

文章编号:1673-5005(2021)01-0087-07 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2021.01.010

基于直接测量的水合物储层颗粒间作用力 测试系统与测试方法

于彦江^{1,2,3}, 罗强¹, 宁伏龙¹, 陆红锋^{2,3}, 刘志辉¹,
彭力¹, 王冬冬¹, 史浩贤^{2,3}, 刘志超¹, 段隆臣¹

(1. 中国地质大学(武汉)工程学院, 湖北武汉 430074; 2. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广东广州 510075;
3. 中国地质调查局天然气水合物工程技术中心, 广东广州 510075)

摘要:针对水合物储层失稳和出砂行为力学机制的微观刻画难题,开发一种基于直接测量储层颗粒间作用力的微力测量装置,并提出相应的测试方法,通过对比前人水滴、冰颗粒和水合物颗粒间的黏附力测试结果,验证装置的准确性,进而开展冰颗粒、四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)水合物颗粒与南海砂之间的摩擦力测试。结果表明,冰和 THF 水合物颗粒与南海砂之间呈现非常相似的摩擦响应行为;在较小荷载条件下,THF 水合物颗粒与南海砂之间摩擦系数小于冰颗粒与南海砂之间摩擦系数;随着荷载的增加,THF 水合物颗粒与南海砂之间的滑动摩擦系数与冰颗粒的十分接近,约为 0.6。

关键词:水合物;储层出砂;测试装置;黏附力;摩擦力

中图分类号:TE 358.1 **文献标志码:**A

引用格式:于彦江,罗强,宁伏龙,等. 基于直接测量的水合物储层颗粒间作用力测试系统与测试方法[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2021,45(1):87-93.

YU Yanjiang, LUO Qiang, NING Fulong, et al. Direct measurement of the interaction forces between sediment particles in gas hydrate reservoirs[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2021, 45(1): 87-93.

Direct measurement of the interaction forces between sediment particles in gas hydrate reservoirs

YU Yanjiang^{1,2,3}, LUO Qiang¹, NING Fulong¹, LU Hongfeng^{2,3}, LIU Zhihui¹,
PENG Li¹, WANG Dongdong¹, SHI Haoxian^{2,3}, LIU Zhichao¹, DUAN Longchen¹

(1. Faculty of Engineering, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;

2. Guangzhou Marine Geological Survey of China Geological Survey, Guangzhou 510075, China;

3. Natural Gas Hydrate Engineering Technology Center of China Geological Survey, Guangzhou 510075, China)

Abstract: In this study, an apparatus to directly measure the interaction forces between sediment particles in gas hydrate reservoirs was developed, and the corresponding measurement methods and procedures were described. The effectiveness of the apparatus and methods were validated by comparing the measured adhesion forces in gas hydrate with that measured in water droplet, ice and tetrahydrofuran (THF) hydrate particles as reported in literature. Then, the frictional forces between ice or THF hydrate and sand particles from the sediments in the South China Sea were firstly measured using the apparatus. The results show that the friction behavior between the ice and sand particles is similar to that between the THF and sand particles,

收稿日期:2020-06-14

基金项目:中国地质调查局水合物专项课题(DD20189320, DD20190232);国家重点基础研究发展计划(2017YFC0307600, 2018YFE0126400);青岛海洋科学与技术国家实验室开放基金项目(QNLM2016ORP0203);广东省促进经济发展专项(海洋经济发展用途)(GDME-2018D003, GDNRC-2020047)

第一作者:于彦江(1983-),男,博士研究生,研究方向为天然气水合物开采完井技术。E-mail:yuyanjiang2004@163.com。

通信作者:宁伏龙(1977-),男,教授,博士,博士生导师,研究方向为天然气水合物安全勘探与开发。E-mail:nflzx@cug.edu.cn。

while the later is lower than that of the former under the condition of low loading. With the increase of loading, the measured frictions between THF hydrate and sand particles are close to that between the ice and sand particles, and the measured sliding friction coefficient is approximately of 0.6.

Keywords: clathrate hydrate; sand production; measurement apparatus; adhesion force; friction

笼形水合物是一类包合物,其中水作为主体分子将客体分子包络在由氢键网络形成的水分子笼子中。在物理外观上,笼形水合物类似于冰,但由于压力和客体分子的性质不同,笼形水合物可以在高于冰点的温度形成^[1]。自然界中存在大量以天然气为客体分子的气体笼型水合物,其中大部分为甲烷水合物。它们在陆上冻土和深海中广泛分布,且储量巨大,被公认为未来潜在替代能源,成为全球能源竞争的战略高地。但水合物开发产业化仍处于科研攻关起步阶段,特别是海域水合物储层埋藏浅、固结弱、沉积物颗粒特征明显,储层失稳出砂成为水合物安全高效开采的瓶颈之一。目前水合物出砂研究还主要集中在宏观尺度的出砂评价与防砂方法方面^[2-9],对于揭示储层失稳出砂机制至关重要的孔隙尺度上颗粒间作用研究还十分缺乏。已有的颗粒间作用力测试方法主要是针对流动保障方面的水合物颗粒间黏附力测试^[10-22],且不能测试颗粒间摩擦力以及直接读取颗粒间黏附力。据此,笔者在现有流动保障水合物颗粒间黏附力微力测试装置的基础上,改用力传感器进行直接测量,并增加摩擦力测试功能,在此基础上开展水合物颗粒间摩擦力的初步测试,获取的黏附力和动摩擦系数可用于基于离散元的水合物储层失稳和出砂分析预测模型,为揭示水合物储层力学失稳和出砂机制提供试验手段和测试方法。

1 测试装置、材料和测试方法

1.1 储层颗粒间微力测试装置

图1为储层颗粒间微力测试装置示意图。其核心部件主要包括3个可编程线性电动位移台和2个高精度力传感器。其中一个电动位移台实现 X 方向的水平移动,另外两个电动位移台叠加在一起实现 Y/Z 方向联动。电动位移台(PI公司)尺寸为 $19\text{ cm}\times 8\text{ cm}\times 4\text{ cm}$,其运动定位精度为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$,最小速度为 $1\text{ }\mu\text{m/s}$,最大速度为 10 mm/s ,可以给定步长或速度运动,最大运动范围为 25 mm 。高精度测力传感器(FUTEK公司)尺寸为 $3\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}\times 3\text{ cm}$,测力精度为 0.01 mN ,可以实时测量拉伸(正值)和压缩时的力值(负值)。力传感器一端分别被装配在 X 方向悬臂和 Y/Z 联动方向的悬臂上,另一端刚性连接不同直径($10\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ mm}$)的探针(毛细玻璃管、钨钢探针或玻璃纤维杆)。通过电动位移台的运动带动探针上的颗粒样品进行垂直方向的拉压和水平方向的推拉,从而进行黏附力和摩擦力测试。此外,恒温循环浴(优博莱ZT4,控温精度 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)用来对反应釜(内置温度传感器,OMEGA SA1-RTD,精度 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)进行降温,显微镜(奥林巴斯SZ61,65倍变焦,搭载CCD相机)通过反应釜上的视窗观察被测颗粒。

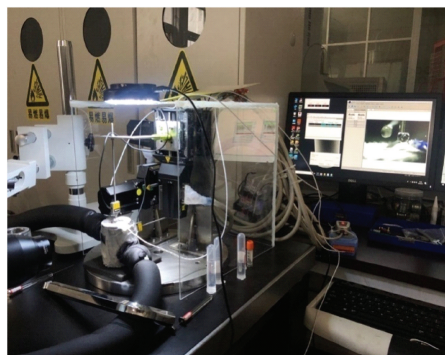
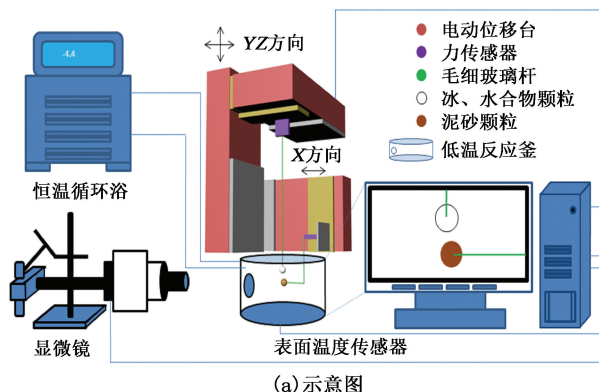


图1 试验装置示意图和实物图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus and physical

1.2 测试材料

冰颗粒和四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)水合物颗粒均在反应釜内由恒温循环浴冷却降温形成。

由于THF具有较大的挥发性,因此使用质量分数为22%的THF溶液(22%THF+78%去离子水,稍许超过19%的常规质量分数)制备THF水合物样品。试

验所用 THF 试剂由阿拉丁公司生产,纯度大于等于 99.9%。去离子水为实验室去离子水制备机自制,电阻率为 $18.25\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。砂颗粒为南海神狐区域岩心样品(剔除了有孔虫部分),静水沉积后烘干,捏取样品用环氧树脂胶黏附在毛细玻璃管端部。首先设定恒温循环浴温度,确保反应釜内样品可以形成并保存(冰颗粒 $-11\sim-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, THF 颗粒 $1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$)。用微升进样器将样品溶液滴定在探针端部后,迅速将浸泡在液氮的金属杆靠近液滴,液滴将立刻凝固。随后将釜内温度调整至 $1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,以保证形成的样品是 THF 水合物颗粒没有冰存在。冰颗粒和 THF 水合物颗粒形成过程由具有 110 mm 观测距离和 65 倍放大的 SZ61 显微镜进行观测,并实时记录。

1.3 测试方法

1.3.1 黏附力测试方法

如图 2(a)所示,首先设定垂直(Z)方向电动位移台步长,将垂直方向探针端的颗粒下降到位于水平方向探针端颗粒上方约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 处;然后将垂直方向力传感器归零;接着微调($1\text{ }\mu\text{m}$ 步长)X、Y、Z 方向的位移,配合显微镜观察,直到两个颗粒建立接触(力传感器产生荷载),进而通过继续向下给定步长施加所需荷载。最后设置垂直方向速度($10\text{ }\mu\text{m/s}$)将颗粒拉开,垂直方向力传感器记录的最大拉力为黏附力。图 2(b)所示为黏附力测试的实时曲线,其中 B 点对应某次两个颗粒接触时的荷载,A 点对应颗粒被拉开时的最大力值,定义为黏附力。

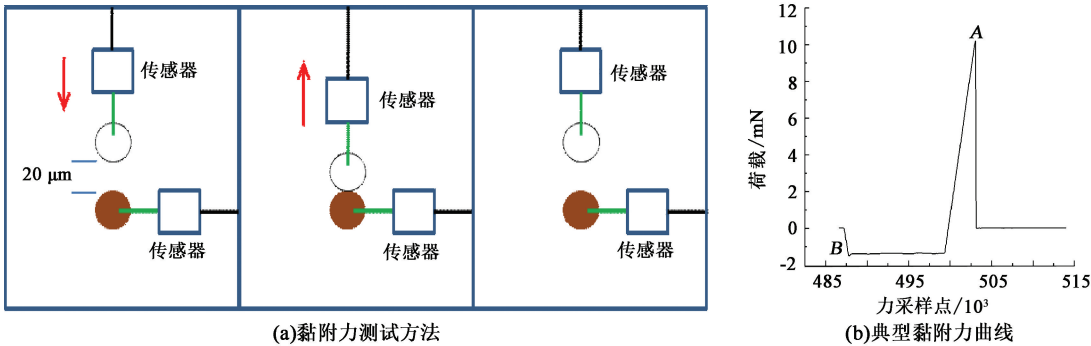


图 2 黏附力测试方法及典型力值曲线
Fig. 2 Adhesion force test method and typical force value graph

1.3.2 摩擦力测试方法

如图 3 所示,首先设定垂直(Z)方向电动位移台步长,将垂直方向探针端的颗粒下降到位于水平方向探针端砂板上约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 处;然后将垂直方向力传感器归零,微调($1\text{ }\mu\text{m}$ 步长)X、Y、Z 方向的位

移,配合显微镜观察,直到垂直探针端的颗粒与水平探针端的砂板建立接触,进而通过继续向下给定步长施加所需荷载;最后设置水平方向速度($10\text{ }\mu\text{m/s}$)将砂板向左匀速推动,水平方向力传感器的力值为摩擦力。

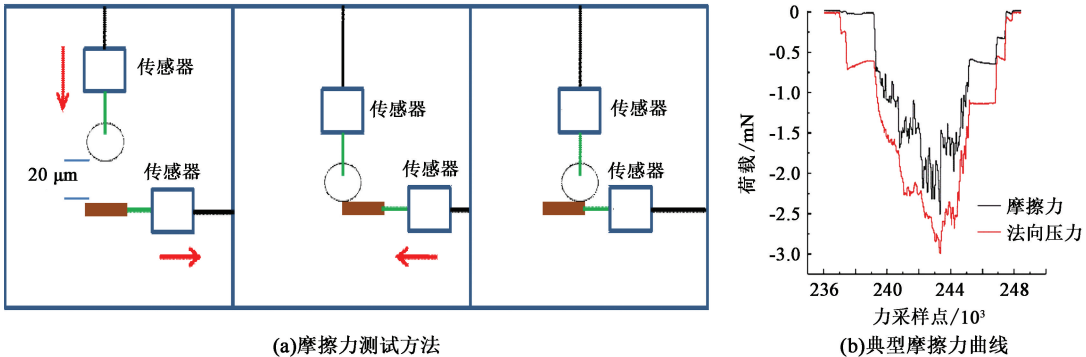


图 3 摩擦力测试方法及典型力值曲线图
Fig. 3 Friction force test method and typical force value graph

2 结果分析

2.1 对比测试

首先,对两个水滴之间接触张力进行初步测试,

测试环境温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,毛细玻璃管外径为 $570\text{ }\mu\text{m}$,结果如图 4 所示。设定垂直向下步长为 $1\text{ }\mu\text{m}$,在两个水滴相互靠近过程中,水滴接触的瞬间(图 4(b))垂向的力传感器感应到一个拉力,紧接着两颗水滴

吸附在一起,然后以 $1\text{ }\mu\text{m/s}$ 的速度将探针向上提拉,水滴被拉开,上下探针端部各有一颗水滴,此过程力传感器的力值读数保持在一个范围(图 5,该次测试保持在 $(0.04\pm0.005)\text{ mN}$)。

由于每次测试过程中两个水滴的尺寸发生改变,因此参考了 Yang 等^[10]测试工作对水滴半径进

行有效半径处理:

$$\frac{1}{R^*}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right). \tag{1}$$

式中, R^* 为有效半径; R_1 和 R_2 分别为两个接触颗粒的半径。

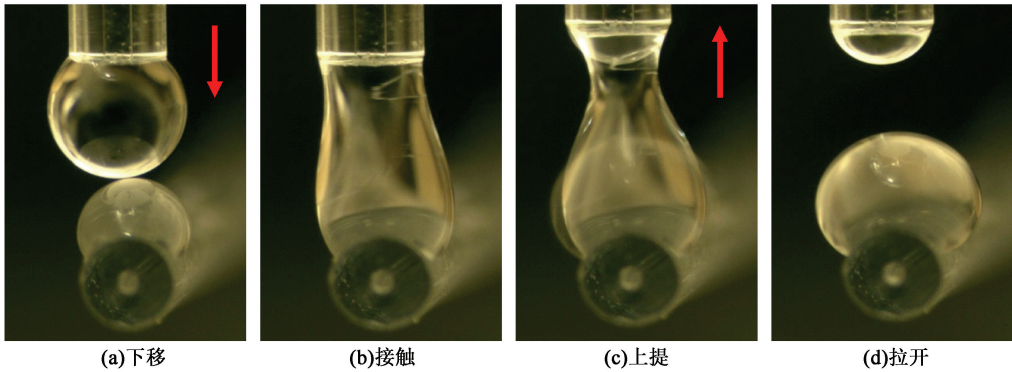


图 4 水滴之间接触—拉开测试

Fig. 4 Contact and pull off test between two water droplets

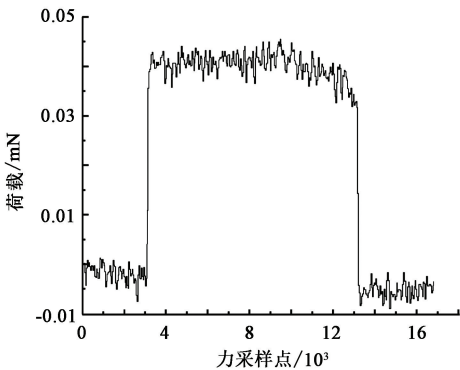


图 5 水滴之间接触—拉开力传感器实时力值
Fig. 5 Real-time force value graph of contact and pull off test between two water droplets

有效半径处理后的力平均值为 70.6 mN/m ,该

值与室温常压下水的表面张力(常压 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,水与空气接触时的表面张力为 72.8 mN/m)的数量级较为符合。

随后,进行冰颗粒之间的黏附力测试,并根据 Fan 等^[11]的线性回归公式进行相应的数值估算:

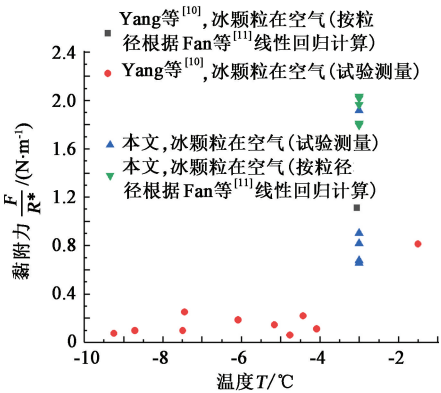
$$F=0.44(\pm0.05)d+42(\pm4). \tag{2}$$

式中, F 为两个冰颗粒接触拉开的黏附力估算值; d 为两个颗粒中小颗粒直径。

将冰颗粒之间黏附力测试结果(玻璃纤维杆直径为 $50\text{ }\mu\text{m}$)与文献结果进行对比,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,在相同条件下本测试装置测得的冰颗粒之间的黏附力与目前微观力学测试装置的量级和数值均较为符合。



(a) 两个冰颗粒



(b) 不同温度下冰颗粒黏附力

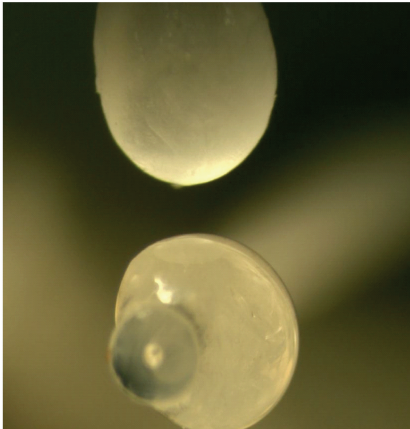
图 6 冰颗粒之间黏附力测试

Fig. 6 Adhesion force test between two ice particles

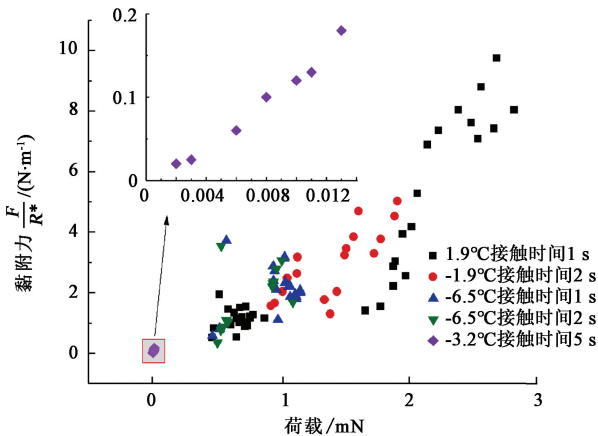
上述水滴接触张力测试和冰颗粒黏附力对比测试结果,验证了本测试装置的准确性和可靠性。

2.2 水合物颗粒之间的黏附力测试

随后进行不同温度下的 THF 水合物颗粒间的黏附力测试,颗粒接触时间分别为 1 和 2 s,预加荷载为 0.4~2.8 mN,毛细玻璃管外径为 570 μm,测试结果如图 7 所示。在接触时间一定的条件下,随着



(a) 两个THF水合物颗粒



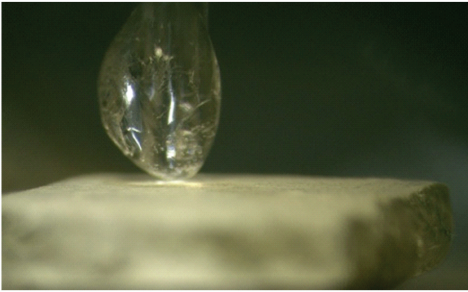
(b) 不同荷载下THF水合物颗粒黏附力(平均值)

图 7 THF 水合物颗粒之间黏附力测试

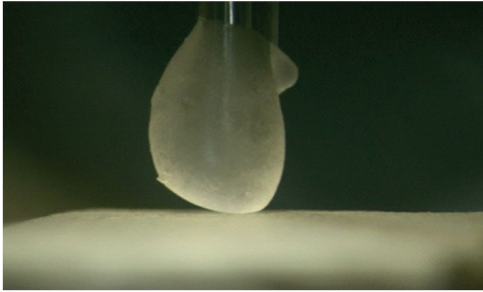
Fig. 7 Adhesion force test between two THF hydrate particles

2.3 颗粒间摩擦力测试

在温度-4.4 ℃条件下分别对单个冰颗粒、THF 水合物颗粒与南海砂之间的摩擦力进行测试,毛细



(a) 冰颗粒与砂板



(b) THF水合物颗粒与砂板

图 8 冰颗粒、THF 水合物颗粒与南海砂摩擦力测试

Fig. 8 Friction force test between ice(THF hydrate) particles and South Sea sand deposition

冰颗粒和南海砂之间的滑动摩擦系数与 THF 水合物颗粒与南海砂之间在荷载增大到一定值(约 3 mN)时趋于相同,接近于 0.6。但二者在小荷载情况下,滑动摩擦系数有不同的变化情况,其中冰颗粒与南海砂滑动摩擦系数由大逐渐变小,THF 水合物颗粒与南海砂滑动摩擦系数由小增大。

推测可能是由于两种不同颗粒的表面性质以及摩擦产生的冰和水合物相变导致上述现象。由于冰颗粒和 THF 水合物颗粒的表面粗糙度不一致,将导致滑动摩擦系数的变化。彭力等^[23]利用原子力显

预加荷载的增加,THF 水合物颗粒之间的黏附力增加。这与 Taylor 等^[12]在温度-3.2 ℃、预加荷载 0~15 μN、接触时间 5 s 条件下测得的颗粒黏附力变化规律一致。该部分测试进一步验证了本测试装置的可靠性。同时可以发现 THF 水合物颗粒间黏附力在小荷载(0~15 μN)和较大荷载(0.4~2.8 mN)下具有相似的变化规律。

玻璃管外径为 570 μm,结果如图 8 所示。在测得不同荷载条件下的摩擦力后,其滑动摩擦系数分布情况如图 9 所示。

显微镜对 THF 水合物表面进行了测试,其研究表明:在气-液界面自由生长的多晶 THF 水合物,生长温度越低,晶粒尺寸越小并更容易出现不定形水合物;且 THF 水合物与硅片接触界面会存在一层很薄的过渡层,通常被称为似液层,是既非水合物也非冰的状态,类似的过渡层也在气体水合物与砂颗粒之间存在^[24]。对此推测,THF 水合物颗粒与南海砂之间在小荷载条件下,出现比冰颗粒更小的滑动摩擦系数的原因有:THF 水合物颗粒比冰颗粒的晶粒尺寸小,表面粗糙度大,导致低荷载条件下接触面积小;

THF 水合物颗粒比冰颗粒的似液层厚度厚,加之摩擦产生的热量可能导致 THF 水合物表面分解,进而影响摩擦力大小。后续将利用原子力显微镜进行水合物、冰表面形貌、液膜厚度和粗糙度的对比研究,深入揭示上述现象的内在机制。

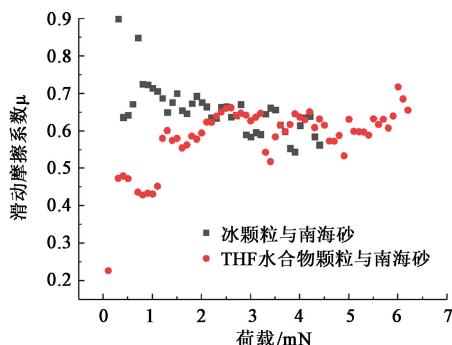


图9 冰颗粒、THF 水合物颗粒与南海砂之间的滑动摩擦系数(平均值)分布

Fig. 9 Distribution of sliding friction coefficient (mean value) between ice(THF hydrate) particles and South Sea sand deposition

3 结 论

(1)利用研制的测试装置对水合物颗粒与储层颗粒间的摩擦力进行初步研究,在荷载增大到一定值(约3 mN)时,冰颗粒和 THF 水合物颗粒与南海砂之间的滑动摩擦系数趋于相同,约为0.6。而在小荷载范围内,冰颗粒与南海砂滑动摩擦系数随荷载增大逐渐降低,THF 水合物颗粒则反之。导致上述现象的原因可能是冰颗粒和 THF 水合物颗粒表面粗糙度以及冰和水合物相变条件不同。

(2)研制的测试装置为模拟储层内水合物颗粒间的微观力学行为和运动受力分析提供了新的试验手段和测试方法,测试结果可用来计算颗粒间内聚力,分析颗粒间抗转动作用和摩擦角,并可为基于离散元的流固耦合水合物储层出砂数值模拟提供微观模拟参数,使分析预测结果更准确。

参考文献:

[1] WARRIER P, KHAN M N, SRIVASTAVA V, et al. Overview: nucleation of clathrate hydrates[J]. The Journal of Chemical Physics, 2016,145(21):211705.

[2] OYAMA H, NAGAO J, SUZUKI K, et al. Experimental analysis of sand production from methane hydrate bearing sediments applying depressurization method[J]. Journal of MMIJ, 2010,126(8/9):497-502.

[3] JUNG J W, JANG J, SANTAMARINA J C, et al. Gas

production from hydrate-bearing sediments: the role of fine particles [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(1): 480-487.

[4] LEE J, AHN T, LEE J Y, et al. Laboratory test to evaluate the performance of sand control screens during hydrate dissociation process by depressurization [R]. ISOPE-M-13-035, 2013.

[5] QIU K B, YAMAMOTO K, BIRCHWOOD R, et al. Well-integrity evaluation for methane-hydrate production in the deepwater Nankai trough [J]. SPE Drilling & Completion, 2015,30(1):52-67.

[6] SUZUKI S, KUWANO R. Evaluation on stability of sand control in mining methane hydrate [J]. Production Research, 2016,68(4):311-314.

[7] MURPHY A, SOGA K, YAMAMOTO K. Experimental investigation into sand production from turbidite strata [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020,190:107056.

[8] 董长银,钟奕昕,武延鑫,等.水合物储层高泥质细粉砂筛管挡砂机制及控砂可行性评价试验[J].中国石油大学学报(自然科学版),2018,42(6):79-87.

DONG Changyin, ZHONG Yixin, WU Yanxin, et al. Experimental study on sand retention mechanisms and feasibility evaluation of sand control for gas hydrate reservoirs with highly clayey fine sands [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2018, 42(6):79-87.

[9] 董长银,周玉刚,陈强,等.流体黏速物性对砾石层堵塞影响机制及充填防砂井工作制度优化实验[J].石油勘探与开发,2019,46(6):1178-1186.

DONG Changyin, ZHOU Yugang, CHEN Qiang, et al. Effects of fluid flow rate and viscosity on gravel-pack plugging and the optimization of sand-control wells production [J]. Petroleum Exploration and Development, 2019,46(6):1178-1186.

[10] YANG S O, KLEEHAMMER D M, HUO Z, et al. Temperature dependence of particle-particle adherence forces in ice and clathrate hydrates [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2004,277(2):335-341.

[11] FAN X, TEN P, CLARKE C, et al. Direct measurement of the adhesive force between ice particles by micromanipulation [J]. Powder Technology, 2003, 131(2/3):105-110.

[12] TAYLOR C J, DIEKER L E, MILLER K T, et al. Micromechanical adhesion force measurements between tetrahydrofuran hydrate particles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007,306(2):255-261.

[13] ASPENES G, DIEKER L E, AMAN Z M, et al. Adhe-

- sion force between cyclopentane hydrates and solid surface materials[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2010,343(2):529-536.
- [14] DIEKER L E, AMAN Z M, GEORGE N C, et al. Micromechanical adhesion force measurements between hydrate particles in hydrocarbon oils and their modifications[J]. *Energy & Fuels*, 2009,23(12):5966-5971.
- [15] SONG J H, COUZIS A, LEE J W. Direct measurements of contact force between clathrate hydrates and water[J]. *Langmuir*, 2010,26(12):9187-9190.
- [16] AMAN Z M, BROWN E P, SLOAN E D, et al. Interfacial mechanisms governing cyclopentane clathrate hydrate adhesion/cohesion[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011,13(44):19796-19806.
- [17] AMAN Z M, JOSHI S E, SLOAN E D, et al. Micromechanical cohesion force measurements to determine cyclopentane hydrate interfacial properties[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2012,376(1):283-288.
- [18] AMAN Z M, SLOAN E D, SUM A K, et al. Lowering of clathrate hydrate cohesive forces by surface active carboxylic acids[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8):5102-5108.
- [19] AMAN Z M, SLOAN E D, SUM A K, et al. Adhesion force interactions between cyclopentane hydrate and physically and chemically modified surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(45):25121-25128.
- [20] LEE B R, KOH C A, SUM A K. Development of a high pressure micromechanical force apparatus[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014,85(9):095120.
- [21] LEE B R, SUM A K. Micromechanical cohesion force between gas hydrate particles measured under high pressure and low temperature conditions[J]. *Langmuir*, 2015,31(13):3884-3888.
- [22] WANG S, HU S, BROWN E P, et al. High pressure micromechanical force measurements of the effects of surface corrosion and salinity on CH₄/C₂H₆ hydrate particle-surface interactions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017,19(20):13307-13315.
- [23] 彭力,宁伏龙,李维,等.用原子力显微镜研究温度和接触界面对 THF 水合物形貌的影响[J].*中国科学:物理学力学天文学*,2019,49(3):144-152.
- PENG Li, NING Fulong, LI Wei, et al. Investigation on the effect of growth temperature and contact interface on surface characteristics of THF clathrate hydrates by atomic force microscopy[J]. *Scientia Sinica—Physica, Mechanica & Astronomica*, 2019,49(3):144-152.
- [24] CHAOUACHI 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.

(编辑 李志芬)