

DOI: 10.16285/j.rsm.2016.2385

# 气饱和含 CO<sub>2</sub> 水合物砂的三轴压缩试验研究

陈合龙<sup>1,2</sup>, 韦昌富<sup>1</sup>, 田慧会<sup>1</sup>, 魏厚振<sup>1</sup>

(1. 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, 湖北 武汉 430071; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 在改造的高压低温三轴仪中采用过量气法制备了含 CO<sub>2</sub> 水合物砂样, 在气饱和状态下进行了三轴压缩实验。以水合物饱和度为指标对过量气制样法的可重复性进行分析后发现, 受孔隙阻隔效应的影响, 虽然利用高的初始水饱和度的砂样可以制成高的水合物饱和度的含水合物砂, 但是制样的可重复性低; 实验表明, 采用过量气法制取水合物饱和度低于 40% 的含水合物试样的可重复性较好。三轴实验结果表明, 含水合物砂的剪切和变形特性与水合物饱和度和净围压密切相关: 随净围压的增大, 试样的强度、刚度、塑性和压缩性都增大, 随水合物饱和度的增加, 试样的强度和刚度增加, 塑性和压缩性降低; 粘聚力随水合物饱和度的增加而增加, 但摩擦角并没有明显的变化。

**关 键 词:** 含 CO<sub>2</sub> 水合物砂; 水合物饱和度; 过量气法; 孔隙阻隔效应; 力学特性

中图分类号: TU 43

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598(2018)07-0000-08

## Triaxial compression tests on gas saturated CO<sub>2</sub>-hydrate-bearing sand

CHEN He-long<sup>1,2</sup>, WEI Chang-fu<sup>1</sup>, TIAN Hui-hui<sup>1</sup>, WEI Hou-zhen<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, hubei 430071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** In order to improve our understanding of the mechanical behavior of the gas-hydrate bearing sediments, a series of triaxial compression tests was performed on gas saturated CO<sub>2</sub>-hydrate-bearing sand samples, which were prepared using the excess gas method, in a modified high-pressure/low-temperature triaxial apparatus. The hydrate saturation could be determined readily according to the gas assumption. The repeatability of sample making was analyzed in terms of the hydrate saturation. It was found that samples with high hydrate saturation could be formed from samples with high initial water saturation, however, the repeatability of making samples, which was affected by pore blocking effect, was low. It was shown that the repeatability of making samples with hydrate saturation lower than 40% using the excess gas method was relatively good. The triaxial test results show that the mechanical behavior of hydrate-bearing sand samples depends largely upon the hydrate saturation and the net confining pressure applied. The strength, stiffness, ductility and compressibility of hydrate bearing specimens increase with the effective confining pressure; as hydrate saturation increases, the strength and stiffness of specimens increase, while the ductility and compressibility decrease. In addition, the larger the hydrate saturation, the larger the apparent cohesion, whereas the friction angle remains practically unchanged.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> hydrate-bearing sand; hydrate saturation; excess gas method; pore blocking effect; mechanical properties

## 1 引 言

水合物是一种客体分子与水分子组成的结晶笼形化合物。甲烷水合物和 CO<sub>2</sub> 水合物是比较常见的两种水合物, 顾名思义, 它们的客体分子分别是甲烷和 CO<sub>2</sub>。1 体积的甲烷水合物分解后可产生 160 体积的甲烷, 且广泛分布于冻土层和海洋沉积层中,

因此, 被认为是一种新的潜在能源<sup>[1]</sup>。

降压法和升温法是两种比较有可行性的分解水合物开采甲烷的方法, 原理是在较低的压力或较高的温度条件下, 甲烷水合物分解, 释放出甲烷气体。但是分解水合物会导致土层弱化, 发生沉降, 甚至滑坡<sup>[2]</sup>。Ohgaki 等<sup>[3]</sup>提出用 CO<sub>2</sub> 置换法开采甲烷, 这种方法的特点是甲烷水合物分解的同时生成 CO<sub>2</sub>

收稿日期: 2016-10-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 51239010, No. 41572295, No. 41502301); 中国科学院青年创新促进会项目(No. 2015272)。

This research was supported by the National Natural Science Foundation of China (51239010, 41572295, 41502301) and the Youth Innovation Promotion Association of CAS (2015272).

第一作者简介: 陈合龙, 男, 1983 年生, 博士研究生, 主要从事含水合物土力学性质的研究工作。E-mail:

水合物,减少了对地层的扰动; Nakazono 等<sup>[4]</sup>提出在含甲烷水合物层的上方注入二氧化碳,形成一个含二氧化碳水合物的盖层,这样既可以加固地层,也可以防止开采过程中发生甲烷泄漏。出于安全开采的考虑,无论采用哪种技术开采甲烷水合物,都有必要了解含水合物土层的力学性质。

国内外研究者对含水合物土开展了很多的三轴试验研究。Winters 等<sup>[5]</sup>测量了含水合物沉积物的声学和力学指标,证实了水合物对沉积物的加固作用; Masui 等<sup>[6]</sup>发现人工合成的含水合物土和天然含水合物沉积物具有相当的三轴剪切强度; Miyazaki 等<sup>[7]</sup>研究了粒径对含水合物砂的强度和变形的影响; Hyodo 等<sup>[8]</sup>比较了升温分解和降压分解水合物导致的含水合物土的不同响应; Yun 等<sup>[9]</sup>对含四氢呋喃(THF)水合物的砂、粉、黏土分别进行三轴试验,研究了土颗粒对含水合物土的应力-应变关系的影响。虽然国内的相关研究开展得较晚,但也积累了不少的研究成果<sup>[10-15]</sup>; 李洋辉<sup>[11]</sup>通过大量的三轴试验研究了温度、孔隙压力、有效围压和水合物饱和度等对含水合物土力学特性的影响。尽管我们探索含水合物土的力学性质已有二十余年,但是由于含水合物土的复杂性,相关的研究有待进一步地拓展,特别是试验研究。本文以含 CO<sub>2</sub> 水合物砂为研究对象,在一个改装的高压低温三轴仪内,采用过量气法生成了含 CO<sub>2</sub> 水合物砂样,根据水合物生成过程中的温压变化,详细分析了初始含水量对水合物生成过程的影响; 利用气体消耗量确定含 CO<sub>2</sub> 水合物砂中水合物饱和度,并以水合物饱和度为指标,分析了制样的可重复性; 对含 CO<sub>2</sub> 水合物砂进行了一系列三轴压缩试验,研究了水合物饱和度和净围压对含二氧化碳水合物砂的三轴剪切强度和变形的影响。

## 2 试验方法

### 2.1 试验材料

本试验采用的砂采自长江武汉段,砂粒相对密度为 2.67,最大孔隙比为 1.02,最小孔隙比为 0.62,颗粒组成如图 1 所示,图中还列出了南海海槽水合物富集区的砂和 Toyoura 砂的颗粒分布<sup>[13]</sup>。可以看出本试验采用的砂与南海海槽水合物富集区的砂、Toyouira 砂一样均为细砂,前两者的细粒和粉粒含量比较接近,含量高于 Toyoura 砂,后两者的中粒含量接近,南海海砂有少量粗粒。在粒径范围上,本文采用的砂与南海海砂更接近。

生成水合物的气体是 CO<sub>2</sub>,纯度为 99.99%。CO<sub>2</sub> 水合物与甲烷水合物同属于气体水合物,物理性质类似; 相对于甲烷水合物,CO<sub>2</sub> 水合物稳定所需的温度高,压力低; CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度高,水合物容易生成。基于以上三个原因,CO<sub>2</sub> 水合物是开展含水合物土力学研究的理想材料。

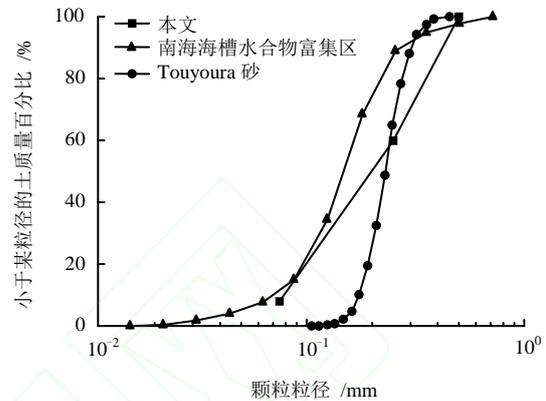
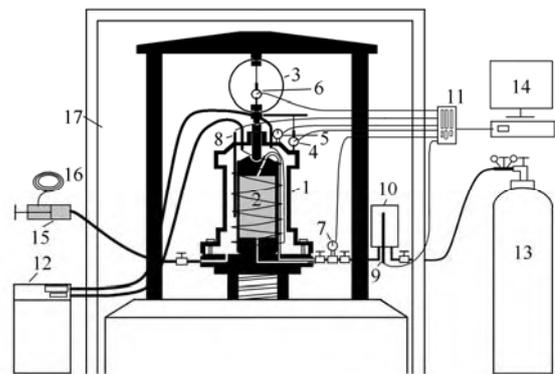


图 1 砂土颗粒级配曲线  
Fig.1 Gradation curve of the tested sand

### 2.2 试验设备

本试验中水合物的生成和含水合物土的剪切均在改造的低温高压三轴仪中进行,设备示意图见图 2。



1—压力室 2—试样 3—量力环 4—电子百分表 5、7—压力表 6—电子千分表 8、9—温度计 10—气罐 11—数采仪 12—冷浴循环 13—气瓶 14—电脑 15—围压泵 16—体变计 17—冷库

图 2 设备示意图  
Fig.2 Experimental setup

该系统包括压力室、应变式轴向加载、围压(含体变计)、孔压(气罐)、温度控制(冷浴循环和冷库)和数据采集等。压力室材质为不锈钢,内置有冷却液循环的铜管。应变式轴向加载的加载速度范围是 0.1 mm/min~40.0 mm/min,最大加载为 100 kN; 轴力由量力环配合电子千分表量测,测力

精度约为 19 N; 轴向位移由百分表测量。围压由围压泵提供, 最大可加围压为 14 MPa, 围压波动  $\leq 20$  kPa; 体变计与围压泵相连, 可以测量围压液进出量, 用来测算试样的体积变形, 围压液进出量的测量分辨率为 0.05 ml。孔压由气罐里的高压 CO<sub>2</sub> 提供, 可提供的 CO<sub>2</sub> 最高压力约为 5 MPa。温度控制由冷库和冷浴循环共同完成, 冷库的作用是获得较低的环境温度, 使降温 and 温度保持更容易, 冷浴循环的作用是给压力室精确控温, 冷库的温度浮动为 +2 °C, 冷浴的温控波动为  $\pm 0.01$  °C; 考虑到压力室较大的热容, 压力室的温度可以得到比较稳定地控制。

系统中的压力 (围压和孔压) 通过压力传感器实时监测, 压力传感器的分辨率为 20 kPa; 温度 (压力室温度和气罐内 CO<sub>2</sub> 的温度) 由温度传感器实时监测, 温度传感器的分辨率为 0.2 °C。除围压液进出量需人工读取外, 其余数据全部由一台数据采集仪每分钟 (或每 6 秒) 记录一次。

### 2.3 制样方法

采用过量气法生成含水合物砂样, 通过控制砂的初始含水率, 可以制成含不同水合物饱和度的试样, 具体的制样步骤是: 先配制一定初始含水率的砂, 装入压样器, 分层捣实, 控制干密度为 1.56 g/cm<sup>3</sup>。压好的试样直径为 50 mm, 高为 100 mm, 孔隙比为 0.71, 相对密度 0.76。将压制好的非饱和砂样装入压力室中, 从里到外包裹乳胶膜、锡箔纸和乳胶膜, 共 3 层, 里层的乳胶膜有助于保护试样, 致密的锡箔纸可以防止生成水合物过程中 CO<sub>2</sub> 渗出, 外层乳胶膜可以使锡箔纸贴紧试样。试样装好后, 盖好压力室, 然后往压力室内手动泵入水, 待水充满压力室后, 密封压力室, 继续手动泵水, 直至围压达到约 0.5 MPa, 封闭压力室的进水阀, 打开进气阀, 通入高压 CO<sub>2</sub> 气体, 调节冷库和冷浴循环的温度至 1 °C, 并开始降温, 反应 24 h, 制成含 CO<sub>2</sub> 水合物砂样。制样过程中, 压力室和气罐的温度和压力由数据采集仪全程记录。

### 2.4 三轴剪切条件

制样完成后, 试样的孔隙为 CO<sub>2</sub> 水合物和 CO<sub>2</sub> 气体所填充 (孔隙水已基本转化成水合物), 称为气饱和的含水合物砂。打开进水阀, 施加围压至预设值, 固结完成后 (两小时内的体变小于 0.05% 视为固结完成), 开始剪切, 剪切速率为 0.5 mm/min。在剪切过程中, 进气阀始终保持打开状态, 以维持稳定的孔隙气压。具体的试验条件如表 1 所示。

表 1 试验条件  
Table 1 Experimental scheme

编号	初始含水率 /%	孔隙气压 $p_g$ /MPa	围压 $p_{cell}$ /MPa	净围压 $\sigma_3^a$ /MPa	$S_h$ /% (均值)
S0	8	2.5	2.9	0.4	0
			3.7	1.2	
			4.5	2.0	
HS1	3	2.6	3.1	0.5	14
			3.9	1.3	
			4.7	2.1	
HS2	4	2.5	2.9	0.4	17
			3.7	1.2	
			4.6	2.1	
HS3	6	2.7	3.2	0.5	24
			4.0	1.3	
			4.8	2.1	
HS4	8	2.5	2.9	0.4	34
			3.8	1.3	
			4.6	2.1	
HS5	10	2.6	3.1	0.5	39
			3.9	1.3	
			4.7	2.1	

注:  $\sigma_3^a = p_{cell} - p_g$ ; 水合物饱和度  $S_h = V_h / V_{pore}$ ,  $V_h$  为水合物体积,  $V_{pore}$  为孔隙体积。

## 3 试验结果

### 3.1 水合物的生成过程及饱和度的计算

当温度和压力达到一定条件时, CO<sub>2</sub> 和水发生反应生成水合物, 这个过程会消耗大量的 CO<sub>2</sub>, 导致气罐的压力降低, 因此, 本试验试图通过气罐压力的变化来了解试样中水合物的生成情况。图 3 给出了 HS1、HS3、HS5 水合物生成过程的温压时程曲线, 3 个试样的初始含水率分别为 3.0%、6.0% 和 10%, 水的饱和度分别为 11.3%、22.7% 和 37.8%。为了理解方便, 同时示出了偏离度  $D_r$ , 定义为

$$D_r = \frac{P_{pore}}{P_{eq}} \quad (1)$$

式中:  $P_{pore}$  为实测孔隙气压;  $P_{eq}$  为 H-L-V 三相平衡压力, 根据 Sloan 等<sup>[16]</sup>引用的试验数据拟合得到:

$$P_{eq} = 1.350 1e^{0.134 378 120 2T} \quad (2)$$

式中:  $T$  为温度, 以 K 计。当  $D_r > 1$  时, 表示温度和压力已达到水合物稳定的条件。

图 3 的 HS1、HS3、HS5 这 3 个试样的气体压力-时间曲线都可分为两个阶段, 两个阶段的分界点为压力的陡降点。压力的陡降意味着大量的 CO<sub>2</sub> 与水发生快速反应, 生成水合物, 因此, 这一压力的快速下降段, 可称为水合物“生成期”; 在分界点之前, 虽然温压条件达到了水合物稳定区 ( $D_r > 1$ ), 但压力只是平缓下降, 这个时期水合物并没有大量

生成, 压力的下降是由于  $\text{CO}_2$  溶解进水中导致的, 这一时期可称为“诱导期”, 图 3 示出了 HS1 试样的两个阶段。根据以上分析, 可以确定试样 HS1、HS3 和 HS5 的诱导时间 ( $D_r > 1$  的时间点到压力陡降点的时间跨度) 分别为 115、50、45 min, 生成时间 (压力陡降点到稳定点的时间跨度) 分别为 150、300、700 min, 诱导时间随初始含水率的增加而缩短, 生成时间随初始含水率的增加而增加, 造成这种区别的原因可能是: 含水率大的试样, 孔隙内气体与水的接触多, 触发反应的几率更大, 因此, 诱导时间短, Bagherzadeh 等<sup>[17]</sup>用核磁成像技术观测到了孔隙介质中水合物多点成核的现象, 对此是一个佐证; 而随着含水率的增大, 在相同的反应速度下所需的反应时间必然增加。

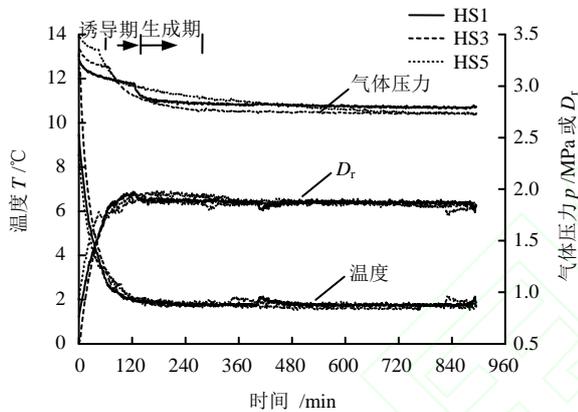


图 3 水合物生成过程中孔隙压力的变化

Fig.3 Pore pressure variation during hydrate formation

确定水合物饱和度是一个比较困难的问题, 直接的方法有 CT、声波和电阻法等, CT 技术较难应用于力学试验, 声波法受水合物的赋存形态影响较大, 精度不是很高, 利用电阻来推算水合物饱和度的方法可行性较好, 其关键是建立准确的电阻与离子浓度的关系式, 而这有一定的难度。在含水合物土的力学试验中, 通常采用的方法是, 收集并计量水合物分解产生的气体, 换算出水合物含量。该方法的关键是准确计量分解产生的气体量, 但土中水合物分解产生的气体通常不易被收集, 这降低了该方法的精度。本文采用气体消耗法来计算水合物饱和度, 具体的方法是根据水合物生成过程中的温压数据, 利用精确度颇高的气体状态方程来计算水合物生成过程中气体的消耗量, 然后换算出水合物的数量。这种方法的特点是简单易行, 且精度较高, 但缺点是无法排除溶解于水中的气体, 因此, 该方法较适合于溶解度低的气体, 比如甲烷, 对于溶解

度高的  $\text{CO}_2$  气体, 其适用性存疑。不过, 在生成水合物的反应完成之后, 由于绝大部分水已被消耗, 溶解于水中的气体可以忽略不计, 因此, 采用气体消耗法确定最终的水合物饱和度还是可靠的。以下简要地介绍气体消耗法的计算步骤:

(1) 确定  $\text{CO}_2$  气体的初始量。利用 Redlich-Kwong 方程 (简称 R-K 方程) 计算:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)} \quad (3)$$

式中:  $a$ 、 $b$  均为与气体相关的常数;  $P$  为 ;  $R$  为 ;  $V$  为 。

(2) 利用 R-K 方程计算水合物生成过程中  $\text{CO}_2$  气体的残余量。此处假定  $\text{CO}_2$  气体占据的孔隙体积不变, 且气相是连通的。

(3)  $\text{CO}_2$  初始量与残余量之差即为水合物中含有的  $\text{CO}_2$  的数量。此处忽略水中溶解的  $\text{CO}_2$ 。

(4) 计算生成水合物的数量, 并确定水合物的饱和度。假定水合物数量为 5.75, 水分子在水合物中的摩尔体积为 22.7 ml/mol<sup>[14]</sup>, 则水合物的饱和度为

$$S_h = \frac{n_h^{\text{CO}_2} \cdot 5.72 \cdot 22.7}{V_{\text{pore}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

式中:  $n_h^{\text{CO}_2}$  为 。

图 4 以 HS4 试样为例, 给出了水合物生成过程中气体  $\text{CO}_2$  的残余量、消耗量及水合物饱和度。从反应  $\text{CO}_2$  量和水合物饱和度的时程曲线也可以看出水合物生成过程的两个阶段。

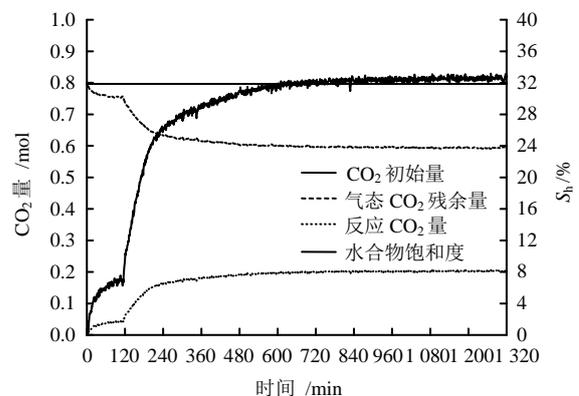


图 4 水合物生成过程中  $\text{CO}_2$  消耗和水合物饱和度

Fig.4  $\text{CO}_2$  consumption during hydrate formation

### 3.2 水合物饱和度的影响

图 5 给出了在净围压  $\sigma_3^a = 1.3 \text{ MPa}$  下, 水合物饱和度不同的试样的剪应力、体积应变与轴应变的

关系。对于纯砂样 ( $S_h=0\%$ )，随着剪切的进行，剪应力和压缩变形不断增大， $q-\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_v-\varepsilon_1$  曲线的斜率逐渐平缓，剪切特征类似于松砂。相对于水合物饱和度低的试样或纯砂，水合物饱和度高的试样， $q-\varepsilon_1$  曲线的初始斜率大，强度大，试样的压缩性小。随着水合物含量的增加， $q-\varepsilon_1$  曲线出现峰值点，并出现应变软化。孔隙中的水合物在增加了砂骨架的强度和刚度的同时，也增大了试样的脆性，使其力学行为由延性收缩逐渐向脆性膨胀转变。

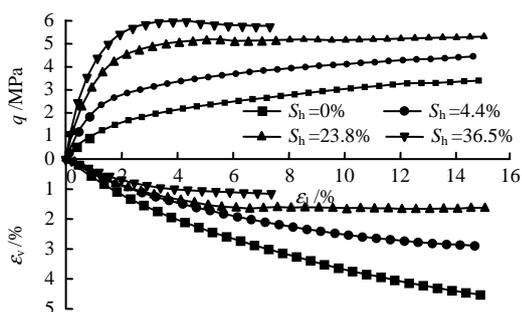


图 5 净围压 1.3 MPa 下含水合物砂的剪应力、体变与轴应变的关系

Fig.5 Relations among deviatoric stress, volume strain and axial strain for hydrate bearing specimens under 1.3 MPa net confining pressure

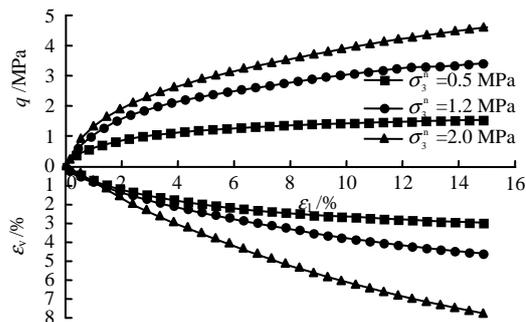
### 3.3 净围压的影响

为了说明围压对含水合物砂的三轴剪切行为的影响，本节选取了水合物饱和度近似的含水合物砂在不同净围压下的应力-应变曲线，见图 6。图 6(a) 为纯砂的剪应力、体变和轴向应变的关系曲线，图 6(b)~图 6(d) 分别为不同水合物饱和度的含水合物砂的剪切曲线。从图 6(a) 可以看出，纯砂在 3 个不同的净围压下，均表现出应变硬化的特征，且净围压越大，应变硬化的特征越显著，即体积收缩更大，强度更大。对于含水合物砂（图 6(b)、图 6(c)、图 6(d)），在低净围压下， $q-\varepsilon_1$  曲线出现了峰值和峰值点后的应变软化，同时还有剪胀发生；随着净围压的提高，应变软化和剪胀被抑制，取而代之的是应变硬化和剪缩。简单地说，无论是对于纯砂还是含水合物砂，净围压的增加使试样的强度和刚度增大，剪切特征更倾向于应变硬化。

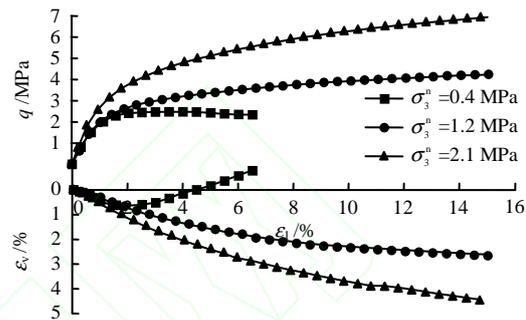
## 4 讨论

### 4.1 制样方法

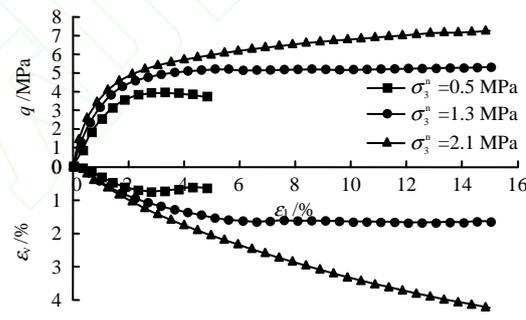
从图 4 可以看出，随着反应的进行，水合物的生成速度迅速下降，这一方面是由于反应物的减少导致的，另一个更重要的因素可能是孔隙阻隔效应。



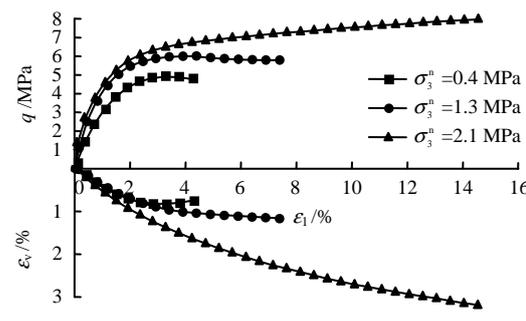
(a)  $S_h=0\%$



(b)  $S_h=16.7\sim 18.5\%$



(c)  $S_h=22.1\sim 23.8\%$



(d)  $S_h=36.5\sim 38\%$

图 6 试样的剪应力、体积应变与轴应变的关系

Fig.6 Relation among deviatoric stress, volume strain and axial strain for specimens of different hydrate saturations

图 7 示意了孔隙阻隔效应产生的机制：由于水的浸润性，试样中的小孔隙通常被水占据，而大孔隙被气体占据，当温度和压力达到水合物反应条件时，CO<sub>2</sub> 和水优先在气水界面处发生反应，生成水合物，进而在气水界面处形成一层水合物薄壳，薄壳的存在阻碍了气和水的进一步接触，使后续的反应速率

急剧下降。这一现象在显微镜下被 Katsuki 等<sup>[18]</sup>观测到。孔隙阻隔效应不仅使反应速度急剧降低,还可导致反应物剩余而反应无法进行的情形<sup>[19]</sup>。Rees 等<sup>[20]</sup>发现经过长时间的反应,砂样中仍然存在水合物和水分重分布,这种现象的背后也许还是孔隙阻隔效应。

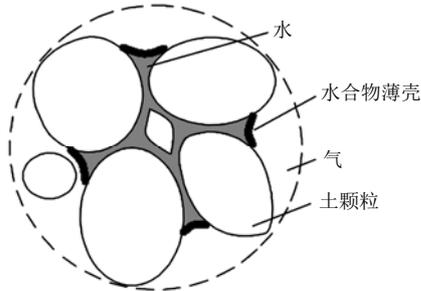


图7 孔隙阻隔效应示意

Fig.7 Schematic of pore blocking effect

在过量气的条件下,如果孔隙中的水全部参与反应,那么初始水的摩尔量与消耗的  $\text{CO}_2$  摩尔量的比值  $n$  应该近似等于 5.75;越接近这个数值,说明反应越充分,反之说明反应越不完全,水剩余得越多。图 8 给出了试样的水合物饱和度、 $n$  和水的初始饱和度之间的关系。

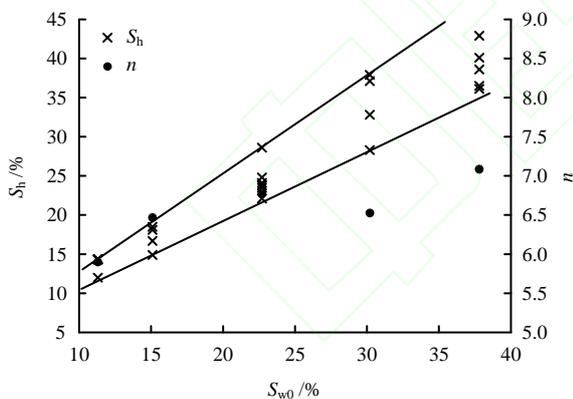


图8 水合物饱和度、 $n$  与水的初始饱和度的关系

Fig.8 Relation among hydrate saturation,  $n$  and initial water saturation

从图中可以看出,随着水的初始饱和度的增大, $n$  增大,说明未参与反应的水增多;水的初始饱和度越大,水合物饱和度越大,但两者的对应关系随着水的初始饱和度的增大而发散,说明制样的可重复性变差。基于前面的分析,可以推断孔隙阻隔效应对水合物的生成过程产生了影响,而且随着含水量的增加,孔隙阻隔效应更加显著,并影响到了制样的可重复性。考虑到力学试验对制样的可重复性

的要求,我们认为过量气法并不适用于制取高含水合物饱和度的试样。通过试验发现,采用过量气法制取低含水合物饱和度 ( $S_h < 40\%$ ) 的试样的可重复性较好。

## 4.2 强度和变形

砂的三轴排水剪切特征与砂的状态有关,砂的状态由密度和平均应力决定。以临界状态为参考对象,当砂的实际状态在临界状态以上时,称为松砂,在临界状态以下,称为密砂,在剪切时,无论是松砂还是密砂,都向临界状态靠近,只不过松砂在剪切过程中表现出应变硬化和体积收缩,密砂是先硬化后软化,体积变形则是先收缩后膨胀<sup>[21]</sup>。

从图 5 可以看出随着水合物饱和度的增加,试样的体积压缩减小,并逐渐往体积膨胀转变,剪切特征也从单纯的应变硬化往先硬化后软化过渡。这是由于水合物的存在,填充了试样的部分孔隙,水合物含量越多,填充的孔隙越多,使材料由“松砂”向“密砂”转变。

从图 6 中的应力-应变曲线可以看出,除了低净围压下的高水合物饱和度的试样外,砂或含水合物砂都表现出应变硬化和较大的压缩变形,这与张旭辉等<sup>[10]</sup>的结果一致。但是,与文献[7]对比我们发现,在同等净围压和水合物饱和度下,文献[7]中的含  $\text{CH}_4$  水合物砂表现出脆性材料的特征:存在剪应力峰值点和剪胀变形等,而本文的含  $\text{CO}_2$  水合物砂表现出塑性材料的特征:剪切硬化和剪缩变形,造成这种差别的原因可能有以下 3 个:①砂的松密程度不同:本文采用的砂的密实度为 0.76,文献[7]的密实度为 0.96,越密的砂越容易出现剪胀;②粒径分布不同:从图 1 可以看出,本文采用的砂的细颗粒含量高,而细粒含量越高的试样,体积收缩性越大,应变硬化越明显<sup>[7]</sup>;③水合物不同:本文的水合物是  $\text{CO}_2$  水合物,后者是  $\text{CH}_4$  水合物,据相关研究<sup>[22]</sup>,含  $\text{CO}_2$  水合物砂比含  $\text{CH}_4$  水合物砂具有更显著的塑性。

图 9 给出了含水合物砂的剪切强度  $q_{\max}$  与水合物饱和度  $S_h$  的关系,  $q_{\max}$  的取值:如果  $q-\varepsilon_1$  曲线有峰值点,取峰值,如果无峰值点,取  $\varepsilon_1=15\%$  对应的剪应力值。可以看出,随水合物饱和度的增加,剪切强度提高;即使在低饱和度下 ( $<25\%$ ),剪切强度的提高也很明显。这是由于在过量气条件下生成的含水合物砂成胶结态<sup>[23]</sup>,水合物与砂颗粒之间的胶结作用使含水合物砂的剪切强度提高,水合物饱和度越高,强度提高也越大,且胶结作用在低水合物饱和度时便可以发挥出来<sup>[6]</sup>。

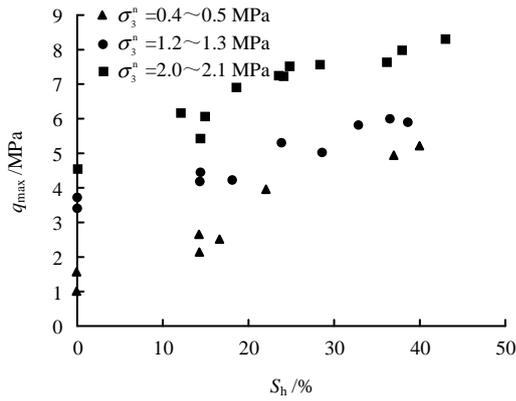


图 9 各级净围压下，最大剪应力与水合物饱和度的关系  
Fig.9 Relation between the maximum deviatoric stress and hydrate saturations under various net confining pressures

以水合物饱和度分组，整理了试样处于最大剪应力时的应力状态，见图 10。以相同的斜率、不同的截距较好地拟合了不同饱和度对应的强度线。强度线的截距代表黏聚力，斜率代表摩擦角。可以看出，试样的黏聚力随水合物饱和度的增加而增加（如纯砂的黏聚力为 0，水合物饱和度为 36%~38% 的试样的黏聚力为 0.65 MPa）；而水合物对摩擦角的影响并不显著。这是因为在过量气条件下，水合物在颗粒间的接触位置生成，在颗粒间产生胶结作用，所以黏聚力增加。但是，这种赋存形态下的水合物对砂颗粒之间的摩擦特性和试样在剪切过程中的颗粒重排影响小，所以并不显著改变摩擦角<sup>[12-13]</sup>。

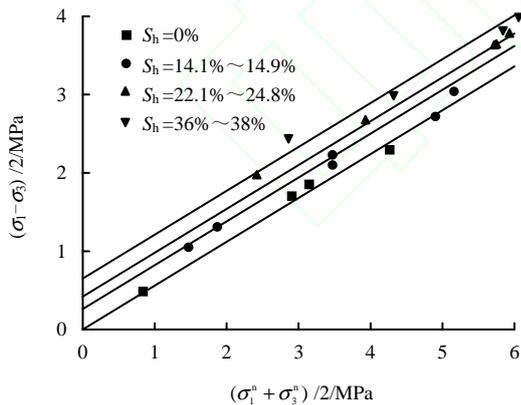


图 10 强度线  
Fig.10 Strength lines

## 5 结 论

在改造的高压低温三轴仪中，采用过量气法生成含 CO<sub>2</sub> 水合物砂样，对水合物的生成过程进行了详细分析，利用水合物生成过程中二氧化碳的消耗，计算水合物的生成量，确定试样的水合物饱和度。

进行了三轴剪切试验，研究了净围压、水合物饱和度对含水合物砂的强度和变形的影响，发现：

(1) 采用过量气法制取含水合物试样时，水的初始饱和度影响水合物的生成过程和含水合物试样的水合物饱和度。受孔隙阻隔效应的影响，虽然水的初始饱和度越大，制成的试样的水合物饱和度越高，但制样的可重复性降低。过量气法较适用于用含水饱和度低的砂制取含水合物饱和度低（ $S_h < 40\%$ ）的试样。

(2) 随净围压的增大，含水合物砂的强度和刚度增大，且表现出更大的压缩性和更显著的塑性。随水合物含量的增加，含水合物砂的强度和刚度增大，压缩性和塑性降低。

(3) 水合物增加了颗粒间的胶结作用，进而增加了含水合物砂的黏聚力，而对摩擦角的影响并不显著。

## 参 考 文 献

- [1] KVENVOLDEN K A, GINSBURG G D, SOLOVIEV V A. Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates[J]. *Geo-Marine Letters*, 1993, 13(1): 32-40.
- [2] SULTAN N, COCHONAT P, FOUCHER J P, et al. Effect of gas hydrates melting on seafloor slope instability[J]. *Marine Geology*, 2004, 213(1-4): 379-401.
- [3] OHGAKI K, TAKANO K, MORITOKI M. Exploitation of CH<sub>4</sub> hydrates under the Nankai Trough in combination with CO<sub>2</sub> storage[J]. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 1994, 20(1): 121-123.
- [4] NAKAZONO M, JIANG Y, TANABASHI Y. Study on the use possibility of carbon dioxide hydrate in methane hydrate dissolution[C]//the Fifth China-Japan Joint Seminar for the Graduate Students in Civil Engineering. Shanghai, China: [s. n.], 2008.
- [5] 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(1-3): 127-135.
- [6] MASUI A, MIYAZAKI K, HANEDA H, et al. Mechanical characteristics of natural and artificial gas hydrate bearing sediments[C]//the 6th International Conference on Gas Hydrates. Chevron, Vancouver, B C, Canada: [s. n.], 2008.
- [7] MIYAZAKI K, MASUI A, SAKAMOTO Y, et al. Triaxial compressive properties of artificial methane-hydrate-bearing sediment[J]. *Journal of Geophysical Research*,

- 2011, 116, B06102.
- [8] HYODO M, YONEDA J, YOSHIMOTO N, et al. Mechanical and dissociation properties of methane hydrate-bearing sand in deep seabed[J]. **Soils and Foundations**, 2013, 53(2): 299–314.
- [9] YUN T S, SANTAMARINA J C, RUPPEL C. Mechanical properties of sand, silt, and clay containing tetrahydrofuran hydrate[J]. **Journal of Geophysical Research**, 2007, 112, B04106.
- [10] 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 Xu-hui, WANG Shu-yun, LI Qing-ping, et al. Experimental study of mechanical properties of gas hydrate deposits[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2010, 31(10): 3069–3074.
- [11] 李洋辉. 天然气水合物沉积物强度和变形特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013: 25–46.
- LI Yang-hui. Study on strength and deformation behaviors of methane hydrate-bearing sediments[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013: 25–46.
- [12] 颜荣涛, 韦昌富, 魏厚振, 等. 水合物形成对含水合物砂土强度影响[J]. 岩土工程学报, 2012, 34(7): 1234–1240.
- YAN Rong-tao, WEI Chang-fu, WEI Hou-zhen, et al. Effect of hydrate formation on mechanical strength of hydrate-bearing sand[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2012, 34(7): 1234–1240.
- [13] 颜荣涛, 梁维云, 韦昌富, 等. 考虑赋存模式影响的含水合物沉积物的本构模型研究[J]. 岩土力学, 2017, 38(1): 10–18.
- YAN Rong-tao, LIANG Wei-yun, WEI Chang-fu, et al. A constitutive model for gas hydrate-bearing sediments considering hydrate occurring habits[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2017, 38(1): 10–18.
- [14] 刘芳, 寇晓勇, 蒋明镜, 等. 含水合物沉积物强度特性的三轴试验研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(8): 1565–1572.
- LIU Fang, KOU Xiao-yong, JIANG Ming-jing, et al. Triaxial shear strength of synthetic hydrate-bearing sediments[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2013, 35(8): 1565–1572.
- [15] 贺洁, 蒋明镜. 孔隙填充型能源土的宏微观力学特性真三轴试验离散元分析[J]. 岩土力学, 2016, 37(10): 3026–3034, 3040.
- HE Jie, JIANG Ming-jing. Macro-micro mechanical property of pore-filling type methane hydrate-bearing sediment in true triaxial tests based on distinct element analysis[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2016, 37(10): 3026–3034, 3040.
- [16] SLOAN E D, KOH C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [17] BAGHERZADEH S A, MOUDRAKOVSKI I L, RIPMEESTER J A, et al. Magnetic resonance imaging of gas hydrate formation in a bed of silica sand particles[J]. **Energy Fuels**, 2011, 25(7): 3083–3092.
- [18] KATSUKI D, OHMURA R, EBINUMA T, et al. Formation, growth and ageing of clathrate hydrate crystals in a porous medium[J]. **Philosophical Magazine**, 2006, 86(12): 1753–1761.
- [19] KNEAFSEY T J, TOMUTSA L, MORIDIS G J, et al. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample[J]. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2007, 56(1): 108–126.
- [20] REES E V, KNEAFSEY T J, SEOL Y. Methane hydrate distribution from prolonged and repeated formation in natural and compacted sand samples: X-ray CT observations[J]. **Journal of Geological Research**, 2011.
- [21] MITCHELL J K, SOGA K. Fundamentals of soil behavior[M]. New Jersey: Wiley, 2005.
- [22] HYODO M, LI Y, YONEDA J, et al. A comparative analysis of the mechanical behavior of carbon dioxide and methane hydrate-bearing sediments[J]. **American Mineralogist**, 2014, 99(1): 178–183.
- [23] WAITE W F, SANTAMARINA J C, CORTES D D, et al. Physical properties of hydrate-bearing sediments[J]. **Reviews of Geophysics**, 2009, 47, RG4003.