

张永超, 刘昌岭, 吴能友, 等. 含水合物沉积物孔隙结构特征与微观渗流模拟研究[J]. 海洋地质前沿, 2020, 36(9): 23-33.

含水合物沉积物孔隙结构特征与微观 渗流模拟研究

张永超^{1,2}, 刘昌岭^{1,2*}, 吴能友^{1,2}, 刘乐乐^{1,2}, 郝锡萃^{1,2}, 孟庆国^{1,2}, 李承峰^{1,2}, 孙建业^{1,2}, 王代刚³

(1 自然资源部天然气水合物重点实验室, 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071; 2 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266071; 3 北京大学北京天然气水合物国际研究中心, 北京 100871)

摘要: 含水合物沉积物孔隙结构特征分析和微观渗流模拟是水合物研究的基础性、关键性工作, 对深入理解沉积物中水合物的分解机理、储层渗流机理和开采机理有十分重要的意义。总结了国内外含水合物沉积物的微观孔隙探测方法, 对比分析了多种微观探测技术应用在水合物研究中的技术特点; 重点分析了计算机断层扫描 (CT)、扫描电子显微镜 (SEM) 和核磁共振成像 (MRI) 技术在含水合物沉积物孔隙结构研究中的应用现状; 简述了利用微观数值模拟方法进行含水合物沉积物渗流分析的研究进展; 在此基础上, 展望了含水合物沉积物孔隙特征分析和微观渗流模拟研究的未来方向和挑战。

关键词: 水合物; 孔隙结构特征; 微观探测技术; 计算机断层扫描; 渗流; 微观数值模拟

中图分类号: P744; P618.13

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2020.060

0 引言

天然气水合物是气体分子和水在低温、高压条件下形成的类冰状的笼型结晶物质, 主要分布于海洋大陆边缘和高纬度冻土带^[1]。因其储量大、分布广、能量密度高等特征, 而被认为是 21 世纪极具潜力的替代能源^[2]。据估算, 全球天然气水合物资源的总含碳量约为 1 800 亿 t, 是常规化石能源总量的 2 倍以上, 其中海洋天然气水合物占水合物资源总量的 95% 以上^[3]。目前, 已有 30 多个国家和地区启动了水合物资源勘查和研究工作, 包括加拿大、美国、日本和中国在内的多个国家在各自临近的海域实施了水合物试采。中国分别于 2017、2020 年

在南海神狐海域两次成功试采天然气水合物, 并创造了产气时长和累积产气量的世界纪录^[4-5]。然而, 水合物商业化开采的实现依然面临开采成本、产气效率、灾害防控等方面的挑战^[3, 6-8], 需要我们对含水合物储层的储层特征、流体流动机理和水合物分解规律等一系列关键问题有更深入的认识。

天然气水合物开采的基本思路是通过改变水合物稳定存在的相平衡条件造成其在原位分解产生天然气和水后, 再将天然气传输到地面^[9]。目前被认为可行的水合物开采方式主要有: 降压开采法、注热开采法、二氧化碳置换法等^[10]。水合物的开采是一个涉及相变、传质、传热、储层形变和多相流动的复杂过程, 针对水合物开采的研究也涉及了岩土力学、热力学、声学、电学和渗流力学等多个学科方向^[11-12]。其中, 含水合物沉积物的渗流特征决定了沉积物中流体的流动规律, 会对水合物的开采效率产生直接影响^[13]。水合物储层与常规油气储层的一个明显区别在于, 含水合物沉积物中的水合物以固态态存在, 并会在水合物的生成或分解过程中发生相态变化。固相水合物的存在减小了孔隙中流体的有效渗流空间, 其在水合物生成/分解过程

收稿日期: 2020-05-27

资助项目: 国家自然科学基金面上项目 (41876051, 41872136); 山东省泰山学者特聘专家计划 (ts201712079)

作者简介: 张永超 (1989—), 男, 博士, 主要从事天然气水合物模拟实验研究工作. E-mail: yongchao.zhang@hotmail.com

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

中赋存形态、赋存位置和赋存量的变化会进一步对沉积物中的流体流动产生影响。因而,深刻理解含水合物沉积物的微观孔隙结构特征及其随水合物生成/分解的演化机理,在此基础上揭示沉积物孔隙空间中的流体渗流机理,对水合物资源的开发具有重要的理论价值和实际工程意义。

本文聚焦在含水合物沉积物的微观孔隙尺度研究,系统归纳了目前含水合物沉积物微观孔隙特征探测方法,阐述了3种重要的形态学探测技术(包括CT、SEM和MRI)在水合物微观孔隙特征研究中的应用现状,总结了含水合物沉积物微观渗流数值模拟的研究进展。在上述调研研究的基础上,对含水合物沉积物的微观孔隙结构分析和微观渗流模拟研究的未来方向和挑战进行了展望,以期对相关领域的研究提供思路和借鉴。

1 含水合物沉积物孔隙特征探测技术

利用合理手段探测含水合物沉积物微观孔隙信息是进行孔隙特征分析和表征的前提。随着现代分析手段的进步,众多精密测试手段已在水合物

研究中得到了广泛应用,使水合物微观研究朝着更加精细、精确的方向发展。表1对常见的几种含水合物沉积物探测技术做了简要的总结,对比分析了各技术的特点。在所列方法中,包括CT、SEM、MRI在内的形态学分析方法能够直观呈现沉积物内部各相组成的空间分布和形态特征,在含水合物沉积物的微观孔隙结构特征分析中应用广泛。图1对常用的沉积物形态学分析技术的测量尺度范围做了对比。需要说明,含水合物样品的制备和观测均需在低温高压的条件下进行,为方便对比该条件未在表1中列出;此外,样品条件和测量条件的差异会导致所获取的图像分辨率不同,图1中给出的尺度范围仅供对比参考。

1.1 CT扫描技术

CT扫描方法基于物体不同组分对X射线的吸收程度差异,通过对样品不同方向的多次扫描获得具有不同衰减系数的X射线投影序列,再通过Radon变换将投影序列转换成灰度图像^[17]。利用CT技术进行水合物微观研究的优势在于:①分辨率高、成像效果好,能够在孔隙尺度上真实呈现介

表1 含水合物沉积物常用微观探测技术对比(据文献[14-15])

Table 1 Comparison of common microscopic detecting technology for hydrate-bearing sediments (after reference [14-15])

探测方法	测量精度	主要用途	制样要求	技术特点
X射线衍射分析(XRD)	—	水合物晶体结构分析、晶体结构参数计算、生成/分解动力学监测等	粉末状样品,单晶样品	测量速度快
激光拉曼(Raman)	—	水合物类型划分、客体分子种类分析、生成/分解动力学监测等	无特殊要求	快速准确、精度高、可实时观测;在多组分水合物测定时会出现谱峰重合
核磁共振谱(NMR)	8 nm	水合物结构分析、化学组成分析、孔穴占有率计算等	厘米级样品,粉末状样品	精度高、探测尺度广;易受磁场屏蔽作用影响
光学显微镜	0.3 μm	孔隙表面形态观测	厚度0.03 mm的薄片	图像直观、易操作
扫描电子显微镜(SEM)	6 nm	沉积物及水合物表面形态观测	厘米尺度样品,表面需喷金处理	分辨率高、探测尺度广;仅提供二维图像
场发射扫描电镜(FE-SEM)	1 nm		无需喷金处理	
原子力显微镜	0.1 nm	孔隙表面形态观测	无特殊要求	图像分辨率高,可对纳米级孔隙成像;成像范围小、直观性较差
X射线计算机断层扫描(CT)	1 μm	水合物生成和分解过程中的沉积物组分空间结构分析	毫米级岩样或可封装样品	可三维成像、无损伤、交互性好;动态CT扫描精度略低、较难分辨水和水合物
同步辐射X射线断层扫描成像(SRXCTM)	0.35 μm			X射线光源单色性好、三维成像、图像分辨率更高;仪器造价高
核磁共振成像(MRI)	0.05 mm	水合物生成/分解过程动态监测	厘米级样品	成像速度快、探测尺度广、易区分水和水合物;图像空间分辨率低
DSC	—	水合物热力学分析和相平衡性质分析等	通常使用毫米级样品	样品用量少、控温精度高、温压控制范围大
小角度散射(SANS/SAXS)	0.5 nm	微-纳米孔隙分布探测、水合物生成过程中围绕在溶解甲烷分子的水分子结构分析等	厚度<0.5 mm的薄片,粉末状样品	无损伤、测试快速准确

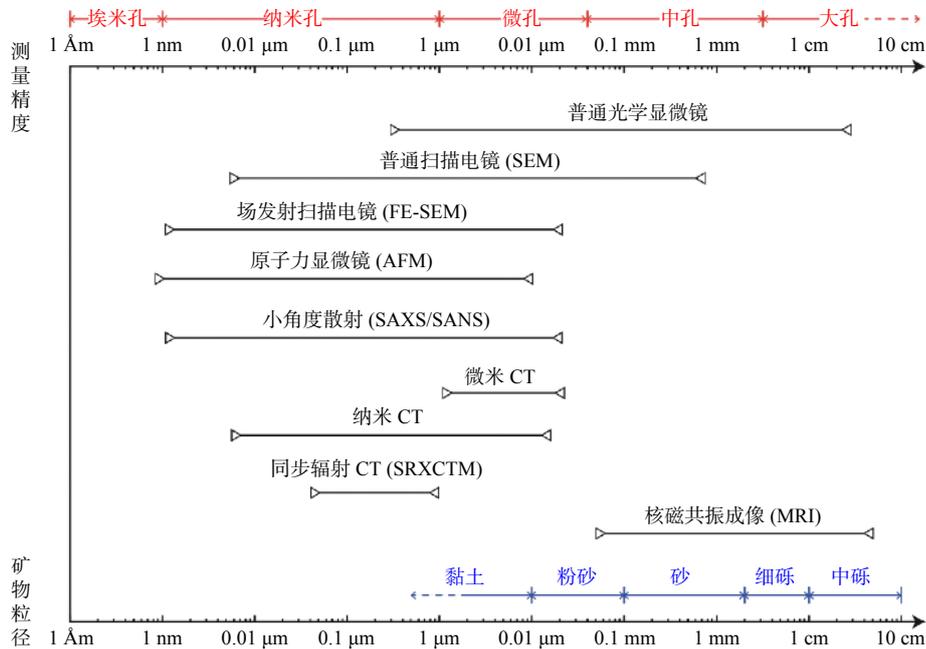


图 1 常用形态学孔隙探测技术的测量尺度对比 (据文献 [16] 修改)

Fig.1 Measuring accuracy of the commonly used morphological observation methods (modified from reference [16])

质内部不同组分的空间分布状况; ②与物理模拟实验的交互性好, 能够在不改变实验状态的情况下呈现水合物不同生成/分解阶段的空间信息的变化; ③技术可扩展性强, 以 CT 技术为基础建立的微观图像分析、孔隙网络模拟方法 (PNM) 和格子玻尔兹曼方法 (LBM) 等方法, 均已在水合物研究中得到了广泛应用。在常规 CT 扫描基础上发展而来的 CT 动态扫描 (或称为 CT 同步扫描、CT 原位扫描) 是研究水合物形成和分解过程中孔隙结构特征演化的有效手段。该方法是通过在同一样品位置不同变化阶段的多次扫描成像, 展现样品空间信息的连续发展变化。但需要说明, 每次 CT 动态扫描需要实验样品的状态达到稳定, 而单次 CT 扫描的时间根据样品密度的差异在几十分钟到几十小时不等。运用 CT 技术进行水合物微观探测的难点主要有 2 个: 图像分辨率和相态区分。静态条件下, 含水合物介质的 CT 图像分辨率较高, 通常可以达到几个微米; 但对于动态扫描而言, 常规 CT 设备的分辨率通常 $> 10 \mu\text{m}$ (根据样品尺寸和测量条件, 图像的分辨率会有所差别)。在此分辨率下, 针对细颗粒粉砂质沉积物中水合物生成和分解过程的 CT 扫描很难达到清晰的成像效果。相态区分的问题则主要是由于灰度图像中水相和水合物相的衰减系数较为接近造成的。现有研究中解决这一难题的思路

主要有 2 种, 一种是在水相中添加重质组分以增加水相和水合物相之间的衰减系数差, 如通过添加碘化钾 (KI) 或溴化钠 (NaBr) 来增加水相的衰减系数^[18-19], 或者使用氙气 (Xe)、氙气 (Kr) 等来增加水合物相的衰减系数^[20-21], 但体系中其他物质的加入也会造成水合物生成/分解性质的改变。另一种思路是在水合物生成的反应釜内放置密封处理的标记物, 用以作为沉积物体系中新的水合物信息提取的参考。一些学者通过这种方法也取得了较好的实验结果^[22-23]。此外, 具有更高精度的同步辐射 X 射线断层扫描 (SRXCTM) 在近几年的水合物微观特征研究中有报道^[24-25], 能够很好的解决上述难点问题, 但 SRXCTM 仪器的造价过高, 很难得到广泛应用。

1.2 SEM 观测技术

SEM 是利用聚焦电子束与物质间的相互作用产生信号 (二次电子、背散射电子或 X 射线), 随后根据不同属性和形态的物性产生的成像信号差异进行成像的一种观测手段^[15]。SEM 具有高分辨率、高景深 ($0.1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$)、用途广的特点, 可以提供清晰的含水合物样品表面形态信息, 如样品不同组分表面的微观形貌、接触关系和平面孔隙结构等, 也可反映样品在水合物分解过程中表面形态的变

化。常见的钨灯丝型扫描电镜和场发射型扫描电镜均可用于含水合物沉积物分析测试,两者的工作原理相似,场发射型扫描电镜的成像精度更高。在利用 SEM 进行含水合物样品观测时,有两点需要注意:①为保证含水合物样品在观测过程中不会由于温度升高发生分解,需要对 SEM 样品台进行低温处理。但低温环境会导致样品中的水凝结成冰,造成形态相似的冰和水合物较难分辨,同时无法反映孔隙中液态水的分布特征。②为提高 SEM 的成像效果,通常在含水合物样品的表面进行喷金处理,能够有效减弱样品表面的电荷累积。Stern 等^[26]的研究表明,喷金处理不会对水合物样品的表面形貌造成影响,但在局部会造成观测遮挡。此外,透射电镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)等显微镜技术虽然在样品观测的某些方面具有优势,但由于适用这些技术的含水合物样品制备较为困难,因而在水合物的微观研究中应用不如常规 SEM 广泛。

1.3 MRI 观测技术

MRI 技术是一种基于核磁共振现象的物体成像技术。该技术的基本原理是通过在原子核外磁场的垂直方向上施加射频电磁波,使原子核自旋系统吸收能量,宏观磁化矢量发生偏转;射频脉冲撤离后,原子核质子释放无线电信号,样品外部的接

收线圈将无线电信号转化为样品不同断层的灰度图像。在水合物体系中, MRI 主要关注水相、水合物相和沉积物相。不同相态物质中质子的含量、晶格状态不同,因而核磁共振信号强度不同,表现为灰度图像中各相的亮度差异;通过分析水合物形成或分解不同阶段的核磁成像信号变化,即可反映水合物形成和分解过程中沉积物孔隙特征的形态变化^[27]。与 CT 技术相比, MRI 的成像速度快、测量尺度大,并且可用于分析孔隙中自由水和束缚水的分布特征,其主要缺点在于成像效果没有 CT 扫描清晰。

2 含水合物沉积物孔隙结构特征分析

沉积物的微观孔隙结构是指储层沉积物的孔隙和喉道的几何形状、尺寸分布、连通性关系等^[28]。含水合物沉积物孔隙特征分析的复杂之处在于,水合物生成/分解过程中水合物赋存特征的动态变化。例如在水合物分解过程中,以不同赋存形态分布于沉积孔隙不同位置的水合物会随着温压条件的改变呈现从固态到流体态(甲烷和水)的转化,进而引起沉积物孔隙结构特征的改变。现有研究通常将水合物在沉积物孔隙中的赋存形态划分为 4 种:悬浮型、接触型、胶结型和表面型(图 2)^[29]。

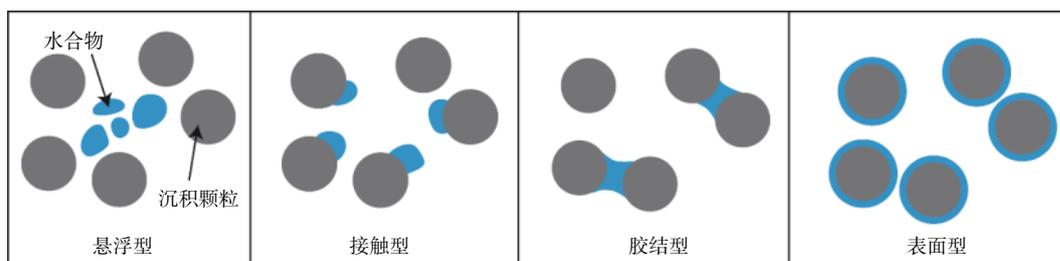


图 2 水合物赋存形态划分示意图(据文献[29])

Fig.2 Schematic diagram of the hydrate occurrences (after reference [29])

2.1 以 CT 为手段的孔隙结构特征研究

从文献调研来看,多数针对含水合物沉积物微观孔隙结构特征的研究是通过 CT 方法完成的。利用该方法进行含水合物沉积物微观探测和分析的一般技术流程主要包括获取灰度图像、图像预处理、组分提取和孔隙参数分析与计算等步骤(图 3)。

水合物形成/分解过程中的水合物赋存特征演

化和有效孔隙参数变化,是水合物孔隙结构研究中最解决的关键问题。胡高伟等^[22]利用 CT 同步观测的水合物模拟装置观测了水合物在沉积孔隙中的分布特征,发现水合物在不同形成阶段微观分布上表现为以某种赋存形态为主导:水合物形成初期,以接触或胶结型为主;形成中期,以悬浮型为主;在形成后期,则重新以胶结型为主。Lei 等^[30]研究了不同水合物制备条件下的沉积物孔隙特征,发现与

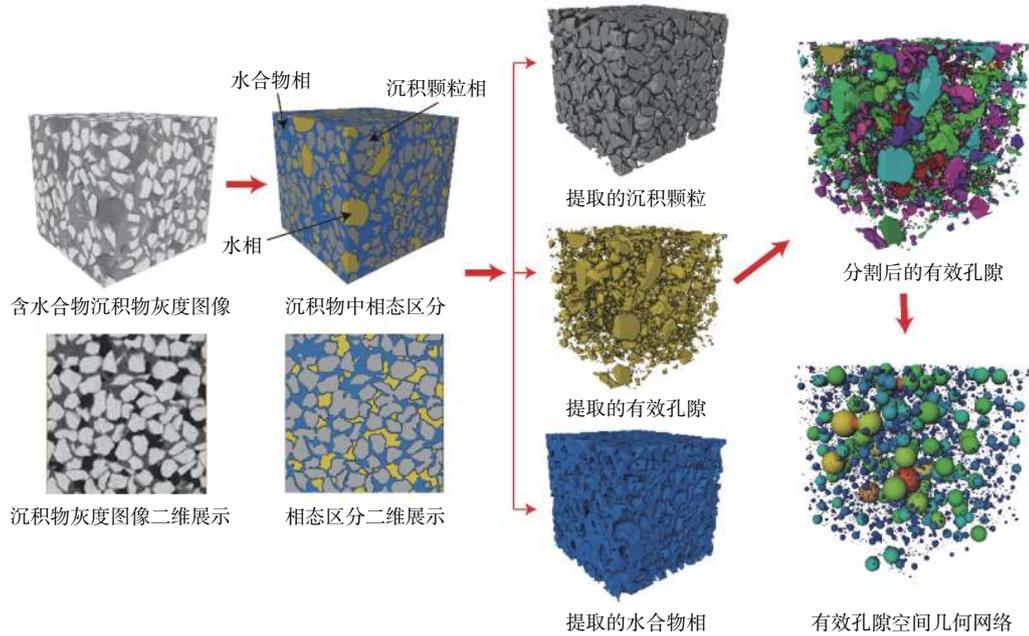


图 3 利用基于 CT 的数字岩心方法进行含水合物沉积物孔隙结构分析的一般流程

Fig.3 Common workflow of the pore-structure characteristics analysis of the hydrate-bearing sediments using digital core method based on CT scanning

水接触的水合物表面更为光滑,与气接触的水合物界面相对粗糙;在富余气条件下,水合物呈现表面型或胶结型状态;而在富余水条件下,水合物则主要呈现悬浮型的赋存状态;进一步的注水操作,会导致孔隙中水合物个体体积增大,但同时导致水合物与沉积颗粒之间的接触减少。Li 等^[23]重点研究了孔隙中甲烷气泡对水合物赋存的影响,发现在没有甲烷气泡的情况下,水合物首先以悬浮型或接触型为主,并随水合物含量的增加逐渐向胶结型转化;而在有甲烷气泡的情况下,水合物主要以胶结型和接触型为主。研究还发现,在水合物形成的初始阶段,沉积物的孔隙表面积、孔隙数目逐渐增加;当水合物饱和度达到 35% 以后,上述参数转而快速减小。王代刚等^[31]结合 CT 扫描和水合物模拟对水合物分解过程中的孔隙结构演化进行了更量化的研究。研究表明,水合物的分解开始于气-水合物接触的位置;分解初期水合物具有悬浮型、胶结型等多种赋存模式,而分解后期水合物主要以胶结形态存在;随着水合物饱和度减小,含水合物沉积物的平均孔隙半径、孔隙度、绝对渗透率不断增大,而孔隙配位数、形状因子及束缚水饱和度逐渐减小。

水合物分解过程中的水合物表面积演化规律也是研究的重点,尤其对水合物微观分解动力学研

究至关重要^[32]。Chen 等^[33]在使用 CT 观测水合物降压分解过程时发现,在大部分情况下水合物体积的 $2/3$ 次幂($V_h^{2/3}$)与水合物的表面积和水合物的分解速率呈线性关系;仅在水合物饱和度处于 35%~45% 区间和大孔隙中零散型水合物分解的初始阶段时, $V_h^{2/3}$ 与水合物的表面积和分解速率不符合线性关系。Jarrar 等^[25]利用 SRXCTM 的实验模拟得到了与 Chen 等相似的结论,并得到表面型水合物的分解速率要快于悬浮型和胶结型水合物;相较于参数 $V_h^{2/3}$, V_h^2 更适于评价降压分解过程中的水合物表面积和分解速率的关系预测, V_h^3 则更适合加热分解过程。

在近期发表的论文中,利用分形方法表征含水合物沉积物孔隙结构特征随水合物发展的动态变化也很具有参考性。Zhang 等^[34]通过 CT 同步观测的水合物模拟实验分析了水合物生成过程中的沉积物孔隙结构参数演化规律,发现水合物形成过程中沉积物孔隙的分形系数和有效孔隙半径逐渐减小,但迂曲度系数变化不大。Liu 等^[35]在沉积物 CT 二维图像的基础上通过随机算法模拟了不同赋存模式下的水合物生长过程,得到了水合物饱和度、赋存形态对沉积物孔隙分形系数和孔隙半径的影响规律。该研究还提出了沉积物绝对/相对渗透率、

剪切强度、电导率等参数的分形计算模型,在含水合物沉积物微观孔隙特征与多个宏观物性参数之间建立了定量关联。

2.2 以 SEM 为手段的孔隙结构特征研究

以 SEM 技术为观测手段的含水合物沉积物孔隙特征研究更关注于沉积物孔隙和水合物的表面形态。Stern 等学者^[36-37]针对东印度半岛、阿拉斯加北坡等海域含水合物沉积物的孔隙特征进行了大量 SEM 观测。研究发现,天然条件下的水合物赋存状态与人造介质中的水合物状态有较大差别:天然状态下水合物主要以结核状悬浮于沉积物孔隙中,占水合物总体积的 70% 以上,少量水合物呈脉状分布;因而,实验室条件下合成的水合物可能并不能代表自然状态下的水合物储层特征。Sun 等^[38]通过同步低温 SEM 技术(Cryo-SEM)观测不同沉积物中的水合物表面形态和赋存特征。研究发现,sl 型水合物表面光滑,分布有海绵状纳米孔隙,slI 型水合物表面分布有层状结构;石英砂介质中的水合物通常胶结在矿物表面,而南海神狐海域沉积物中的水合物则主要以悬浮态赋存于沉积颗粒孔隙或生物碎屑形成的孔隙中。

2.3 以 MRI 为手段的孔隙结构特征研究

MRI 技术主要应用在沉积物中水合物生成或分解过程的连续观测。Kvamme 等^[39]借助 MRI 方法观测了二氧化碳(CO₂)水合物的形成过程。基于实验结果他们认为,水合物的形成是以成核位置为起始的水合物体积逐渐增长过程。在此基础上,Moudrakovski 等^[40]进一步对比了甲烷水合物和 CO₂ 水合物赋存形态的差异,并分析了影响水合物非均质分布的因素。Esland 等^[41]利用 MRI 方法观测了甲烷水合物与液体 CO₂ 之间的置换过程,该研究进一步表明固体水合物与液态 CO₂ 在 MRI 图像中的明显亮度差异,使得 MRI 可以作为 CO₂ 置换水合物研究的有效方法。Cheng 等^[42]通过 MRI 技术发现,水合物的生成速率和诱导时间受到孔隙尺寸和压力条件的影响;水合物的生成首先发生于固体介质表面,逐渐向孔隙中心扩展。Zhang 等^[43]利用 MRI 成像速率快的优势实时观测了水合物分解过程,发现降压区间和降压速率的增加会导致水合物分解速率加快,但过快的降压速率或过大的降压范围均

会导致水合物分解速率降低。

基于各自的技术特征,CT、SEM 和 MRI 方法在含水合物沉积物的微观探测研究中得到了广泛的应用。整体来看,CT 方法是水合物微观特征研究的主要方法,SEM 和 MRI 方法则能够分别在更精细的尺度范围内和更连续的时间尺度上提供微观孔隙信息。除上述常见砂质或粉砂质沉积物外,一些学者在进行南海神狐海域的水合物研究时发现沉积物中富含孔虫类化石^[44-45]。这些有孔虫化石的存在使得沉积物孔隙结构更为复杂,并会对孔隙空间中的水合物形态和分布特征造成影响。针对这类特殊水合物储层的微观特征及其与水合物形成、分解之间的关系还有待进一步研究。

3 微观渗流数值模拟方法

水合物饱和度已知的情况下,可以通过数学解析模型计算沉积物渗流参数。应用较为广泛的解析模型有 Kozeny 颗粒模型、毛管束模型、Tokoyo 模型、Hybrid 模型和修正的 Corey 模型^[46-48]。上述解析模型的基本原理和优缺点详见蔡建超等^[48]。这些解析模型均假定沉积物岩石骨架为固定的,仅能计算特定赋存形态下流体渗流特征随水合物饱和度的变化,无法真正考量沉积物微观结构和水合物赋存特征与流体渗流之间的关系。基于多孔介质孔隙形态的微观数值模拟方法的提出,为解决上述问题提供了新的思路,并逐渐在水合物的微观渗流研究中得到越来越广泛的应用。PNM 方法和 LBM 方法是这些数值模拟方法中的典型代表。

3.1 孔隙网络模拟 (PNM)

PNM 方法的基本原理是通过信息提取和等效处理手段将多孔介质孔隙空间简化为易于计算的空间几何图形网络,随后在简化的孔隙网络中进行流动模拟计算^[49]。该方法经过多年的发展,已经广泛应用于流体驱替、非达西流动、相态置换等研究领域^[49-50]。Jang 和 Santamarina^[51]在立方网络中设定随机水合物分布,随后利用 Peng-Robinson 方程描述变温压条件下的气体扩散作用,借以间接表征水合物的分解过程。Mahabadi 等^[52]在上述模型的基础上考虑了孔隙和喉道的区别,并通过最大球法

实现了模型计算与 CT 图像的结合。改进模型中水合物的饱和度按照水合物优先占据大孔隙的次序进行赋值。基于得到的渗透率计算结果, Mahabadi 等人提出了修正 Stone 方程的拟合参数。Dai 和 Seol^[47]在随机二维孔隙网络中通过模拟水合物生长进行饱和度参数赋值, 研究了水合物非均质分布和赋存形态差异对沉积物的孔隙度、迂曲度和有效渗透率的量化影响, 并在此基础上提出了渗透率预测精度更高的修正 Kozeny 模型。大连理工大学的团队^[53-54]将孔隙网络模拟方法与 CT 扫描实验进行了更紧密的结合, 通过 CT 同步扫描获取了水合物不同分解阶段的微观孔隙演化信息, 并通过模型计算阐释了水合物饱和度、孔隙尺寸以及润湿性等因素与渗透率之间的定量关系。Wang 等^[55]利用 CT 同步观测的水合物模拟方法和孔隙网络模拟方法, 探究了细砂级石英颗粒中水合物分解对流体渗流属性的影响。研究得到, 分解过程中的水合物饱和度减小会导致水相渗透率增加, 束缚水饱和度减小, 气水两相渗流区增加。

从研究进展来看, PNM 方法能够更好地表征含水合物沉积物孔隙结构与流体流动之间的关系, 但在实际应用中仍有不足。首先, 在孔隙空间等效表征的过程中会造成沉积物微观孔隙信息的丢失, 过度简化的几何孔隙网络不能完全体现沉积物的孔隙结构特征。其次, 多数模型对沉积物中水合物描述较为简单, 无法真正体现水合物赋存形态、位置和水合物饱和度随水合物分解过程的演化规律。除此之外, 随着近些年计算机运算能力的提升, PNM 方法逐渐应用到涉及传质和相变过程的流体渗流研究中^[56]。水合物分解过程中同样涉及传质和相变过程, 如沉积颗粒变形、储层出砂、固态水合物与气水的相态转化等, 然而尚未见到考虑传质和相变机理的水合物孔隙网络模拟报道。

3.2 格子玻尔兹曼模拟 (LBM)

LBM 方法的基本原理是将流体及其存在的时间、空间完全离散, 通过统计离散粒子在网格点之间的迁移和碰撞来模拟流体宏观特征的一种微观模拟方法^[57]。LBM 方法用于流体渗流计算时不需要求解 Navier-Stokes 方程, 只需要对离散粒子的基本运动规律进行刻画, 具有易于编程实现、善于处理复杂的流-固边界和多相流体界面的优势。LBM

方法主要有 LBGK(Lattice Bhatnagar-Gross-Krook)模型^[58]、自由能模型^[59]、Shan-Chen 模型^[60]等, 这些模型分别从不同角度描述流体内各组分之间的相互作用。

Chen 等^[61]以 CT 同步观测的氙气水合物模拟实验为基础, 利用 LBM 方法分析了气相渗透率随水合物饱和度及水合物赋存特征因素的变化。结果表明, 相同水合物饱和度下孔隙表面型、接触型和块状悬浮型(coarse pore-filling)水合物对气体的渗流阻碍作用相当, 分散悬浮型(dispersed pore-filling)水合物对气体渗流阻碍作用更大。在模拟结果的基础上, Chen 等提出了预测精度更高的修正 Corey 模型($K_r = (1 - S_h) \cdot \exp(14.95 \cdot S_h)$)。Kang 等^[62]通过基于 LBGK 模型的 LBM 方法研究了沉积颗粒分布和水合物赋存特征对流体渗流的影响。模拟结果显示, 沉积颗粒特征(包括孔隙度、颗粒尺寸分布和颗粒形态)对沉积物渗透率的影响较小; 在考虑毛管力的条件下, 表面型水合物的沉积物渗透率与水合物饱和度之间呈现近似线性关系。Hou 等^[63]利用相似方法所进行的模拟结果也显示, 均质条件下的沉积颗粒分布对流体渗流的影响较小; 能够体现水合物形态和分布的渗流通道特征尺寸(r_{cr})和渗流通道迂曲度(τ_{cr})是控制流体渗流的关键参数, 两者与沉积有效渗透率之间满足关系: $K_r = \tau_{cr}^{-6} r_{cr} (1 - S_h)^3$ 。然而, 上述两篇文献中得到的沉积颗粒特征与流体渗流之间的关系, 显然与物理模拟实验结果有较大出入^[64-65], 沉积颗粒特征如何影响含水合物沉积物中的流体渗流还有待进一步研究。

与 PNM 方法相比, LBM 在含水合物沉积物微观渗流研究中的应用还不够完善。多数模型尚局限在均匀介质的单相或两相流体流动模拟, 模型建立过程中仅考虑了流体流动的物理过程, 未考虑各组分之间的化学反应。LBM 方法善于处理多相流边界、化学反应过程的优势, 尚未在水合物微观渗流研究中得到充分体现。此外, LBM 方法本身固有的缺点, 如在低流速下计算效率不高, 也是阻碍该方法在水合物研究中应用的重要因素。

除上述 2 种方法以外, 微观有限元方法^[66]、相场方法^[67]、基于孔隙形态学的模拟方法等^[68]也有在水合物微观渗流模拟研究中的报道, 但由于这些方法在全面性、模拟精度方面的不足而没有得到广

泛应用。

4 结论与展望

本文从含水合物沉积物微观探测技术、孔隙结构特征分析和微观渗流数值模拟3个方面,对孔隙尺度的水合物研究进行了调研和分析。基于文献调研结果和笔者的思考,本文对含水合物沉积物孔隙结构特征和微观渗流数值模拟研究作出以下展望。

(1)目前已有十余种微观探测技术用于含水合物沉积物孔隙特征研究,其技术特征和精度范围各不相同。单一的技术方法很难全面认识复杂含水合物沉积物的物性特征。因此,在充分了解各方法技术原理的基础上采用择优组合的方式实现不同探测手段的联合应用,将是水合物微观探测技术的一个重要发展方向。

(2)含水合物沉积物孔隙结构特征研究的难点在于分析沉积物孔隙空间中的水合物赋存特征及其在水合物生成和分解过程中的动态演化规律。通过适合的孔隙探测手段获取和表征不同条件下的水合物赋存特征及其演化规律,并建立其与沉积物宏观物性参数之间的定量关系,能够有效提高水合物储层微观渗流模拟以及宏观开采模拟的预测精度。

(3)我国南海神狐海域水合物储层中广泛发育含有孔虫沉积物,有孔虫壳体形成的孔隙空间改变沉积物原有的孔隙结构,并导致该类储层中的水合物赋存特征与常规储层有所差异。针对该类特殊水合物储层的孔隙特征分析和微观渗流研究,将为南海水合物资源开发提供直接支持。

(4)以PNM和LBM为代表的孔隙尺度模拟方法必须以水合物物理模拟实验为基础,并通过物理实验结果验证预测结果的可靠性。在模型计算中考虑水合物的赋存特征及其在水合物生成和分解过程中的演化规律,建立能够体现水合物生长和分解行为特征的微观渗流模型,可作为近期研究的重点。

(5)微观渗流模拟的另一个研究重点是与其他尺度模拟研究的结合。如何在统一的模拟思路 and 参数体系下,将微观渗流模拟的结果与分子模拟、宏观开采模拟的成果相结合,实现多尺度甚至跨尺

度的模拟计算和分析,是一个极具挑战性的课题。

(6)在能够建立体现水合物生长/分解行为特征的微观渗流模型基础上,进一步发展并建立考虑更多复杂影响因素(包括沉积物中的黏土矿物作用、沉积颗粒形变作用、传质以及传热作用等)的全面模型,是十分具有前瞻性的课题。

参考文献:

- [1] 吴能友,张海敏,杨胜雄,等.南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探[J].*天然气工业*,2007,27(9):1-6.
- [2] Trevor M L. Future energy: improved, sustainable and clean options for our planet[M]//Boswell R, Hancock S, Yamamoto K, et al. Natural gas hydrates: status of potential as an energy resource. Elsevier, 2020: 111-131.
- [3] Ruppel C D, Kessler J D. The interaction of climate change and methane hydrates[J]. *Reviews of Geophysics*, 2017, 55(1): 126-168.
- [4] Li J F, Ye J L, Qin X W, et al. The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea[J]. *China Geology*, 2018, 1(1): 5-16.
- [5] 中国地质调查局.我国海域天然气水合物试采再传捷报[EB/OL].[2020-03-26]. http://www.mnr.gov.cn/dt/ywbb/202003/t20200326_2503082.html.
- [6] Chong Z R, Yang S H B, Babu P, et al. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges[J]. *Applied Energy*, 2016, 162: 1633-1652.
- [7] 吴能友,黄丽,胡高伟,等.海域天然气水合物开采的地质控制因素和科学挑战[J].*海洋地质与第四纪地质*,2017,37(5):1-11.
- [8] Yin Z Y, Linga P. Methane hydrates: A future clean energy resource[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(9): 2026-2036.
- [9] 刘昌岭,李彦龙,孙建业,等.天然气水合物试采:从实验模拟到场地实施[J].*海洋地质与第四纪地质*,2017,37(5):12-26.
- [10] Yang L, Liu Y L, Zhang H Q, et al. The status of exploitation techniques of natural gas hydrate[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(9): 2133-2147.
- [11] 刘乐乐,张旭辉,鲁晓兵.天然气水合物地层渗透率研究进展[J].*地球科学进展*,2012,27(7):733-746.
- [12] 颜荣涛,韦昌富,傅鑫晖,等.水合物赋存模式对含水合物土力学特性的影响[J].*岩石力学与工程学报*,2013,32(S2):4115-4122.
- [13] Mahabadi N, Dai S, Seol Y, et al. Impact of hydrate saturation on water permeability in hydrate-bearing sediments[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 174: 696-703.
- [14] Rojas Y, Lou X. Instrumental analysis of gas hydrates properties[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5(2): 310-323.

- [15] 刘昌岭, 孟庆国. 天然气水合物实验测试技术[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [16] 赵 习, 刘 波, 郭荣涛, 等. 储层表征技术及应用进展[J]. *石油实验地质*, 2017, 39(2): 287.
- [17] 姚 军, 赵秀才. 数字岩心及孔隙级渗流模拟理论[M]. 北京: 石油工业出版社, 2010.
- [18] Kerker P B, Horvat K, Jones K W, et al. Imaging methane hydrates growth dynamics in porous media using synchrotron X-ray computed microtomography[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2014, 15(12): 4759-4768.
- [19] Ta X H, Yun T S, Muhunthan B, et al. Observations of pore-scale growth patterns of carbon dioxide hydrate using X-ray computed microtomography[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(3): 912-924.
- [20] Chauachi M, Falenty A, Sell K, et al. Microstructural evolution of gas hydrates in sedimentary matrices observed with synchrotron X-ray computed tomographic microscopy[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(6): 1711-1722.
- [21] Chen X Y, Espinoza D N. Ostwald ripening changes the pore habit and spatial variability of clathrate hydrate[J]. *Fuel*, 2018, 214: 614-622.
- [22] 胡高伟, 李承峰, 业渝光, 等. 沉积物孔隙空间天然气水合物微观分布观测[J]. *地球物理学报*, 2014, 57(5): 1675-1682.
- [23] Li C F, Liu C L, Hu G W, et al. Investigation on the Multiparameter of Hydrate-Bearing Sands Using Nano-Focus X-Ray Computed Tomography[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2019, 124(3): 2286-2296.
- [24] Yang L, Falenty A, Chauachi M, et al. Synchrotron X-ray computed microtomography study on gas hydrate decomposition in a sedimentary matrix[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(9): 3717-3732.
- [25] Jarrar Z A, Alshibli K A, Al-Raoush R I, et al. 3D measurements of hydrate surface area during hydrate dissociation in porous media using dynamic 3D imaging[J]. *Fuel*, 2020, 265: 116978.
- [26] Stern L, Circone S, Kirby S, et al. Application of scanning electrons microscopy to investigate growth and annealing of gas clathrate hydrates formed from melting ice[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89: 1162-1175.
- [27] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光. 核磁共振成像原位监测冰融化及四氢呋喃水合物分解的微观过程[J]. *应用基础与工业科学学报*, 2012, 20(1): 11-20.
- [28] Cai J C, Hu X Y. Petrophysical characterization and fluids transport in unconventional reservoirs[M]. Amsterdam: Elsevier, 2019.
- [29] Waite W F, Santamarina J C, Cortes D D, et al. Physical properties of hydrate-bearing sediments[J]. *Reviews of Geophysics*, 2009, 47(4): 3-40.
- [30] Lei L, Seol Y, Choi J H, et al. Pore habit of methane hydrate and its evolution in sediment matrix—Laboratory visualization with phase-contrast micro-CT[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 104: 451-467.
- [31] 王代刚, 魏 伟, 孙静静, 等. 水合物降压分解过程中沉积物孔隙结构动态演化规律[J]. *科学通报*, 2020, 65: 1-1.
- [32] Yin Z Y, Chong Z R, Tan H K, et al. Review of gas hydrate dissociation kinetic models for energy recovery[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 35: 1362-1387.
- [33] Chen X Y, Espinoza D N. Surface area controls gas hydrate dissociation kinetics in porous media[J]. *Fuel*, 2018, 234: 358-363.
- [34] Zhang Z, Li C F, Ning F L, et al. Pore fractal characteristics of hydrate-bearing sands and implications to the saturated water permeability[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2020, 125(3): e2019JB018721.
- [35] Liu L L, Zhang Z, Li C F, et al. Hydrate growth in quartzitic sands and implication of pore fractal characteristics to hydraulic, mechanical, and electrical properties of hydrate-bearing sediments[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 75: 103-109.
- [36] Stern L A, Lorenson T D, Pinkston J C. Gas hydrate characterization and grain-scale imaging of recovered cores from the Mount Elbert Gas Hydrate Stratigraphic Test Well, Alaska North Slope[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(2): 394-403.
- [37] Stern L A, Lorenson T D. Grain-scale imaging and compositional characterization of cryo-preserved India NGHP 01 gas-hydrate-bearing cores[J]. *Marine and Petroleum geology*, 2014, 58: 206-222.
- [38] Sun J Y, Li C F, Hao X L, et al. Study of the Surface Morphology of Gas Hydrate[J]. *Journal of Ocean University of China: Oceanic and Coastal Sea Research*, 2020, 19(2): 1-8.
- [39] Kvamme B, Graue A, Aspenes E, et al. Kinetics of solid hydrate formation by carbon dioxide: Phase field theory of hydrate nucleation and magnetic resonance imaging[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6(9): 2327-2334.
- [40] Moudrakovski I L, McLaurin G E, Ratcliffe C I, et al. Methane and carbon dioxide hydrate formation in water droplets: spatially resolved measurements from magnetic resonance microimaging[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(45): 17591-17595.
- [41] Ersland G, Husebø J, Graue A, et al. Measuring gas hydrate formation and exchange with CO₂ in Bentheim sandstone using MRI tomography[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158(1): 25-31.
- [42] Cheng C X, Zhao J F, Song Y, et al. In-situ observation for formation and dissociation of carbon dioxide hydrate in porous media by magnetic resonance imaging[J]. *Science China Earth Sciences*, 2013, 56(4): 611-617.
- [43] Zhang L X, Zhao J F, Dong H S, et al. Magnetic resonance ima-

- ging for in-situ observation of the effect of depressurizing range and rate on methane hydrate dissociation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 144: 135-143.
- [44] 陈芳,周洋,苏新,等.南海神狐海域含水合物层粒度变化及与水合物饱和度的关系[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2011, 31(5): 95-100.
- [45] 李承峰,胡高伟,张巍,等.有孔虫对南海神狐海域细粒沉积层中天然气水合物形成及赋存特征的影响[J]. *中国科学:地球科学*, 2016, 46(9): 1223-1230.
- [46] Delli M L, Grozic J L. Prediction performance of permeability models in gas-hydrate-bearing sands[J]. *SPE Journal*, 2013, 18(2): 274-284.
- [47] Dai S, Seol Y. Water permeability in hydrate-bearing sediments: A pore-scale study[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(12): 4176-4184.
- [48] 蔡建超,夏宇轩,徐赛,等.含水合物沉积物多相渗流特性研究进展[J]. *力学学报*, 2020, 52(1): 208-223.
- [49] Blunt M J. Multiphase flow in permeable media: A pore-scale perspective[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2017.
- [50] Blunt M J, Bijeljic B, Dong H, et al. Pore-scale imaging and modelling[J]. *Advances in Water Resources*, 2012, 51: 197-216.
- [51] Jang J, Santamarina J C. Recoverable gas from hydrate-bearing sediments: Pore network model simulation and macroscale analyses[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2011, 116(B8): 202-214.
- [52] Mahabadi N, Dai S, Seol Y, et al. The water retention curve and relative permeability for gas production from hydrate-bearing sediments: pore-network model simulation[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(8): 3099-3110.
- [53] Wang J Q, Zhao J F, Yang M J, et al. Permeability of laboratory-formed porous media containing methane hydrate: observations using X-ray computed tomography and simulations with pore network models[J]. *Fuel*, 2015, 145: 170-179.
- [54] Wang J Q, Zhao J F, Zhang Y, et al. Analysis of the effect of particle size on permeability in hydrate-bearing porous media using pore network models combined with CT[J]. *Fuel*, 2016, 163: 34-40.
- [55] Wang D G, Wang C C, Li C F, et al. Effect of gas hydrate formation and decomposition on flow properties of fine-grained quartz sand sediments using X-ray CT based pore network model simulation[J]. *Fuel*, 2018, 226: 516-526.
- [56] Tsimpanogiannis I N, Lichtner P C. Pore-network study of methane hydrate dissociation[J]. *Physical Review E*, 2006, 74(5): 056303.
- [57] 何雅玲,王勇,李庆.格子Boltzmann方法的理论及应用[M].北京:科学出版社,2009.
- [58] Ansumali S, Karlin I V. Single relaxation time model for entropic lattice Boltzmann methods[J]. *Physical Review E*, 2002, 65(5): 056312.
- [59] Tölke J. Lattice Boltzmann simulations of binary fluid flow through porous media[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical Engineering Sciences*, 2002, 360(1792): 535-545.
- [60] Shan X W, Chen H D. Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components[J]. *Physical Review E*, 1993, 47(3): 1815-1819.
- [61] Chen X Y, Verma R, Espinoza D N, et al. Pore-scale determination of gas relative permeability in hydrate-bearing sediments using X-ray computed micro-tomography and Lattice Boltzmann method[J]. *Water Resources Research*, 2018, 54(1): 600-608.
- [62] Kang D H, Yun T S, Kim K Y, et al. Effect of hydrate nucleation mechanisms and capillarity on permeability reduction in granular media[J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(17): 9018-9025.
- [63] Hou J, Ji Y K, Zhou K, et al. Effect of hydrate on permeability in porous media: Pore-scale micro-simulation[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 126: 416-424.
- [64] Kumar A, Maini B, Bishnoi P, et al. Experimental determination of permeability in the presence of hydrates and its effect on the dissociation characteristics of gas hydrates in porous media[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2010, 70(1/2): 114-122.
- [65] Misyura S Y. The influence of porosity and structural parameters on different kinds of gas hydrate dissociation[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 30324.
- [66] Sun X, Luo H, Soga K J. A coupled thermal-hydraulic-mechanical-chemical (THMC) model for methane hydrate bearing sediments using COMSOL Multiphysics[J]. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2018, 19(8): 600-623.
- [67] Fu X J, Cueto-Felgueroso L, Juanes R. Nonequilibrium thermodynamics of hydrate growth on a gas-liquid interface[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(14): 144501.
- [68] Mohammadmoradi P, Kantzas A. Direct geometrical simulation of pore space evolution through hydrate dissociation in methane hydrate reservoirs[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 89: 786-798.

ADVANCES IN THE PORE-STRUCTURE CHARACTERISTICS AND MICROSCOPIC SEEPAGE NUMERICAL SIMULATION OF THE HYDRATE-BEARING SEDIMENTS

ZHANG Yongchao^{1,2}, LIU Changling^{1,2*}, WU Nengyou^{1,2}, LIU Lele^{1,2}, HAO Xiluo^{1,2}, MENG Qingguo^{1,2},
LI Chengfeng^{1,2}, SUN Jianye^{1,2}, WANG Daigang³

(1 Key Laboratory of Gas Hydrate of Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China; 2 Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China; 3 Beijing International Center for Gas Hydrate, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Study of pore-structure characteristics and numerical simulation of microscopic seepage play fundamental and critical roles in gas hydrate research, which are of great significance for understanding the mechanisms of hydrate dissociation, seepage in sediments, and performance in reservoir exploitation. In this paper, several kinds of microscopic detecting technology are used for identification of hydrate-bearing sediments and their technical characteristics. Three widely-used morphological observation methods, including X-ray Computed Tomography (CT), Scanning Electron Microscope (SEM), and Nuclear Magnetic Resonance Imaging (MRI) are introduced with respect to their functions in the study of the pore structure and characteristics of the gas hydrate-bearing sediments. In addition to it, the advances in numerical simulation for the microscopic seepage in the hydrate-bearing sediments by the PNM and LBM methods are discussed and summarized. Based on the above research, we proposed the future directions and challenges for pore-structure research and microscopic seepage numerical simulation for hydrate-bearing sediments.

Key words: hydrate; pore-structure characteristic; microscopic testing technology; CT; seepage; microscopic numerical simulation