\circ\text{C}$,精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$,气体压力传感器量程为0~40 MPa,精度为 $\pm 0.1\%\text{FS}$ 。

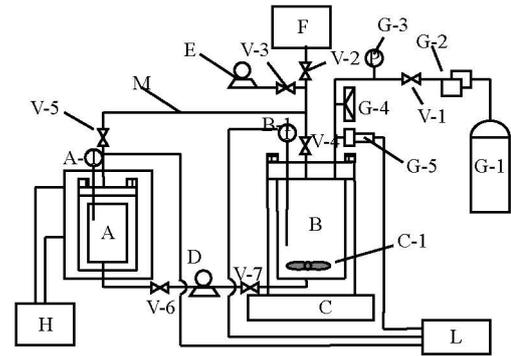


图2 装置结构示意图
Fig.2 The sketch of apparatus

3.3 操作步骤

试验操作步骤:

①试样的安装:将土样干燥,按一定量的土样装入高压反应容器A中。

②检查系统气密性:关闭阀V-2、V-3,打开其他所有阀门,通氮气至6~8 MPa,关闭V-1阀,待3~4 min后,若系统中气体压力保持不变,则系统气密性完好。

③抽真空:关闭阀V-1、V-2,打开其他所有阀门,开启真空泵E抽气30 min,关闭阀V-3。

④注水饱和:打开阀门V-2利用供水箱F对装置进行注水,使高压压力容器A内土样饱和,气-水混合与分离容器B内注水至1/2后关闭阀门V-4;

⑤通入反应气体:打开阀门V-1,调节压力阀G-1将压力调至设定压力值(设定值必须保证高压容器A中形成水合物并且维持水合物的稳定压力)后关闭阀门V-1,同时开启磁力搅拌装置C开始搅拌。

⑥循环制样:待搅拌开始20~30 min后开启高压平流泵D,使溶气水在气-水混合与分离容器B与高压反应容器A中的土样之间循环流动,开启恒温装置H,将温度降低至设定值,利用低温冷液在高压反应容器A的夹套中循环降低土样温度至设定值并保持恒定;

⑦判断高压容器A中水合物合成完成:随着水合物合成反应的进行,高压容器B中的压力会持续下降,当高压容器B的压力不下降保持恒定时,则可认为水合物合成完成,这一过程需要20 h左右。即气体扩散迁移形成含水合物沉积物样完成。

根据以上步骤,可以制得含天然气水合物沉积物样本,并且可以进行不同沉积物中水合物的相平衡条件的测试,得出不同物理性质的土样对其中水合物的相平衡条件的影响,同时对反应容器加装相

应探头即可进行对如含水合物沉积物声、光、电等物理指标测试与试验，此外，将本方法与系统用于岩土力学测试仪器，即可进行 HBS 的力学指标试验研究，此部分内容将另文加以介绍。

4 试验效果验证

考虑到 CO₂ 不属于易燃易爆气体，安全性较好，且与水结合生成水合物所需温度与压力条件较为容易，因而本次试验采用纯度为 99.99% CO₂ 气体，在土粒相对密度 G_s = 2.67，干密度为 1.40 g/cm³ 的粉土中形成含水合物沉积物试验，土样的颗粒分布曲线如图 3 所示。

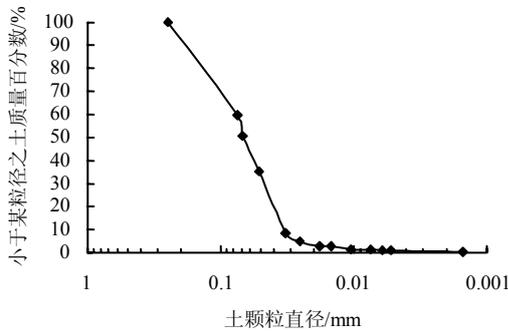


图 3 试验粉土颗粒分布图

Fig.3 Particle size distribution of soil sample

试验过程按前述步骤进行，实时测试与记录数据，系统内温度与压力随时间变化如图 4 所示。由图可见，试验开始之初，反应容器内土样在室温条件下的溶气水的作用下逐渐升高接近至气-水混合容器内温度，并在此条件下持续循环。在此期间，由于温度的降低和气体不断持续溶于水中，反应釜内压力逐渐降低；当溶气水持续循环约 6 h 后溶气水已完全饱和土样后，开启恒温制冷装置并将温度设置为 3.5 °C，继续循环溶气水约 5 h，此时反应釜压力已基本保持不变。为进一步保证土样孔隙水合物能充分形成，将温度继续下降至 2.0 °C，继续循环溶气水约 8 h，即可认为土样中水合物已经充分形成，随即关闭系统，试验停止。

试验结束，后快速卸除容器内气体，打开反应容器，土样中水合物在来不及释放的高孔压条件下并未完全分解，观察发现土样孔隙中分布有白色类冰状固体气体水合物 (图 5)，暴露空气中孔压释放导致水合物迅速发生分解产生液态水与气泡，较短时间内水合物完全分解，使土样发生类似“液化”现象，呈半流体状 (图 6)。在水合物分解后的试样上、中、下位置分别取样品烘干测试含水率为

30.1%、31.7%、30.7%，由此可以反映出土样中水合物分布是均匀的，采用该方法得到的含水合物沉积物试样具有良好的均匀性。

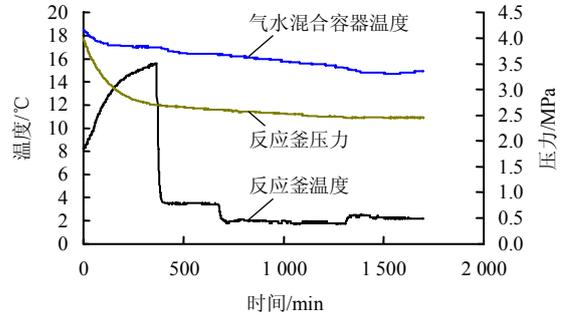


图 4 试验过程中系统内压力与温度随时间变化图

Fig.4 Relationships between pressure , temperature and time in system



图 5 制得的含水合物土样剖面局部放大图

Fig.5 Local magnifying picture of HBS



图 6 水合物分解后的土样

Fig.6 The state of HBS dissociated

5 结 语

本试验方法采用的溶气水在低温土样中形成水合物沉积析出填充于土样孔隙中，可准确地模拟海洋环境下动态扩散模式下含天然气水合物沉积物的形成模式进行制样。同时，避免直接向封闭饱和土样中施加一定压力气体时，由于形成水合物填充孔隙后阻碍气体扩散而导致反应时间过长或制得试

样中水合物分布不均匀的问题。该方法的成功实施为开展含天然气水合物沉积物的物理力学试验中有关制样问题提供了保障与支持。

参考文献

- [1] 金庆焕, 张光学, 杨木壮, 等. 天然气水合物资源概论[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] SULTAN N, COCHONAT P, FOUCHER J P, et al. Effect of gas hydrates melting on seafloor slope instability[J]. **Marine Geology**, 2004, 213: 379—401.
- [3] HYODO M, NAKATA Y, YOSHIMOTO N, et al. Basic research on the mechanical behavior of methane hydrate-sediment mixture[J]. **Soils and Foundations**, 2005, 45(1): 75—85.
- [4] HYODO M, NAKATA Y, YOSHIMOTO N, et al. Shear behaviour of methane hydrate-bearing sand[C]// Proceedings of 17th International Offshore and Polar Engineering Conference. Lisbon, Portugal: [s. n.], 2007: 1326—1333.
- [5] 吴青柏, 蒲毅彬, 蒋观利, 等. 冻结粗砂土中甲烷水合物形成 CT 试验研究[J]. 天然气地球科学, 2006, 17(2): 239—243.
- WU Qing-bai, PU Yi-bin, JIANG Guan-li, et al. Experimental research of formation progress of methane hydrate in freezing coarse-grain sand by computerized tomography[J]. **Natural Gas Geoscience**, 2006, 17(2): 239—243.
- [6] 李明川, 樊栓狮. 多孔介质中冰成天然气水合物形成试验研究[J]. 海洋石油, 2007, (1): 11—13, 18.
- LI Ming-chuan, FAN Shuan-shi. Experimental research on formation of natural gas hydrates from ice in porous medium[J]. **Offshore Oil**, 2007, (1): 11—13, 18.
- [7] 王玉彬, 樊栓狮, 关进安, 等. 海底渗漏系统水合物生成过程试验模拟[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(4): 596—600.
- WANG Yu-bin, FAN Shuan-shi, GUAN Jin-an, et al. Experimental simulation of oceanic leakage hydrate formation[J]. **Natural Gas Geoscience**, 2007, 18(4): 596—600.
- [8] 夏新宇, 戴金星, 宋岩. 海底天然气水合物气源及资源评价问题[J]. 天然气地球科学, 2001, 12(1-2): 11—15.
- XIA Xin-yu, DAI Jin-xing, SONG Yan. Evaluation of gas source and resource on marine gas hydrate[J]. **Natural Gas Geoscience**, 2001, 12(1-2): 11—15.
- [9] GINSBURG G D, SOLOVIEV V A. Methane migration within the submarine gas-hydrate stability zone under deep-water conditions[J]. **Marine Geology**, 1997, 137(4): 9—57.
- [10] 刘昌岭, 业渝光, 张剑, 等. 天然气水合物相平衡研究的试验技术与方法[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2004, 34(1): 153—158.
- LIU Chang-ling, YE Yu-guang, ZHANG Jian, et al. Experimental technology and methods of phase equilibrium study for gas hydrate[J]. **Periodical of Ocean University of China**, 2004, 34(1): 153—158.
- [12] ROGDER A A, HOLLAND D C, LITTLEJOHN G S. The behaviour of resin bonded rock bolts and other anchorage subjected to close proximity blasting[C]// Proceedings of the 8th International Congress on Rock Mechanics. Tokyo: [s. n.], 1995: 665—670.
- [13] 王观石, 李长洪, 胡世丽, 等. 岩体中应力波幅值随时空衰减的关系[J]. 岩土力学, 2010, 31(11): 3487—3492.
- WANG Guan-shi, LI Chang-hong, HU Shi-li, et al. A study of time-and spatial-attenuation of stress wave amplitude in rock mass[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2010, 31(11): 3487—3492.
- [14] 杜庆华, 余寿文, 姚振汉. 弹性理论[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 103—106.
- [15] 王艳芬, 王元汉, 盛谦. 拉力型锚索锚固段周边岩体的应力分布[J]. 岩土力学, 2006, 27(增刊): 948—951.
- WANG Yan-fen, WANG Yuan-han, SHENG Qian. Stress distribution in rock mass around pull-type cable anchorage segment[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2006, 27(Supp.): 948—951.
- [16] CARTER J P, BOOKER J R. Sudden excavation of a long circular tunnel in elastic ground[J]. **Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr.**, 1990, 27(2): 129—132.
- [17] 邵东亚. 岩巷掘进爆破震动对围岩松动圈影响的研究[J]. 煤矿爆破, 2009, 86(3): 11—13.
- SHAO Dong-ya. Influence of vibration of blasting for driving rock roadway on stability of surrounding rock[J]. **Coal Mine Blasting**, 2009, 86(3): 11—13.
- [18] 董方庭, 宋宏伟, 郭志宏. 巷道围岩松动圈支护理论[J]. 煤炭学报, 1994, 19(1): 21—32.
- DONG Fang-ting, SONG Hong-wei, GUO Zhi-hong. Roadway support theory based on broken rock zone[J]. **Journal of China Coal Society**, 1994, 19(1): 21—32.

上接第 2971 页