

DOI: xxxxxxxxxxxxxxxx

# 结构性深海固碳黏土的离散元模拟方法研究

蒋明镜<sup>\*1,2</sup>, 董硕<sup>1</sup>, 韩亮<sup>1</sup>, 张鑫蕊<sup>1</sup>

(1. 苏州科技大学土木工程学院, 江苏 苏州 215009; 2. 同济大学土木工程防灾国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 置换法在深海能源黏土中规模开采天然气对减少碳排放和维持地层稳定具有重要意义。置换开采过程中含有 CO<sub>2</sub> 水合物的黏土沉积物称为深海固碳黏土。本文通过分析现有室内试验数据绘制出甲烷 (CH<sub>4</sub>) - CO<sub>2</sub> 双组分水合物相平衡线, 建立环境参数  $L$  与 CO<sub>2</sub> 水合物强度、弹性模量的关系, 并将其引入本团队开发的胶结型深海能源黏土三维离散元接触模型, 最终建立能够考虑 CO<sub>2</sub> 摩尔分数影响的结构性深海固碳黏土三维胶结接触模型; 基于该模型开展等向压缩试验和常规三轴压缩试验离散元模拟, 并与室内试验进行对比分析。结果表明: 基于本文所建立的结构性深海固碳黏土三维胶结接触模型的离散单元法能够表征不同环境条件下深海固碳黏土力学特性的变化规律, 为深入开展深海水合物开发利用提供了技术参考。

**关键词:** 深海固碳黏土; 二氧化碳摩尔分数; 相平衡; 离散单元法; 力学特性

中图分类号: TU432 文献标识码: A 文章编号: xxxx-xxxx(202x)xx-

**作者简介:** 蒋明镜(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事天然结构性黏土、砂土、非饱和土、太空土和深海能源土宏观微观试验、本构模型和数值分析研究。E-mail: [mingjing.jiang@mail.usts.edu.cn](mailto:mingjing.jiang@mail.usts.edu.cn)。

## Discrete element method for structural carbon dioxide hydrate bearing clay

JIANG Mingjing<sup>\*1,2</sup>, DONG Shuo<sup>1</sup>, HAN Liang<sup>1</sup>, ZHANG Xinrui<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, Jiangsu, 215009, China;

2. State Key Laboratory of Disaster Reduction in Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The large-scale exploitation of methane hydrate bearing clay through carbon dioxide displacement holds significant importance in reducing carbon emissions and maintaining strata stability. The clay sediment containing CO<sub>2</sub> hydrates during the replacement process is called carbon dioxide hydrate bearing clay. By analysing the experimental data available in literature, the phase equilibrium curve of methane-carbon dioxide hydrate is obtained. Relationships between condition parameters  $L$  and the strength and elastic modulus of carbon dioxide hydrates are established. These relationships can be incorporated into the microscopic contact model of grain-cementing type methane hydrate bearing clay in the distinct element method (DEM) to finally build a three-dimensional contact model of grain-cementing type for structured carbon-dioxide hydrate bearing clay. The model can consider the effect of different carbon dioxide mole fractions. Based on the built contact model, a series of isotropic compression tests and conventional triaxial compression tests are conducted by DEM simulation, and the simulation results are compared with present laboratory experimental results. The results show that the proposed contact model in this study can characterize the change laws of mechanical properties of the structured carbon dioxide hydrate bearing clay, which can provide technical reference for the exploitation and utilization of methane hydrate in the future.

**Key words:** carbon dioxide hydrate bearing clay; molar fraction of carbon dioxide; phase equilibrium; discrete element method; mechanical properties

## 0 引言

我国“十四五”规划和 2035 年远景目标纲要指出, 将围绕海洋工程、海洋资源等领域突破关键科学技术, 加快建设海洋强国, 计划于 2030-2035 年实现南海海域天然气水合物商业化开采。天然气水合物开采主要是通过打破天然气水合物的相态平衡实现的, 现在已经提出的开发技术方法主要分为四种, 包括: 降压法、

升温法、化学注入法和 CO<sub>2</sub> 置换法。其中, CO<sub>2</sub> 置换法在开采水合物的同时又能够封存 CO<sub>2</sub> 维持地层稳定, 受到越来越多的关注。

1996 年日本学者 Ohgaki 等<sup>[1]</sup>首先提出 CO<sub>2</sub> 置换

**基金项目:** 国家自然科学基金重点项目 (52331010); 国家自然科学基金重大项目 (51890911); 2022 年江苏省研究生科研创新计划 (KYCX22-3282)

**收稿日期:** 2024-xx-xx

**\*通信作者 (E-mail: [mingjing.jiang@mail.usts.edu.cn](mailto:mingjing.jiang@mail.usts.edu.cn))**

法, 主要利用热力学稳定性更强的  $\text{CO}_2$  气体分子在水合物相中置换出甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 气体。2000 年 Seo 等<sup>[2]</sup> 利用气相色谱法测量  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  混合物的平衡条件, 认为混合水合物的平衡曲线介于单纯  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  水合物之间, 确定了混合水合物形成的稳定区域。2002 年 Yezdimer 等<sup>[3]</sup> 通过分子动力学模拟方法研究了  $\text{CO}_2$  置换法的可行性, 结果表明置换反应可自发进行。2003 年 Lee 等<sup>[4]</sup> 从动力学角度出发, 认为  $\text{CO}_2$  置换法只能置换出大笼子结构中的  $\text{CH}_4$ , 纯  $\text{CO}_2$  置换率最高只有 64%。2008 年 Park 等<sup>[5]</sup> 通过核磁共振技术和光谱仪研究发现, 烟道气体 ( $\text{N}_2+\text{CO}_2$ ) 置换  $\text{CH}_4$  能够将置换率提高到 85%。这种置换方法能够避免对  $\text{CO}_2$  进行分离提纯的工艺需求, 大幅降低成本。2012 年美国利用置换法在阿拉斯加北坡进行试开采<sup>[6]</sup>, 实际开采 30 天, 累计产气近  $3 \times 10^4 \text{m}^3$ , 证明置换法开采避免了对含水合物储层的不利影响。尽管对置换法的研究逐渐深入, 但在置换开采过程中, 水合物储层的力学特性变化尚不明确。为实现置换法开采水合物的商业化利用, 必须确定水合物储层的工程力学特性并厘清其随着水合物置换过程的变化规律。

土体力学特性包括应力应变关系、压缩特性、抗剪强度特性等, 常规三轴试验是测试含水合物沉积物力学特性最常用的方法, 可以测得应力应变关系以及变形和强度特性。Liu 等<sup>[7]</sup> 采用高压低温三轴仪测定不同条件下  $\text{CO}_2$  水合物沉积物 (即固碳土) 的力学特性, 并与  $\text{CH}_4$  水合物沉积物 (即能源土) 对比, 发现固碳土的强度高于能源土的强度, 并且随着应变速率的升高、局部温度和孔隙率的降低而增大。Luo 等<sup>[8]</sup> 进一步得出结论, 固碳土的强度比能源土的强度大 15%。Li 等<sup>[9]</sup> 确认,  $\text{CH}_4$  含冰水合物沉积物在各种条件下的强度和弹性模量均略低于  $\text{CO}_2$  含冰水合物沉积物, 这与 Luo 等<sup>[8]</sup> 观点一致。此外, 声波探测是研究试样刚度的有效方法。Espinoza 和 Santamarina<sup>[10]</sup> 利用 P 波在沉积物中传播来监测  $\text{CH}_4$  水合物砂质沉积物 (即能源砂土) 在  $\text{CO}_2$  注入全过程期间的变化。结果表明,  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  置换过程中沉积物介质的刚度几乎没有损失。

然而, 一些研究持有不同的观点。常规三轴试验方面, Miyazaki 等<sup>[11]</sup> 对  $\text{CO}_2$  水合物砂质沉积物 (即固碳砂土) 进行了三轴压缩试验, 并与能源砂土进行了对比。发现能源砂土的强度和弹性模量要更大, 具体原因可能是  $\text{CH}_4$  水合物具有更高的小笼占有率。声波测试方面, Wang 等<sup>[12]</sup> 通过置换实验结合现场纵波速度测量研究了置换过程中的刚度演化, 表明  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  置换作用会削弱沉积物骨架的刚性。上述研究关于置换开采过程中力学特性的变化仍然存在争议, 且室内试验时间长、成本高, 难度大, 可重复性

差, 难以揭示其中宏微观关联机制。

数值模拟是模拟和表征土体力学特性的有力工具。离散单元法 (DEM) 以颗粒为基本单元并允许对颗粒材料进行多尺度研究, 已被广泛用于各种疑难土体的研究, 如黏土、结构性砂土、湿陷性黄土和月球土壤等<sup>[13]</sup>。对于胶结型能源土, Jiang 等<sup>[14]</sup> 在研究温度和压力对深海能源土力学特性影响的基础上, 进一步考虑化学因素对能源砂土的力学特性的影响, 后又补充孔径对相平衡的影响建立能源黏土微观接触模型<sup>[15]</sup>。然而, 目前仍缺乏能够考虑反映  $\text{CO}_2$  置换过程中沉积物力学特性变化的微观接触模型。

本文总结了不同  $\text{CO}_2$  摩尔分数下水合物相平衡的试验数据, 并以此为基础绘制了  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  相平衡线; 建立环境参数  $L$  与  $\text{CO}_2$  水合物强度、弹性模量之间的关系。将其引入本团队开发的胶结型深海能源黏土三维离散元接触模型中, 最终建立结构性深海固碳黏土三维胶结接触模型; 基于该模型开展不同环境条件下不同  $\text{CO}_2$  摩尔分数的三轴压缩试验离散元模拟, 并与前人的室内试验结果进行对比分析。

## 1 结构性深海固碳黏土三维胶结接触模型的建立

我国海域水合物主要赋存于未固结成岩的粉砂、黏土质粉砂、粉砂质黏土等沉积物中, 而黏质沉积物与砂质沉积物其渗透率、水合物赋存形式及物理力学性质具有明显的差异, 因此本文针对黏土地层进行研究。

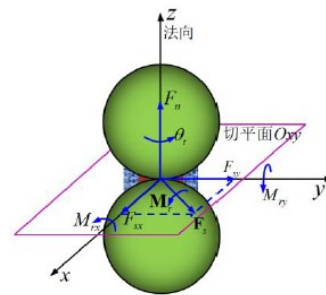


图1 深海固碳黏土团粒间接触受力示意图<sup>[16]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of inter-aggregate contact forces in carbon dioxide hydrate bearing clay

为较全面地考虑黏土团粒结构的层级、团粒内基本单元体的类型、联结方式的多样性及孔隙特征等, 本文模拟深海固碳黏土时采用球形颗粒代表稳定的团粒结构<sup>[16]</sup>, 只研究以胶结形式分布在沉积物颗粒间的水合物, 模型本身可以考虑胶结物尺寸的影响。深海固碳黏土团粒体间接触受力示意图如图 1 所示。以下将对团粒接触力学响应、胶结接触力学响应、胶结破坏准则及  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  水合物相平衡线四部分进行介绍。

### 1.1 接触力和接触力矩

团粒接触力  $F^p$  由团粒法向力  $F_n^p$  及团粒切向力  $F_s^p$  组成，团粒接触力矩  $M^p$  由团粒弯矩  $M_r^p$  及团粒扭矩  $M_t^p$  组成（上标 p 代表团粒接触，下标 n、s、r、t 分别代表法向、切向、弯转向、扭转向），将三种可恢复的联结力（包括 Born 力学接触力、双电层斥力、范德华引力）归为团粒接触力及接触力矩。具体细节及计算公式参见牛昂懿<sup>[16]</sup>。

### 1.2 胶结力和胶结力矩

胶结接触力  $F^b$  可分解为胶结切向力  $F_s^b$  及胶结法向力  $F_n^b$ ，胶结接触力矩  $M^b$  可分解为胶结扭矩  $M_t^b$  及胶结弯矩  $M_r^b$ ，上标 b 代表胶结接触。胶结接触力及接触力矩均随各自位移增加而线性增大，当其值大于对应的胶结峰值强度时，瞬间跌落至零，胶结接触力及接触力矩均采用增量法计算，此处不做赘述。

胶结法向刚度的计算按照团粒与胶结串联思路计算<sup>[17]</sup>，图2为胶结刚度计算中串联示意图，A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>部分为团粒材料，B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>部分同时有团粒材料和胶结材料，C部分为胶结材料，胶结力和力矩的传递可以看成是经由两团粒中心的连线传递（O<sub>1</sub>O<sub>2</sub>）。

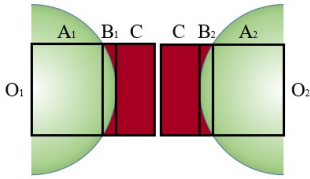


图2 胶结刚度计算中串联示意图<sup>[17]</sup>

Fig.2 Series connection in the calculation of cementation stiffness

$K_n^b$ 、 $K_s^b$  计算如下式：

$$K_s^b = K_n^b / \xi_b \quad (1)$$

$$K_n^b = \frac{1}{\pi R_b^2 \left( \frac{1}{k_{A1}} + \frac{1}{k_{B1}} + \frac{1}{k_{A2}} + \frac{1}{k_{B2}} + \frac{2}{k_C} \right)} \quad (2)$$

式中， $R_b$  为胶结半径， $\xi_b$  为胶结法切向刚度比。胶结法向刚度计算中各部分的串联刚度，按下式计算：

$$\frac{1}{k_{A_i}} = \frac{R_i \xi_E}{\pi E_i R_i^2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{k_{B_i}} = \frac{\ln\left(\frac{\Lambda_E + 1}{\Lambda_E - 1}\right) - \ln\left(\frac{\Lambda_E + \xi_E}{\Lambda_E - \xi_E}\right)}{2\pi(E_1 - E_b)R_i\Lambda_E} \quad (4)$$

$$\frac{1}{k_{C_i}} = \frac{0.5h_{\min}}{\pi E_b R_b^2} \quad (5)$$

式中， $i=1,2$ ， $\xi_E = \sqrt{1 - (R_b/R_i)^2}$ ， $E_1 = E_b/\eta_E$  为中间变量， $\Lambda_E = \sqrt{1 + E_b(R_b/R_i)^2/(E_1 - E_b)}$ ，折减系数  $\eta_E = 0.2$ ， $E_b$  为水合物胶结弹性模量，是介于  $E_0$  和  $E_1$  之间，根据 CO<sub>2</sub> 摩尔分数进行计算。

CH<sub>4</sub>水合物弹性模量  $E_0$  参考Jiang等<sup>[14]</sup>提出的水合物弹性模量计算公式，考虑了温度、压力、盐度对CH<sub>4</sub>水合物弹性模量的影响，取  $P_L = 2.65 \text{ MPa}$ ， $T_L = 273.15 \text{ K}$ （此点为CH<sub>4</sub>水合物四重点，即冰相、液相、气相和水合物相同时存在的温压点），将相平衡线进行归一化处理（环境压力除以  $P_L$  后取对数，温度除以  $T_L$  后取倒数），结果如下式：

$$E_0 = 761.92L_0 + 169.83 \quad (6)$$

式中，环境参数  $L_0$  表示水合物温压点与CH<sub>4</sub>水合物相平衡线间的最小距离，其计算详见节1.4。

CO<sub>2</sub>水合物弹性模量  $E_1$  在测试过程中受到除了样品所处温度、孔压、应变速率等外部因素影响外，样品自身因素如样品密实度、残余水、气和冰、样品内部的微孔隙等的影响也非常大<sup>[18]</sup>，目前也暂无明确的规范说明CO<sub>2</sub>水合物弹性模量的计算，没有足够的实验数据来拟合CO<sub>2</sub>水合物模量与环境参数的关系。

本文参考宁伏龙等<sup>[19]</sup>用分子动力学方法模拟的结果得到的CO<sub>2</sub>水合物和CH<sub>4</sub>水合物体积模量的关系，根据小应变测试数据，水合物材料泊松比可取为0.32，且不考虑其随环境条件的变化<sup>[20]</sup>。CO<sub>2</sub>水合物的弹性模量可以通过对CH<sub>4</sub>水合物的弹性模量进行折减得到。具体推导过程参见下式：

$$\frac{E_0}{E_1} = \frac{3K_0(1-2\nu_0)}{3K_1(1-2\nu_1)} = \frac{K_0}{K_1} = \frac{9.5}{8.5} \quad (7)$$

式中， $E$  为水合物弹性模量， $K$  为水合物体积模量， $\nu$  为水合物泊松比，下标0和1分别代表CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>。

基于上式，通过对CH<sub>4</sub>水合物弹性模量进行折减，可以建立CO<sub>2</sub>水合物弹性模量  $E_1$  与环境参数  $L_1$  的关系，见下式：

$$E_1 = 681.72L_1 + 151.95 \quad (8)$$

式中，环境参数  $L_1$  表示水合物温压点与CO<sub>2</sub>水合物相平衡线间的最小距离，其计算详见节1.4。

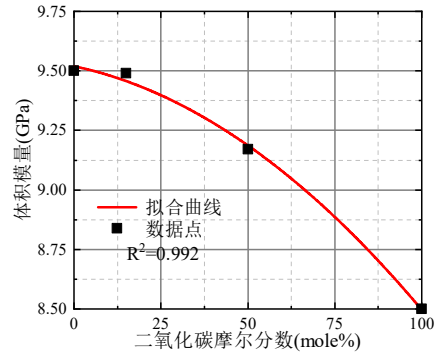


图3 CO<sub>2</sub>摩尔分数与水合物体积模量的拟合关系

Fig. 3 The fitting relationship between carbon dioxide mole fraction and bulk modulus of hydrate.

为计算不同CO<sub>2</sub>摩尔分数下水合物的体积模量的变化，对宁伏龙等<sup>[19]</sup>的模拟数据进行拟合，拟合关系

如图3，具体结果如下式：

$$K_b = -0.7m^2 - 0.3m + K_0 \quad (9)$$

式中， $K_0$ 为CH<sub>4</sub>水合物的体积模量， $m$ 为CO<sub>2</sub>摩尔分数，当 $m = 100\%$ 时 $K_b$ 为CO<sub>2</sub>水合物的体积模量。

将CH<sub>4</sub>水合物弹性模量和CO<sub>2</sub>水合物弹性模量参照式(7)进行非线性内插，可以得到不同CO<sub>2</sub>摩尔分数下水合物的弹性模量，结果如下式：

$$E_b = (1-t) \times E_0 + t \times E_1 \quad (10)$$

式中， $t = 0.3m + 0.7m^2$ 为中间变量。当CO<sub>2</sub>摩尔分数为0(1)时 $E_b = E_0$ ( $E_1$ )，即此式可以退化为CH<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)水合物的弹性模量。

### 1.3 水合物胶结破坏准则

根据胶结破坏时的受力状态，其破坏模式分为两类：(1)法向拉压破坏，即胶结物在单纯受压或者受压的状态下，当胶结法向力 $F_n^b$ 超过胶结抗压强度 $R_{nc}^b$ 或抗拉强度 $R_{nt}^b$ 时( $\|F_n^b\| > R_{nc}^b$ 或 $\|F_n^b\| > R_{nt}^b$ )，胶结发生破坏。(2)胶结法向力未达到抗拉/抗压强度且处于弯、剪、扭不同组合的复杂受力状态下，当胶结力超出胶结物的破坏包面时，胶结物破坏。

破坏准则如下式<sup>[21]</sup>：

$$\left( \frac{\|F_s^b\|}{R_s^b} \right) + \left( \frac{\|M_r^b\|}{R_r^b} \right) + \left( \frac{\|M_t^b\|}{R_t^b} \right) \begin{cases} < 1 (\text{胶结完整}) \\ = 1 (\text{临界状态}) \\ > 1 (\text{胶结破坏}) \end{cases} \quad (11)$$

水合物胶结抗压强度 $R_{nc}^b$ 和抗拉强度 $R_{nt}^b$ 的计算如下式<sup>[20]</sup>：

$$R_{nc}^b = x_c^b \sigma_c^b A_b \quad (12)$$

$$R_{nt}^b = x_t^b \sigma_t^b A_b \quad (13)$$

式中， $\sigma_c^b$ 和 $\sigma_t^b$ 分别为水合物胶结物宏观抗压强度及抗拉强度； $x_c^b$ 和 $x_t^b$ 形状系数，反映强度受水合物胶结物形状的影响； $A_b = \pi R_b^2$ 为水合物胶结截面积。

CH<sub>4</sub>水合物的强度参考Jiang等<sup>[14]</sup>提出的公式进行计算，取 $P_L = 2.65 \text{MPa}$ ， $T_L = 273.15 \text{K}$ (CH<sub>4</sub>水合物四重点)。结果如下式：

$$\sigma_{c0}^b = 71.86 \times L_0(P, T) \quad (14)$$

$$\sigma_{t0}^b = 71.86 \times L_0(\sigma_{t0, f0}, T) \quad (15)$$

式中， $\sigma_{c0}^b$ ( $\sigma_{t0}^b$ )为CH<sub>4</sub>水合物胶结物抗压(抗拉)强度。 $L_0$ 表示水合物温压点与CH<sub>4</sub>水合物相平衡线间的最小距离。 $\sigma_{t0, f0}$ 为CH<sub>4</sub>胶结物受拉破坏时的大主应力。

基于1.2节中CH<sub>4</sub>水合物弹性模量的折减方式，同样对CH<sub>4</sub>水合物胶结强度进行折减可以得到CO<sub>2</sub>水合物的胶结强度，如下式：

$$\sigma_{c1}^b = 64.29 \times L_1(P, T) \quad (16)$$

$$\sigma_{t1}^b = 64.29 \times L_1(\sigma_{t1, f1}, T) \quad (17)$$

式中， $\sigma_{c1}^b$ ( $\sigma_{t1}^b$ )为CO<sub>2</sub>水合物胶结物抗压(抗拉)强度。 $L_1$ 表示水合物温压点与CO<sub>2</sub>水合物相平衡线间的最小距离。 $\sigma_{t1, f1}$ 为CO<sub>2</sub>胶结物受拉破坏时的大主应力。

不同CO<sub>2</sub>摩尔分数的宏观抗压强度、抗拉强度也同样使用弹性模量中的折减及内插方式，结果如下式：

$$\sigma_c^b = (1-t) \times \sigma_{c0}^b + t \times \sigma_{c1}^b \quad (18)$$

$$\sigma_t^b = (1-t) \times \sigma_{t0}^b + t \times \sigma_{t1}^b \quad (19)$$

式中， $\sigma_c^b$ 和 $\sigma_t^b$ 分别为胶结物宏观抗压强度及抗拉强度； $t = 0.3m + 0.7m^2$ 为中间变量。当CO<sub>2</sub>摩尔分数为0(1)时 $\sigma_c^b = \sigma_{c0}^b$ ( $\sigma_{c1}^b$ )， $\sigma_t^b = \sigma_{t0}^b$ ( $\sigma_{t1}^b$ )，即此式即可退化为CH<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)水合物的强度。

本文采用金树楼<sup>[21]</sup>提出的简化椭圆形胶结强度包面形式，该包面的拟合参数较少且可以直接作为强度包面的剪弯扭峰值，物理意义明确且直观。根据该包面及申志福<sup>[20]</sup>提出的正则化的胶结抗剪 $S_s^b$ 、抗弯 $S_r^b$ 和抗扭 $S_t^b$ 强度，即可计算出胶结抗剪 $R_s^b$ 、抗弯 $R_r^b$ 及抗扭强度 $R_t^b$ 。

### 1.4 CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>水合物相平衡线

CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>混合气体水合物相平衡研究是置换开采技术的基础。本文通过文献调研获取了不同CO<sub>2</sub>摩尔分数下水合物的相平衡数据，如图4所示。文献来源包括Goel等<sup>[22]</sup>，Servio等<sup>[23]</sup>，Adisasmito等<sup>[24]</sup>，Belandria等<sup>[25]</sup>，Ohgaki等<sup>[1]</sup>，Belosludov等<sup>[26]</sup>，Delphine等<sup>[27]</sup>，Yin等<sup>[28]</sup>，Seo和Lee<sup>[29]</sup>，Seo等<sup>[30]</sup>和Fan等<sup>[31]</sup>。

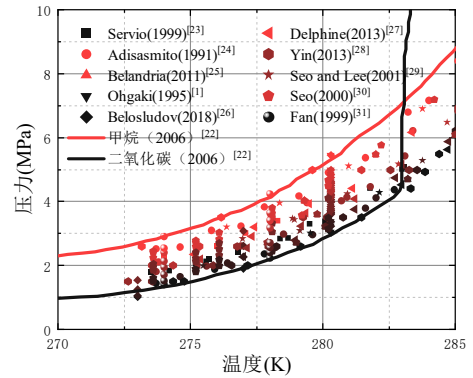


图4 水合物相平衡数据

Fig. 4 Phase equilibrium data on hydrate

从图4可以看出，目前相平衡线的室内试验测量大多集中在273K-283K范围内，当温度低于273K或者高于283K时，室内试验数据较少且离散型较大。这是因为273K为水的冰点，283K为CO<sub>2</sub>相平衡线与液化线的交点，CO<sub>2</sub>相平衡曲线会发生突变，即相平衡温度的轻微改变就会导致相平衡压力的急剧变化，室内试验的测量存在困难。

因此，当温度大于283K时，参考Jadhawar<sup>[32]</sup>根据Heriot-Watt热力学模型绘制的CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>相平衡曲线，

当温度小于273K时,参考Jiang等<sup>[14]</sup>对于CH<sub>4</sub>水合物相平衡线平移的推断,对冰点以下CH<sub>4</sub>水合物的相平衡线进行平移,认为此温度范围内不同CO<sub>2</sub>摩尔分数的水合物的相平衡线相互平行。取 $P_L=2.65\text{MPa}$ , $T_L=273.15\text{K}$ (CH<sub>4</sub>水合物四重点),得到归一化后不同CO<sub>2</sub>摩尔分数影响的相平衡线(图5)。此相平衡线可以用于判断不同温压条件下水合物能否稳定赋存。

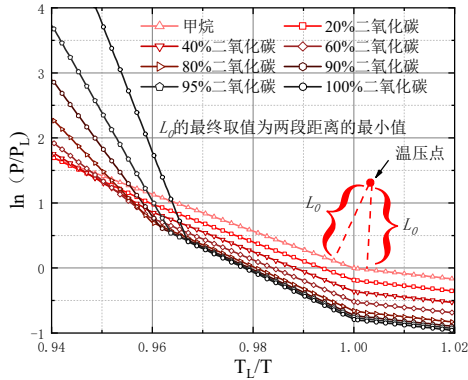


图5 不同CO<sub>2</sub>摩尔分数下水合物相平衡线

Fig.5 Phase equilibrium lines for hydrate at different carbon dioxide mole fractions

环境参数 $L$ 是Hyodo等<sup>[33]</sup>首次提出,定义为归一化后温压条件点与水合物相平衡线之间的最小距离,本文中 $L_0$ 表示水合物温压点与CH<sub>4</sub>水合物相平衡线间的最小距离, $L_1$ 表示水合物温压点与CO<sub>2</sub>水合物相平衡线间的最小距离。以 $L_0$ 为例,计算示意图如图5所示。为考虑胶结物尺寸变化及周围约束对水合物强度的提高作用,参考李政<sup>[15]</sup>采用18倍的胶结强度。

$$L_0 = \min \begin{cases} \frac{-28.41 * T_0 / T - \ln(P / P_0) + 28.41}{\sqrt{28.41^2 + 1}} \\ -8.4 * T_0 / T - \ln(P / P_0) + 8.4 \\ \frac{-8.4 * T_0 / T - \ln(P / P_0) + 8.4}{\sqrt{8.4^2 + 1}} \end{cases} \quad (20)$$

$$L_1 = \min \begin{cases} \frac{-197.29 * T_0 / T - \ln(P / P_0) + 191.18}{\sqrt{197.29^2 + 1}} \\ -36.21 * T_0 / T - \ln(P / P_0) + 35.43 \\ \frac{-36.21 * T_0 / T - \ln(P / P_0) + 35.43}{\sqrt{36.21^2 + 1}} \\ -8.4 * T_0 / T - \ln(P / P_0) + 7.61 \\ \frac{-8.4 * T_0 / T - \ln(P / P_0) + 7.61}{\sqrt{8.4^2 + 1}} \end{cases} \quad (21)$$

需要说明的是,在计算开始前,需要依据图5绘制的不同CO<sub>2</sub>摩尔分数下水合物相平衡线判断水合物能否稳定赋存,若温压条件点在水合物相平衡线以下,则认为 $L=0$ 。CO<sub>2</sub>摩尔分数为0%(100%)时环境参数 $L_0$ ( $L_1$ )具体计算如式20(21)。

## 2 室内单元试验离散元模拟

将前所述建立的模型通过C++编译嵌入到离散元

软件PFC<sup>3D</sup> 6.0中,并用该模型进行等向压缩试验和常规排水三轴试验离散元模拟。

### 2.1 模拟参数确定

深海固碳黏土离散元模拟时采用的团粒级配及试样见图6,采用颗粒替代法模拟深海固碳黏土的团粒破碎,团粒破碎本身在不会影响胶结的生成,具体参见牛昂懿<sup>[16]</sup>。团粒接触参数如表1所示。本文所建立的离散元试样的胶结含量(即水合物饱和度)与胶结半径系数 $\lambda_b$ 和临界胶结厚度系数 $g_c$ 有关,模拟试验中需要根据目标饱和度进行反算胶结半径系数 $\lambda_b$ 。

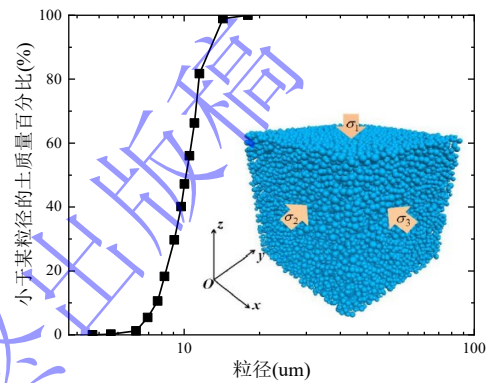


图6 离散元试样及其粒径级配曲线

Fig. 6 DEM sample and the grain-size distribution

表1 深海固碳黏土的接触参数及胶结参数<sup>[16]</sup>

Table 1 Contact parameters and crushing parameters of methane

hydrate bearing clay		
类型	参数名称	数值
颗粒接触	颗粒接触等效模量 $E_p$ (MPa)	700
	颗粒法切向刚度比 $\zeta_p$	1.5
	颗粒摩擦系数 $\mu$	0.5
	Hamaker 常数 $A$ (J)	$7.5 \times 10^{-20}$
团粒接触参数	表面电势 $\psi_0$ (mv)	100
	双电层厚度 $1/\kappa$ (nm)	5
	颗粒局部压碎系数 $\zeta_c$	2.1
	颗粒接触半径系数 $\beta$	0.1
力学接触	力学接触截断距离 $d_{mc}$ (nm)	0.9
	物理化学截断距离 $d_{pc}$ (nm)	25
胶结参数	胶结法切向刚度比 $\zeta_b$	2.64
	临界胶结厚度系数 $g_c$	0.1
	胶结半径系数 $\lambda_b$	根据饱和度反算

需要说明的是,因本文不追求模拟结果定量上的精确性,故此处团粒间接触参数采用牛昂懿<sup>[16]</sup>标定的重塑黏土参数,具体计算方法参见原文。离散元模拟对比试验的环境参数及水合物饱和度见表2、表3、表4。

### 2.2 模拟步骤

基于PFC<sup>3D</sup>6.0,深海固碳黏土离散元试样的具体成样步骤如下:(1)成样:采用分层欠压法<sup>[34]</sup>,生成颗粒数目为20040、目标孔隙比为1.50的正方体松散试样,通过服从一定级配的球形团粒表征最高层级的

团粒体来简化模拟黏土样。(2) 预压: 将试样等向压缩至 1MPa 以模拟水下 1000m 的海床表面以下 100m 处深海能源黏土的原位应力状态, 由此得到重塑黏土的离散元试样。(3) 施加胶结: 在颗粒接触间赋胶结参数, 通过改变 CO<sub>2</sub> 摩尔分数值模拟室内试验置换过程水合物中 CO<sub>2</sub> 水合物占比的变化。

表 2 Luo 等<sup>[35]</sup>室内等向压缩试验的离散元模拟对比工况

Table 2 DEM simulation of Luo et al.'s iso-compression test

类别	模拟试验工况			
温度(K)	274	274	274	274
环境压力(MPa)	5	2.5	5	2.5
CO <sub>2</sub> 摩尔分数 (mole%)	0	100	0	100
水合物饱和度 (%)	15	15	25	25

表 3 Hyodo 等<sup>[36]</sup>室内三轴试验的离散元模拟对比工况

Table 3 DEM simulation of Hyodo et al.'s triaxial compression test

类别	模拟试验工况			
温度(K)	278	278	278	278
环境压力(MPa)	10	10	10	10
CO <sub>2</sub> 摩尔分数 (mole%)	0	100	0	100
水合物饱和度 (%)	35	35	45	45

表 4 Yan 等<sup>[37]</sup>室内三轴试验的离散元模拟试验对比工况

Table 4 DEM simulation of Yan et al.'s triaxial compression test

类别	模拟试验工况				
温度(K)	278	278	278	278	278
环境压力(MPa)	3	3	3	3	3
CO <sub>2</sub> 摩尔分数 (mole%)	0	42	52	69	100
水合物饱和度 (%)	13	13	13	13	13

等向压缩试验步骤具体如下: (1) 卸载: 为获得较低应力下的数据点, 在进行等向压缩试验前, 先将试样卸载至 100kPa, 此过程开始施加团粒破碎条件; (2) 等向压缩: 本文采用应力控制的方式进行等向压缩试验模拟, 应力逐步增加进行分级加载。在此过程中始终保持四面侧墙的伺服应力与上下墙应力相等。

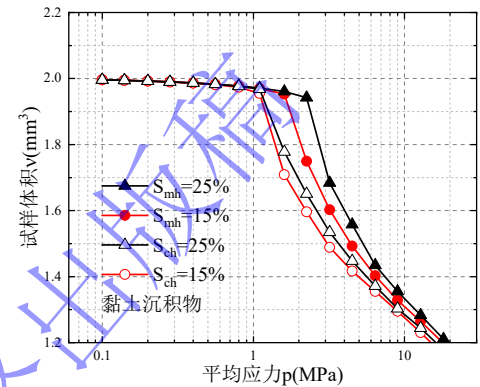
三轴压缩试验步骤具体如下: (1) 等向固结: 将试样等向压缩至目标围压, 此过程开始施加团粒破碎条件。(2) 三轴压缩: 控制上下墙以 0.5%/s 的速率相向运动, 在此过程中始终保持四面侧墙的应力不变, 轴向当应变加载到 50% 时停止试验。为考虑离散元模拟计算效率, 同时兼顾模拟结果的合理性, 本文采用的剪切速率并未和试验规范保持完全一致, 但满足准静态条件。

值得说明的是, 本文离散元模拟试验模拟的是黏土沉积物, 与对比室内试验中的土性并不相同, 但仍然能够反映环境条件对于胶结强度的影响

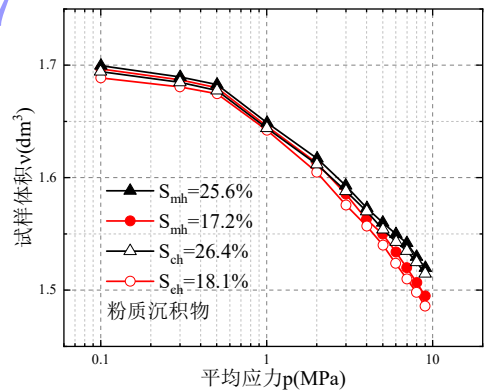
### 3 数值结果分析

#### 3.1 等向压缩试验模拟结果分析

图 7 为不同环境条件下, 本文模拟结果与 Luo 等<sup>[35]</sup>粉质沉积物等向压缩试验的结果对比。图中  $S_{mh}$  为能源土的水合物饱和度,  $S_{ch}$  为固碳土的水合物饱和度。在等向压缩曲线上出现明显的拐点称为屈服点, 对应的平均有效应力为结构屈服应力。由于 Luo 等<sup>[35]</sup>室内试验的纵坐标为试样体积, 为直观对比, 离散元模拟试验也采用试样体积作为纵坐标。



(a) 离散元模拟结果



(b) 室内试验结果<sup>[35]</sup>

图 7 本文与室内试验等向压缩试验结果对比

Fig. 7 Comparison on isotropic compression results between the experiment and this study

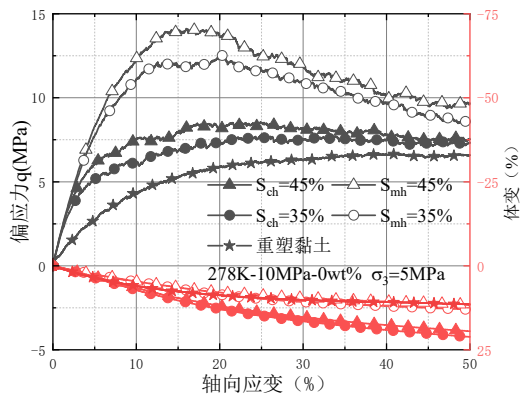
从图 7 中可以看出, 深海能源黏土与深海固碳黏土都存在一定的结构屈服应力。当试样内部平均应力低于结构屈服应力时, 其结构性较为完整, 试样压缩性较低, 体积减小不明显; 而当平均应力超过结构屈服应力后, 试样结构性逐渐丧失, 试样的体积大小下降较快。随着水合物饱和度降低, 试样胶结强度减弱, 即颗粒间键合强度减弱, 更容易产生变形, 进而表现出更小的屈服强度。以上现象与 Luo 等<sup>[35]</sup>的室内试验结果定性一致。

不同的是本文模拟结果不同  $S_{mh}$  屈服应力差异较大, 不同  $S_{ch}$  相差不大。原因是试验条件下二氧化碳水合物的胶结强度较弱, 在应力增加过程中容易发生胶结破坏, 而加载过程是一级一级加载的, 胶结强度

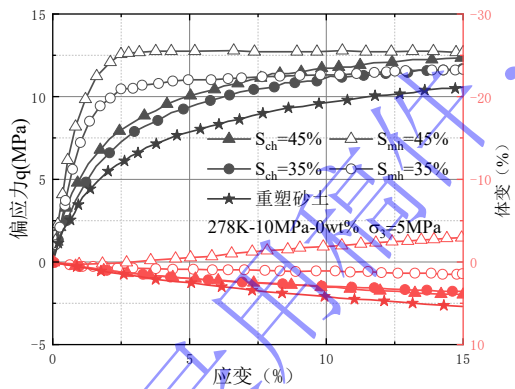
较弱时会在同一级应力发生破坏，导致不同  $S_{ch}$  的结构屈服应力差距较小。

### 3.2 常规三轴试验模拟结果

图 8 为在温度为 278K，环境压力为 10MPa 的条件下，本文模拟结果与 Hyodo 等<sup>[36]</sup>砂质沉积物室内三轴压缩试验的结果对比。从图中可以看出，深海能源黏土的峰值强度及弹性模量均大于深海固碳黏土 ( $m=100\%$ )；体变曲线均表现为剪缩的趋势，深海能源黏土的体变相较于深海固碳黏土 ( $m=100\%$ ) 较小；水合物的饱和度越高，水合物峰值强度及弹性模量越大，并且由于试样内残余胶结的影响，深海能源黏土和深海固碳黏土 ( $m=100\%$ ) 相较于重塑黏土均表现出更高的残余抗剪强度。这与 Hyodo 等<sup>[36]</sup>的试验结果一致。



(a) 离散元模拟结果



(b) 室内试验结果<sup>[36]</sup>

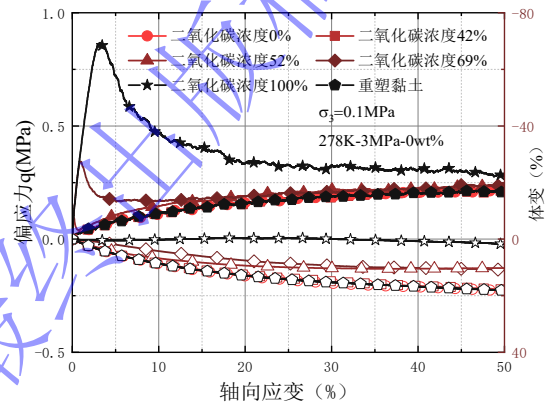
图 8 本文与室内试验三轴压缩试验结果对比

Fig. 8 Comparison on triaxial compression results between the experiment and this study

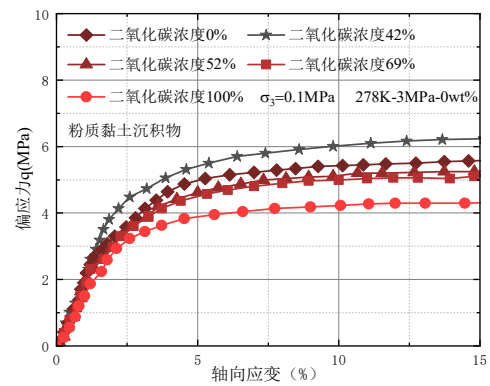
不同的是，Hyodo 室内试验结果中深海能源砂土的应力应变曲线表现为应变硬化，离散元模拟结果则表现为应变软化。这是因为深海固碳黏土具有一定的结构屈服应力，当围压小于结构屈服应力时，试样表现为应变软化特征，且围压越大，应变软化特征越不明显；当围压大于结构屈服应力时，剪切开始前试样结构性受到较大破坏，剪切阶段其应力应变接近重塑

土，此时表现为轻微的应变软化甚至应变硬化。

图 9 为在温度为 278K，环境压力为 3MPa 的条件下，本文模拟结果与 Yan 等<sup>[37]</sup>黏质粉土室内三轴压缩试验结果的对比。原文中未见体变规律，因此对比图中未绘出。由于此时温压点与水合物的相平衡线较为接近，水合物的强度以及弹性模量较小。且离散元模拟试验为纯黏土沉积物，孔径的减小会大幅降低胶结物的强度。因此在离散元模拟试验中容易发生胶结破坏，导致模拟结果中应力应变曲线基本重合。为了能够使应力应变曲线的对比关系更加明显，离散元模拟过程中将围压减小为 0.1MPa。围压的调整会整体改变试样峰值强度，但并不影响不同  $CO_2$  摩尔分数之间的对比关系。



(a) 离散元模拟结果



(b) 室内试验结果<sup>[37]</sup>

图 9 本文与室内试验三轴压缩试验结果对比

Fig. 9 Comparison on triaxial compression results between the experiment and this study

从图中可以看出，此环境条件下深海能源黏土的峰值强度及弹性模量随着  $CO_2$  摩尔分数的减少而减少，这与 Yan 等<sup>[37]</sup>的试验结果定性一致。离散元模拟结果中深海能源黏土的应力应变曲线与低  $CO_2$  浓度的深海固碳黏土基本重合，原因是此环境条件下水合物胶结强度太小，剪切开始前试样胶结物就受到严重破坏，无法体现水合物胶结对试样强度的影响。同样由于结构屈服应力的存在，随着  $CO_2$  浓度的增加，试样

软化特征更加明显,体变曲线的剪缩特性减弱,当 CO<sub>2</sub> 浓度达到 100%时体变曲线会出现轻微剪胀。

## 4 结论

本文通过考虑二氧化碳摩尔分数对相平衡线的影响提出了结构性深海固碳黏土三维胶结接触模型。可以得到以下结论:

(1) 本文通过搜集现有室内试验数据拟合得到 CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 水合物相平衡线,建立环境参数  $L$  与水合物强度(弹性模量)之间的关系。在胶结型深海能源黏土三维离散元接触模型的基础上建立结构性深海固碳黏土三维胶结接触模型,实现用 CO<sub>2</sub> 摩尔分数这一参数反应置换开采的过程。

(2) 利用本文模型分别对等向压缩试验和常规三轴压缩试验的结果进行离散元模拟,认为置换过程中能源土力学特性的变化主要受到水合物的赋存环境的影响。当温度较高、环境压力较大时深海能源黏土地层比较稳定;当温度较低、环境压力较小时深海固碳黏土地层比较稳定。

此外,由于纯水合物强度及弹性模量等力学特性的拟合关系存在一定的误差,无法定量模拟深海固碳黏土的力学特性,有待后续进一步研究。

## 参考文献:

[1] OHGAKI K, TAKANO K, SANGAWA H, et al. Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates-phase equilibria for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixed hydrate system[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan. 1996, **29**(3): 478-483.

[2] SEO Y, LEE H, YOON J. Hydrate phase equilibria of the carbon dioxide, methane, and water system[J]. Journal of Chemical and Engineering Data. 2001, **46**(2): 381-384.

[3] YEZDIMER E M, CUMMINGS P T, CHIALVO A A. Determination of the Gibbs free energy of gas replacement in SI clathrate hydrates by molecular simulation[J]. The Journal of Physical Chemistry A. 2002, **106**(34): 7982-7987.

[4] LEE H, SEO Y, SEO Y T, et al. Recovering methane from solid methane hydrate with carbon dioxide[J]. Angewandte Chemie International Edition. 2003, **42**(41): 5048-5051.

[5] PARK Y, CHA M, CHA J, et al. Swapping Carbon Dioxide for Complex Gas Hydrate Structures[C]// International Conference on Gas Hydrates (ICGH), Canada, 2008.

[6] 张炜.天然气水合物开采方法的应用—以Ignik Sikumi天然气水合物现场试验工程为例[J].中外能源,2013,**18**(02):33-38. (ZHANG W. The application of gas hydrate production methods —A case of Ignik Sikumi gas hydrate field trial in the north slope of Alaska[J].Sino-Global

Energy. 2013,**18**(02):33-38. (in Chinese) )

[7] LIU W G, ZHAO J F, LUO Y, et al. Experimental measurements of mechanical properties of carbon dioxide hydrate-bearing sediments[J]. Marine and Petroleum Geology. 2013, **46**: 201-209.

[8] LUO Y, SONG Y C, LIU W G, et al. A study on the differences of mechanical properties between CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> hydrate-bearing sediments[J]. Applied Mechanics and Materials. 2013, **353-356**: 1240-1244.

[9] LI Y H, LIU W G, Zhu Y M, et al. Mechanical behaviors of permafrost-associated methane hydrate-bearing sediments under different mining methods[J]. Applied Energy. 2016, **162**: 1627-1632.

[10] ESPINOZA D N, SANTAMARINA J C. P-wave monitoring of hydrate-bearing sand during CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control. 2011, **5**(4): 1031-1038.

[11] MIYAZAKI K, OIKAWA Y, HANEDA H, et al. Triaxial compressive property of artificial CO<sub>2</sub>-hydrate sand[J]. International Journal of Offshore and Polar Engineering. 2016, **26**(3): 315-320.

[12] WANG X H, Li F G, Xu Y X, et al. Elastic properties of hydrate-bearing sandy sediment during CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement[J]. Energy Conversion and Management. 2015, **99**: 274-281.

[13] 蒋明镜.现代土力学研究的新视野——宏微观土力学[J].岩土工程学报,2019,**41**(02):195-254. (JIANG M J. New paradigm for modern soil mechanics: Geomechanics from micro to macro [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, **41**(02):195-254. (in Chinese)).

[14] JIANG M J, SUN R, ARROYO M, et al. Salinity effects on the mechanical behaviour of methane hydrate bearing sediments: A DEM investigation[J]. Computers and Geotechnics. 2021, **133**:104067.

[15] 李政, 蒋明镜, 牛昂懿. 深海能源黏土等向压缩试验离散元分析[C]// 第六届全国颗粒材料计算力学会议. 杭州, 2022:257-264. (LI Z, JIANG M J, NIU M Y. Discrete element analysis of isotropic compression test for methane hydrate bearing sediment clays [C]// The Sixth National Conference of Computational Mechanics of Granular Materials. Hangzhou, 2022:257-264 (in Chinese) )

[16] 牛昂懿. 深海能源土力学特性三维多尺度数值模拟[D]. 上海: 同济大学, 2016. (NIU M Y. Three-dimensional DEM simulation of structured clays[D].Shanghai: Tongji University, 2016. (in Chinese) )

[17] 李涛. 非饱和结构性黄土三维离散元模拟与本构模型研



- 究[D]. 上海: 同济大学, 2017. (LI T. Three-dimensional DEM simulation and constitutive model of unsaturated structural loess [D]. Shanghai: Tongji University, 2017. (in Chinese) )
- [18] 余义兵, 宁伏龙, 蒋国盛等. 纯水合物力学性质研究进展[J]. 力学进展, 2012, **42**(03): 347-358. (YU Y B, NING F L, JIANG G S, et al. Mechanical behavior of pure hydrates[J]. *Advances in Mechanics*, 2012, **42**(03): 347-358. (in Chinese))
- [19] NING F L, GLAVATSKIY K, JI Z, et al. Compressibility, thermal expansion coefficient and heat capacity of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> hydrate mixtures using molecular dynamics simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, **17**(4): 2869-2883.
- [20] 申志福. 深海能源土力学特性三维多尺度数值模拟[D]. 上海: 同济大学, 2016. (SHEN Z F. Three-dimensional multi-scale numerical simulations of the mechanical behavior of methane hydrate bearing sediments[D]. Shanghai: Tongji University, 2017. (in Chinese) )
- [21] 金树楼. 结构性砂土三维微观接触力学试验及离散元数值模拟[D]. 上海: 同济大学, 2016. (JIN S L. Three Dimensional Experimental and Numerical study on Micro- and Macro- Mechanical Behaviors of Structural Sands [D]. Shanghai: Tongji University, 2016. (in Chinese) )
- [22] GOEL N. In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2006, **51**(3-4): 169-184.
- [23] SERVIO P, LAGERS F, PETERS C, et al. Gas hydrate phase equilibrium in the system methane-carbon dioxide-neohexane and water[J]. *Fluid Phase Equilibria*. 1999, **158**: 795-800.
- [24] ADISASMITO S, FRANK R J, SLOAN E D. Hydrates of carbon-dioxide and methane mixtures[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1991, **36**(1): 68-71.
- [25] BELANDRIA V, ESLAMIMANESH A, MOHAMMADI A H, et al. Compositional analysis and hydrate dissociation conditions measurements for carbon dioxide + methane + water system[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011, **50**(9): 5783-5794.
- [26] BELOSLUDOV V R, BOZHKO Y Y, SUBBOTIN O S, et al. Influence of N<sub>2</sub> on formation conditions and guest distribution of mixed CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> gas hydrates[J]. *Molecules*. 2018, **23**(12): 3336.
- [27] DANIEL D D, GUERTON F, DICHARRY C, et al. Hydrate growth at the interface between water and pure or mixed CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gases: Influence of pressure, temperature, gas composition and water-soluble surfactants[J]. *Chemical Engineering Science*. 2015, **132**: 118-127.
- [28] YIN B, YANG T, GUO K. Determination of the upper-quadruple-phase equilibrium region for carbon dioxide and methane mixed gas hydrates[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2013, **101**: 62-67.
- [29] SEO Y, LEE H. Multiple-phase hydrate equilibria of the ternary carbon dioxide, methane, and water mixtures[J]. *The Journal of Physical Chemistry*. 2001, **105**(41): 10084-10090.
- [30] SEO Y, KANG S, LEE H, et al. Hydrate phase equilibria for gas mixtures containing carbon dioxide: A proof-of-concept to carbon dioxide recovery from multicomponent gas stream[J]. *The Korean Journal of Chemical Engineering*. 2000, **17**(6): 659-667.
- [31] FAN S S, GUO T M. Hydrate formation of CO<sub>2</sub>-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1999, **44**(4): 829-832.
- [32] JADHAWAR P, YANG J, CHAPOY A, et al. Subsurface carbon dioxide sequestration and storage in methane hydrate reservoirs combined with clean methane energy recovery[J]. *Energy and Fuels*. 2021, **35**(2): 1567-1579.
- [33] HYODO M, NAKATA Y, YOSHIMOTO N, et al. Triaxial compressive strength of methane hydrate[C] // *The Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference*, Kitakyushu, 2002.
- [34] JIANG M J, KONRAD J M, LEROUEIL S. An efficient technique for generating homogeneous specimens for DEM studies[J]. *Computers and Geotechnics*. 2003, **30**(7): 579-597.
- [35] LUO T T, LI Y H, MADHUSUDHAN B N, et al. Deformation behaviors of hydrate-bearing silty sediment induced by depressurization and thermal recovery[J]. *Applied Energy*. 2020, **276**: 115468.
- [36] HYODO M, Li Y, YONEDA J, et al. A comparative analysis of the mechanical behavior of carbon dioxide and methane hydrate-bearing sediments[J]. *The American Mineralogist*. 2014, **99**(1): 178-183.
- [37] YAN C L, CHEN Y, TIAN W, et al. Effects of methane carbon dioxide replacement on the mechanical properties of natural gas hydrate reservoirs[J]. *Journal of Cleaner Production*. 2022, **354**: 131703.