

水合物沉积物电阻特性研究初探

任静雅, 鲁晓兵, 张旭辉

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要: 电阻法是探测水合物的一项有效技术手段。通过模拟试验, 研究水合物沉积物电阻特性与水合物饱和度等因素的关系, 对水合物勘探及储量估算具有重要的意义。通过实验室制样获得粉细砂和黏土骨架的含四氢呋喃(四氢呋喃)水合物土样并对其电阻进行研究。结果发现, 当沉积物孔隙中不含液体且骨架的干密度小于一定值时, 水合物沉积物的电阻随水合物质量含量的增加而减小, 变化范围随干密度的增加而减小; 当沉积物孔隙中水合物和液态四氢呋喃共存时, 合成试样的四氢呋喃体积分数越大, 孔隙中液态四氢呋喃越多, 沉积物电阻也就越大, 且随水合物饱和度的增加而减小。

关键词: 四氢呋喃; 水合物; 电阻法

中图分类号: TE122; P631

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2013)S1-0161-05

作者简介: 任静雅(1988-), 女, 硕士研究生, 工程力学专业。E-mail: xblu@imech.ac.cn。

Preliminary study on electric resistance of hydrate-bearing sediments

REN Jing-ya, LU Xiao-bing, ZHANG Xu-hui

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The electric resistance method is an effective way for hydrate detection. It's necessary to understand the effects of the main factors such as hydrate saturation on the electric resistance of hydrate-bearing sediments through experiments. It is of great significance to hydrate exploration and reserve estimation. By preparing hydrate-bearing samples with fine sand and clay skeletons, the electric resistance is studied. It is found that when there is no pore fluid in the samples and meanwhile the dry density of the skeletons is less than a certain value, the electric resistance of the hydrate-bearing sediments decreases with the increase of hydrate saturation. The change range decreases with the increase of dry density. When the hydrate and liquid THF coexist in the pores, the greater the volume fraction of the THF formed hydrate is and the more pore liquid THF exists, the greater the sediment resistance is. The electric resistance decreases with the increase of the hydrate saturation.

Key words: THF; hydrate; electric resistance method

0 引 言

天然气水合物(简称水合物)是在高压低温条件下, 由水和天然气形成的类冰的笼形结晶化合物^[1]。水合物广泛分布在海洋和一些内陆湖的深水环境与冻土带^[2-3]。因其能量密度高、储量巨大、清洁环保等特性, 使得水合物作为未来潜在新能源而广受关注。

随着新时期能源短缺情况加剧, 各国都加快了对天然气水合物的研究步伐。近几年来, 美国、日本、印度等国已开始对海底天然气水合物开采进行了地质勘探和工艺技术上的准备, 并将开采试验的时间表列入了国家的研究和开发纲要。同时也明显加大了对海底天然气水合物资源可开发性的研究, 在地质勘探及开采技术研究方面取得了若干新成果。

在实验室和现场中均发现水合物沉积物的电阻率与水合物的存在关系非常密切^[4-7]。在分析阿拉斯加北部斜坡的 Prudhoe 港和 Kuparuk 河附近的测井数据时

发现, Eileen 西北部约 657 m 深度处的 State-2 井的含有天然气水合物的沉积地层段具有相对较高的电阻率(与含水地层相比)^[8]。周锡堂等^[9]研究了 CH₄ 水合物形成和分解过程中电导率的变化, 表明电阻随石英砂中 CH₄ 水合物的生成而增大, 并与水合物生成/分解速度同步变化; 在未饱和的石英砂中, 电阻与水合物存在的多少成正相关。这种温度和压力的同步变化表明电阻法监测指标的可靠性。刘义兴^[10]利用电阻特性试验探讨了水合物的存在及分解对储层电阻率影响, 认为孔隙流体的电阻率是影响储层电阻率的重要因素, 且储层电阻率与孔隙流体电阻率的比值在整体上随水合物饱和度的增加而增加; 在水合物分解的过程

基金项目: 国家自然科学基金项目(51239010; 11102209)

收稿日期: 2013-03-02

*通讯作者

表1 四氢呋喃水合物与甲烷水合物特性对比

Table 1 Comparison between THF hydrate and methane gas hydrate

| 物理量 | 热传导系数 $/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$ | 比热 $(kJ/(kg \cdot K^{-1}))$ | 重度 $/(kg \cdot m^{-3})$ | 分解热 $/(kJ \cdot kg^{-1})$ |
|---------|---|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 四氢呋喃水合物 | 0.45 ~ 0.54 | 2.123 | 997 | 270 |
| 甲烷水合物 | 0.4 ~ 0.6 | 1.6 ~ 2.7 | 913 | -1050T+3527000 (T为温度) |

中, 储层电阻率先降低再上升, 最后下降趋于一个恒定值。赵洪伟^[11]用电阻法研究了 CO_2 、 CH_4 沉积物中水合物生成和分解过程中的电阻变化, 并对其进行了热力学和动力学过程分析, 证明了电阻法的灵敏性和有效性。

海底沉积物中电阻率主要是由孔隙率和孔隙物成分决定的。在水合物稳定区, 孔隙水被绝缘的水合物替代, 因此, 电阻率会有明显的变化。但是地层电阻率和水合物的分布、饱和度、密集度以及含水合物地层孔隙度之间的关系是复杂而难以确定的^[12]。部分不确定因素源自水合物在沉积颗粒之间的分布、沉积物骨架岩石特性沿空间的变化以及与水合物系统有关的大量其他物理条件等。电阻率这个简单直观的物理量, 是对水合物敏感因素的综合反馈, 因此, 在水合物模拟研究过程中, 电阻法可作为探测水合物生成分解过程、研究水合物物性特点的一项有效技术手段。

本文通过物理模拟试验, 研究水合物电学特性与其饱和度、沉积物类型等因素间的大致关系, 对水合物的勘探及储量估算等工程应用提供参考。

1 电阻测试试验

1.1 试验简介

由于天然气水合物一般存在于高压和低温条件, 很容易受到温压扰动而分解, 获取原位的天然气水合物比较困难, 针对天然气水合物沉积物的现场试验对技术、设备等的要求更是高之更高。而与此相比, 在实验室模拟水合物沉积层的储存条件, 对其开展相关研究不仅能够得到接近自然真实情况的丰富数据, 同时还能大大降低试验成本。通过试验研究总结出水合物沉积物的相关模型及经验公式, 从而对深水油气和天然气水合物资源的现场采样、勘探过程提供强有力的理论支持。因此, 本文采取实验室合成试样的方法。实验室合成甲烷水合物需要的条件比较苛刻, 需要几个到十几兆帕的高压与零度以下低温, 为避开此条件, 本文采用目前比较普遍适用的以四氢呋喃(THF)水合物作为替代物的试验方法进行试验。

之所以将四氢呋喃水合物替代甲烷水合物, 是因为四氢呋喃水合物很多性质和天然气水合物很类似(见表1), 且其在常压下呈液态、可以以任意比例溶于水、在常压下就可以生成水合物。无须搅拌即能与水较均匀地混合, 故在溶液内部任何地方都有可能

生成晶核, 同时, 由于其常压下就可生成水合物, 无须专门采用高压装置, 使试验简单安全; 除此之外, 四氢呋喃水合物平衡温度约为 $4^\circ C$, 一般在 $0^\circ C$ 左右即可生成。四氢呋喃水合物的这些特性使得试验简单可行, 也能模拟甲烷水合物沉积物的电阻特征。

本文将重点考察不同水合物含量和沉积物密度条件下电阻率的变化规律, 为进一步的研究和工程应用提供参考。

四氢呋喃水合物属于菱形晶体结构(II型)水合物, 根据这种晶体结构中水分子与THF分子的比例可知, 四氢呋喃水合物的质量浓度以19%为基准。为了保证试验中水合物的生成, 试验采用浓度略高于质量浓度19%的溶液, 其浓度为21%。水合物形成的沉积物骨架选用粉细砂和黏土在实验室制样替代。试验条件为实验室现有冰柜, 其制冷温度为 $-12^\circ C \sim -8^\circ C$ 。

1.2 粉细砂电阻试验

(1) 样品制备

试验中选用试验室内配制的相同颗粒级配的粉细砂制备土样, 作为水合物形成的沉积物骨架。粉细砂的比重 G_s 为 2.69, 相对密度为 54%, 属于中密砂, 颗粒级配曲线如图1。制备的土样直径×高度为 $3.91\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 。为保证土样的均匀性, 分4层夯实, 每层高度2 cm, 在层与层之间用细铁丝刮毛来衔接。土体干密度采用 $\rho_d = 1.55, 1.60, 1.74\text{ g/cm}^3$ 三种, 水合物饱和度从39%到100%变化。孔隙中液体含量从0到42%变化。

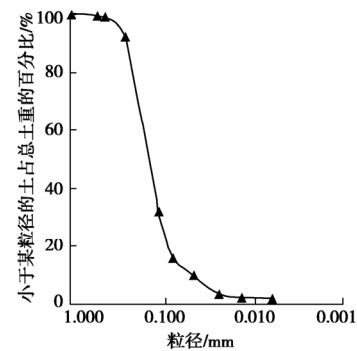


图1 试验用粉细砂颗粒级配曲线

Fig. 1 Grain size curve of fine sand used in experiments

(2) 试验结果与分析

本次试验设计完成了多组重复试验, 并变化水合物质量含量、粉细砂土骨架干密度等参数, 得到了对

比数据, 整理分析如下。

从图 2 和图 3 看出, 当骨架的干密度为 1.55 和 1.60 g/cm^3 时, 水合物沉积物的电阻均随水合物质量含量 (即水合物质量占样品总质量的百分比) 的增加而减小, 变化范围随干密度的增加而缩小。这是由于水合物的导电性相对砂土骨架较好, 水合物含量越大, 试样电阻越小。从其变化趋势看, 当水合物含量超过一定值时, 沉积物电阻将降低到一个基本固定的接近完全为水合物时的值。这个水合物含量临界值对应于骨架中孔隙水合物完全连通, 使得电流能完全由水合物传递时的电阻, 这时水合物沉积物的电阻就由水合物本身的电阻决定。

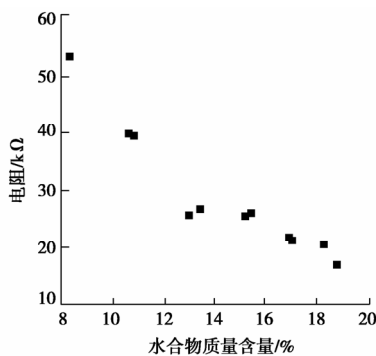


图 2 粉细砂水合物质量含量与电阻的关系 (骨架干密度 $\rho_d = 1.55 \text{ g}/\text{cm}^3$)

Fig. 2 Relationship between content of hydrate and resistance of hydrate-bearing fine sand (Dry density of soil skeleton $\rho_d = 1.55 \text{ g}/\text{cm}^3$)

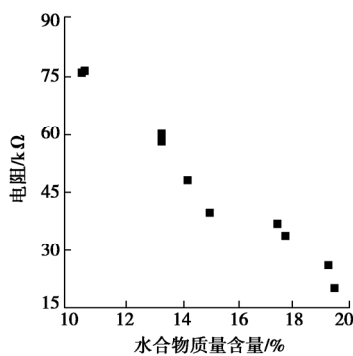


图 3 粉细砂水合物质量含量与电阻的关系 (骨架干密度 $\rho_d = 1.60 \text{ g}/\text{cm}^3$)

Fig. 3 Relationship between content of hydrate and resistance of hydrate-bearing fine sand (Dry density of soil skeleton $\rho_d = 1.60 \text{ g}/\text{cm}^3$)

从图 4 看出, 随着骨架密度增加到 1.74 g/cm^3 , 当水合物质量含量从 9.5% 到 14.2% 变化时, 沉积物电阻只是在 21.1 ~ 27.7 $\text{k}\Omega$ 之间比较窄的区间变化。而当骨架的干密度为 1.55 和 1.60 g/cm^3 时, 电阻在 15 ~ 75 $\text{k}\Omega$ 左右的较大范围内变化。究其机理, 应当是当骨架干密度为 1.74 g/cm^3 时, 土样相对很密实, 孔隙较小

且连通性较差, 总孔隙小, 水合物之间的相互连接性在其含量较小时较差, 电阻由砂土骨架决定, 电阻变化不大; 当水合物含量较大时, 互相的连通性好, 电阻几乎由水合物决定, 但是受孔隙限制, 随水合物含量增加试样的电阻变化也非常有限。同时, 由于土样本身较紧实, 水合物的含量也在一个比较小的范围内变化。

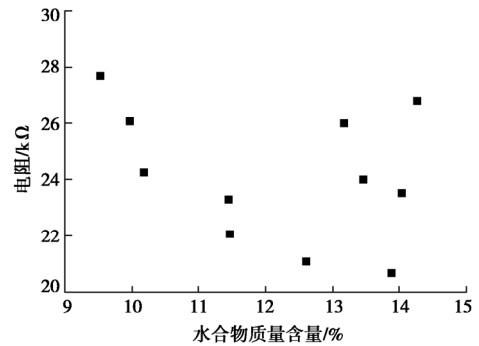


图 4 粉细砂水合物质量含量与电阻的关系 (骨架干密度 $\rho_d = 1.74 \text{ g}/\text{cm}^3$)

Fig. 4 Relationship between content of hydrate and resistance of hydrate-bearing fine sand (Dry density of soil skeleton $\rho_d = 1.74 \text{ g}/\text{cm}^3$)

根据以上的几组试验结果绘得图 5, 可知在相同干密度情况下, 含水合物试样的电阻随水合物质量含量的增加而减小; 含水合物试样的电阻随着骨架土干密度的增加而减小, 且趋于一个基本固定的接近完全为水合物时的值。

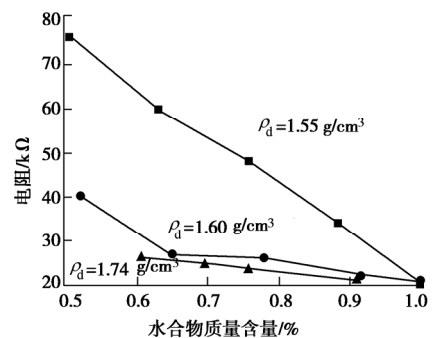


图 5 粉细砂水合物质量含量与电阻的关系

Fig. 5 Relationship between content of hydrate and resistance of hydrate-bearing fine sand

本次试验还研究了用不同四氢呋喃体积分数的溶液制成的粉细砂沉积物土样的电阻情况。仍旧采用干密度 $\rho_d = 1.60 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的粉细砂制样。

四氢呋喃体积分数越大, 即四氢呋喃浓度越高, 水合物合成的冻结温度越低。当四氢呋喃体积分数较小时, 水合物合成情况与之前采用 21% 的溶液所制试样情况几乎无异; 随着四氢呋喃体积分数的增大, 试

样开始出现不完全冻结情况,试样底部几乎完全冻结,表层随着四氢呋喃体积分数的增加而出现由冰水混合到完全液态的过渡,试样孔隙中,水合物和四氢呋喃溶液共存。图6即为四氢呋喃溶液中四氢呋喃的体积分数与试验电阻的关系曲线。

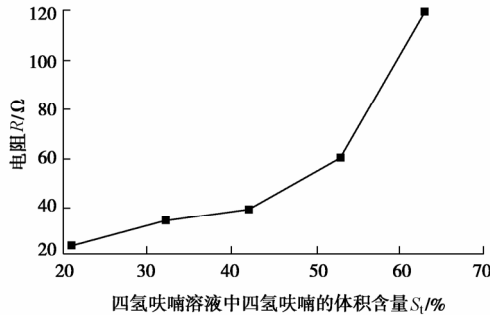


图6 四氢呋喃溶液中四氢呋喃体积分数 S_t (%)与电阻 $R(k\Omega)$ 关系
Fig. 6 Relationship between volume content of THF (%) in THF solution and resistance (kΩ)

根据试验数据绘得试样空隙中水合物质量百分数与试样电阻的关系,如图7所示。

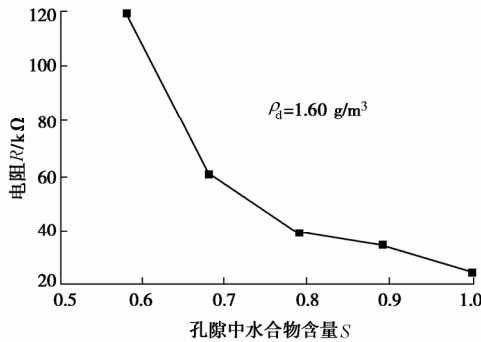


图7 孔隙中水合物含量 S 与电阻 $R(k\Omega)$ 关系
Fig. 7 Relationship between content of hydrate and resistance (kΩ) of hydrate-bearing fine sand

由图7看出,合成试样的四氢呋喃体积分数越大,孔隙中液态四氢呋喃越多,沉积物电阻也就越大,且随水合物饱和度的增加而减小。这是因为四氢呋喃浓度越大,部分四氢呋喃受重力作用在试样底部冻结,剩余的液态四氢呋喃导电性差,故四氢呋喃溶液浓度越高,试样电阻越大。

1.3 黏土电阻试验

由于黏土本身孔隙小,相对密实,对于8 cm高的土样使四氢呋喃溶液均匀分布其中存在较大困难,因此试验时将四氢呋喃溶液与干土充分混合后制样获得沉积物土样。

由于试验的操作难度较大,因此只完成了几组 $\rho_d = 1.13 \text{ g/cm}^3$ 的黏土试样电阻测试。

黏土试验的电阻数据如图8所示。由图可知,黏土的电阻与水合物质量含量的变化规律同粉细砂较小干密度试验结果相似,均表现出水合物沉积物的电阻均随水合物质量含量的增加而减小,变化范围随四氢

呋喃质量含量的增加而缩小。但是黏土试样电阻值明显小于砂土电阻。

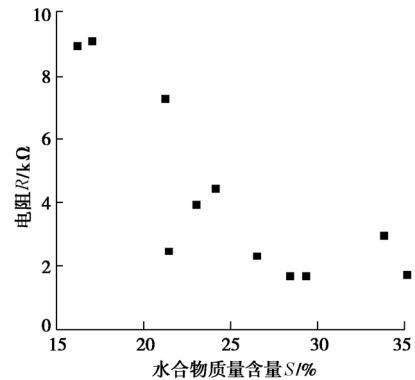


图8 黏土中水合物质量含量 S (%)与电阻 $R(k\Omega)$ 关系 ($\rho_d = 1.13 \text{ g/cm}^3$)

Fig. 8 Relationship between content of hydrate (%) and resistance (kΩ) of hydrate-bearing clay (Dry density of soil skeleton $\rho_d = 1.13 \text{ g/cm}^3$)

由于制样时水合物分布均匀,所以当含量较小时,水合物在孔隙中相互连通性较差,电阻较大;当含量较大时,水合物主要在土颗粒表面生成,连通条件趋佳,电阻变小,电阻随水合物含量增加试样的电阻变化非常有限。

1.4 粉细砂饱和试样循环冻融后的电阻变化

为了探索沉积物电阻随水合物的反复分解和形成过程中的变化,针对前述的粉细砂样作为水合物沉积物骨架进行了试验。试验中骨架干密度为 1.60 g/cm^3 ,用质量浓度19%的四氢呋喃制备完全饱和的水合物沉积物。试验时,在第一次形成水合物后测量一次电阻,然后在每次水合物分解后重新形成水合物沉积物后测量一次电阻。每次水合物形成后的电阻见图9。可以看出,随着水合物的反复分解再形成,沉积物的电阻较快降低并趋于稳定。这与冻土反复冻融后电阻的变化规律类似^[13]。原因可能是与水合物反复形成与分解导致沉积物微结构、水合物分布、与颗粒的胶结、密度等的变化有关。

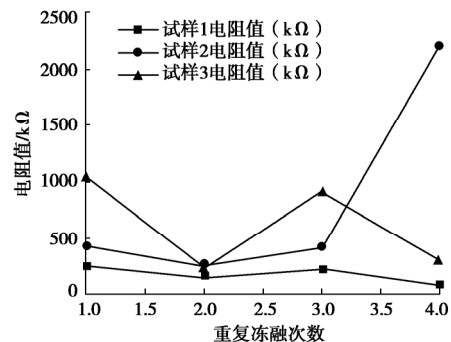


图9 粉细砂饱和四氢呋喃水合物试样循环冻融后的电阻变化
Fig. 9 Resistance change of saturated THF-hydrate fine sand after cyclic freeze-thaw

2 结 论

通过一系列针对粉细砂和黏土试样的电阻测试试验, 分别改变土骨架种类、干密度、水合物在试样中的饱和度、合成水合物的溶液浓度等, 得到了电阻与以上变量的大致关系, 主要结论总结如下:

(1) 无论对于砂土还是黏土, 当土体孔隙中不含液体且骨架的干密度小于一定值时, 水合物沉积物的电阻随水合物质量含量的增加而减小, 其变化范围随干密度的增加而缩小。

(2) 当土体孔隙中水合物和液态四氢呋喃共存时, 合成试样的四氢呋喃体积分数越大, 孔隙中液态四氢呋喃越多, 沉积物电阻也就越大, 且随水合物饱和度的增加而减小。

(3) 当沉积物中水合物反复形成和分解后, 水合物沉积物的电阻随这种循环次数的增加快速下降。

参考文献:

- [1] DAVIDSON D W. Water: a comprehensive treatise (Vol. 2)[M]. FRANKS F. New York: Plenum, 1973: 115 ~ 234.
- [2] SANG Y L, HOLDER G D. Methane hydrates potential as a future energy source[J]. Fuel Processing Technology, 2001(71): 181 - 186.
- [3] 徐文世, 于兴河, 刘妮娜, 等. 天然气水合物开发前景及其环境问题[J]. 天然气地球科学, 2005(5): 680 - 683. (XU Wen-shi, YU Xing-he, LIU Ni-na, et al. The development perspective and environmental problems of natural gas hydrates[J]. Natural Gas Geoscience, 2005(5): 680 - 683. (in Chinese))
- [4] 陈 强, 业渝光, 孟庆国, 等. 多孔介质中 CO₂ 水合物饱和度与阻抗关系模拟试验研究[J]. 天然气地球科学, 2009(2): 249 - 253. (CHEN Qiang, YE Yug-uang, MENG Qing-guo, et al. Simulation experiment of the relationship between CO₂ hydrate saturation and resistance in porous media[J]. Natural Gas Geoscience, 2009(2): 249 - 253. (in Chinese))
- [5] 王秀娟, 吴时国, 刘学伟. 基于电阻率测井的天然气水合物饱和度估算及估算精度[J]. 现代地质, 2010, 24(5): 993 - 995. (WANG Xiu-juan, WU Shi-guo, LIU Xue-wei. Estimation of gas hydrate saturation based on resistivity logging and analysis of estimation error[J]. Geoscience, 2010, 24(5): 993 - 995. (in Chinese))
- [6] WAITE W F, SANTAMARINA J C, CORTS D D, et al. Physical properties of hydrate-bearing sediments[J]. Reviews of Geophysics, 2009, 47, RG4003.
- [7] 孟庆国, 业渝光, 王士财, 等. 电阻探测技术在天然气水合物模拟试验中的应用[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2008, 23(3): 15 - 18. (MENG Qing-guo, YE Yu-guang, WANG Shi-cai, et al. Application of resistance detecting technology in the experimental study of gas hydrate[J]. Journal of Qingdao University(Engineering & Technology Edition), 2008, 23(3): 15 - 18. (in Chinese))
- [8] COLLETT Timothy S, LADD John. Detection of gas with downhole logs and assessment of gas hydrate concentrations (saturations) and gas volumes on the Black Ridge with electrical resistivity log data[C]// MILLER C M, REIGEL R. Proc the Ocean Drilling Program, Scientific Results College Station, Integrated Ocean Drilling Program Management International Cop, 2000, 164: 179 - 191.
- [9] 周锡堂, 樊栓狮, 梁德青. 用电导性监测天然气水合物的形成和分解[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(4): 593 - 595. (ZHOU Xi-tang, FAN Shuan-shi, LIANG De-qing. Detecting formation and decomposition of NGH by measuring conductivity[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(4): 593 - 595. (in Chinese))
- [10] 刘义兴. 天然气水合物开采机理试验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2009. (LIU Xing-yi. Experimental research on gas production from natural gas hydrate by depressurization[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2009. (in Chinese))
- [11] 赵洪伟. 海洋天然气水合物相平衡条件模拟试验及探测技术研究[D]. 长春: 吉林大学, 2005. (ZHAO Hong-wei. Study on gas hydrate phase equilibrium condition and simulation experiment and testing technology[D]. Changchun: Jilin University, 2005. (in Chinese))
- [12] WILLOUGHBY E C, SCHWALENBERG K, EDWARDS R N, et al. Assessment of marine gas hydrate deposits: a comparative study of seismic, electromagnetic and seafloor compliance methods[C]// Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway. 2005: 802 - 811.
- [13] 付 伟, 汪 稔. 饱和粉质黏土反复冻融电阻率及变形特性试验研究[J]. 岩土力学, 2010, 31(3): 769 - 774. (FU Wei, WANG Ren. Experimental study of electrical resistivity and deformation characteristics of saturated silty clay during repeated freeze-thaw cycles[J]. Rock and Soil Mechanics, 2010, 31(3): 769 - 774. (in Chinese))

(本文责编 李运辉)