

## Views &amp; Comments

## 多孔介质多相流动在能源转型中的应用

Martin J. Blunt<sup>a</sup>, 林青阳<sup>b</sup><sup>a</sup> Department of Earth Science and Engineering, Imperial College London, London SW7 2BP, UK<sup>b</sup> State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, State Environmental Protection, Engineering Center for Coal-Fired Air Pollution Control, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

## 1. 历史背景

多孔介质内的流动存在于各种自然和工程环境中，包括肺和血管中的气体交换、地下含水层中的水提取、碳氢化合物的生产以及药物输送和食品制造中的微流体流动。地下岩石是一种多孔介质，可以保存水和碳氢化合物，同时也是二氧化碳（CO<sub>2</sub>）和氢气的潜在储存场所。许多人造设备也包含多孔介质，以允许气体和水的传输，包括燃料电池、电解槽和用于CO<sub>2</sub>还原的电催化剂。这类设备的性能受限于两相流体流过多孔层的速度。

然而，直到最近，这一领域几乎所有的研究和系统性分析都集中在地质系统上，即土壤和岩石。1856年达西定律首次被用于对多孔介质中的流动进行量化表征，以描述水在砂滤器中的运动[1]。随后，达西定律被用于研究水文学中的地下水流[2]。从20世纪30年代 Muskat、Meres、Wykoff和Botset的开创性研究[3–4]开始，达西定律被用于根据从油藏中采集的小块岩石样品的流量和压力梯度测值来估算渗透率；研究人员还定义了以达西命名的渗透率单位[4]。此外，通过引入与流体饱和度相关的相对渗透率[3]和毛细力函数[5]，对多相流体的流动进行了量化分析。在过去的90年里，石油工业已对岩石样品的流动特性进行了千米级评估，以便预测和设计采油策略。在水文学方面，多孔介质流动理论的发展及其向多相流动的延伸在很大程度上是独立进行的，侧重研究水的运动[6]。

在过去的50年里，在诸多因素的影响下，多孔介质多相流动的研究成为一门独立的科学学科，不再受特定应用的限制和约束。多个事件推动了这一转变。第一个是 Jacob Bear 于1972年出版的开创性著作《多孔介质流体力学》（“*Dynamics of Fluids in Porous Media*”）[7]，该著作作为严谨处理多孔介质中的流动和传输奠定了基础。接下来，水文学界在20世纪80年代认识到，污染物可以存在于其自身的相中，为增强对其流动的理解，可借鉴石油工业数十年的研究经验。水文和石油两个学界共同推出的会议和出版的期刊促进了这种思想交流；这方面的例子包括每隔一年举行一次的 Gordon Conference of Flow and Transport in Permeable Media，以及1986年创办的“*Transport in Porous Media*”期刊（也是由 Jacob Bear 创办的）。

自20世纪90年代以来，对将CO<sub>2</sub>封存作为减缓气候变化策略的研究进一步推动了该领域的发展。在这种场景下，石油和水文学界顺理成章地就一个共同的问题进行合作：设计向地下注入CO<sub>2</sub>并掌握注入CO<sub>2</sub>后的长期趋势，需要了解多孔介质中的多相流动[8]。然而，应用的重点还是集中在地下深处的岩石内的流动。

2008年，国际多孔介质学会（Interpore Society）成立，其明确目标是汇聚对所有类型的多孔材料感兴趣的研究人员，鼓励在一个共同的科学框架内建立一个涵盖所有多孔体系（而非仅仅是岩石）的学科。在各种演示和会议上投入了大量精力来介绍涉及非地质多孔材料的各种

议题。

这些发展不仅仅是通过组织努力实现的；实验、分析和计算技术也有了革命性的提高，包括使用X射线的三维(3D)成像、磁共振成像(MRI)和电子显微镜的出现[9]。目前我们可以观察到不透明多孔材料内部，以纳米到毫米的分辨率观测孔隙，并观察孔隙内的流体及其驱替。这种发展与先进的计算方法相结合，可模拟流体流动，从而在小范围内求解纳维-斯托克斯和杨-拉普拉斯方程，从而计算出平均宏观性质。

如上所述，迄今为止，对多孔介质多相流动的研究集中在地质介质，其主要应用是提高石油和天然气产量。随着世界为应对气候变化威胁，以及实现CO<sub>2</sub>净零排放的需要，从而减少了化石燃料的开采，多孔介质多相流动研究似乎不再发挥重要作用。不过，同样的科学可以用来理解对能源转换和碳中和至关重要的各种过程。

## 2. CO<sub>2</sub>封存和电化学装置

如上所述，与能量转换相关的多孔介质多相流动的第一个应用是促进对地下CO<sub>2</sub>封存的进一步了解。在该场景下，多尺度成像和建模相结合，用于研究CO<sub>2</sub>注入多孔介质后的趋势。目前已经确定的是，注入的CO<sub>2</sub>可以在适当的条件下安全封存，并通过一系列圈闭机制保留在孔隙空间中。这包括低渗透率盖岩下的构造圈闭、CO<sub>2</sub>被水形成毛细圈闭、溶解和反应[10]。

此外，此概念的应用范围比岩石孔隙内的流动更广泛。电化学装置是零碳能源系统的重要组成部分。其在现代生活中无处不在，随着我们迈向基于可再生能源的低碳经济，电化学装置的重要性将日益凸显。使用高分辨率成像和建模研究的装置示例包括：电池[11]；燃料电池，其中燃料与氧气反应，产生电流[12–14]；以及电解槽，其反向发挥作用以使用电流产生燃料（如氢气）[15]。在这类系统中，流体不宜被圈闭于孔隙中；相反，对于燃料电池和电解槽的应用，气相和水相需要以尽可能不受阻碍的方式流过多孔层（在燃料电池中被称为气体扩散层）。更具体地讲，在氢燃料电池中，氧与氢反应生成水；该装置的功率与氧气流向反应催化剂层的速率以及所生成水的逸出速度有关。此问题类似于石油开采。我们建议两相（在这个例子中是气相和水相）在较宽的饱和范围内易于流动。在电池中，液体电解质在真空下被导入干燥的实心框架内。不过，这个过程中有可能形成蒸汽的圈闭，从而降低装置的效率和使用寿命[16]。我们知道，流动和圈闭受孔隙结构和材料表面润湿性控制，后者被定义为流体相与

固相的相互作用，可通过接触角的分布进行量化表征[17]。

在继续深入之前，让我们回到更传统的应用和新概念的使用。目前对石油开采应用的关注面临两个科学难题，其阻碍了成像、分析和建模结合的技术方法的广泛采用。其一是研究的尺度——从数微米到数毫米计——比正在研究的千米尺度储层规模小多个数量级。因此，虽然有可能通过这些方法获得对局部驱替过程有价值的见解，但对更大尺度的储层孔隙结构并量化分析其流动过程十分必要。其二，尽管可以评估局部采收率，但改变流体-岩石相互作用机制以进行采收率优化的机会有限，因为这涉及注入不同流体或化学品的成本高昂。由于大规模流动的不确定性和操纵注射材料的困难，这种技术通常只是提供了用于大规模模拟的特性。

相比之下，这两个难题并未对人造装置的研究造成困难。此领域中，被成像的样本尺寸通常与装置本身内的样本尺寸相同或者相近。此外，对于人造材料，其目标不仅仅是量化表征性能，还要设计孔隙和流体流动实现性能优化。因此，与在传统地下水流中的应用相比，这种新技术在制造设备中的应用取得变革性成果的机会要大得多。

## 3. 流动和圈闭

我们现在重点分析多相流驱替中的两个过程：流动和圈闭。对于CO<sub>2</sub>封存，建议尽可能快速和有效地将注入CO<sub>2</sub>圈闭在孔隙内，以防止其逃逸回大气中。相比之下，在电化学装置中，我们的思路是允许两相流体在较大饱和度和范围内流动而不被圈闭。

毛细圈闭主要是通过一个被称为“脱离”(snap-off)的过程发生的，在这个过程中，润湿相（通常是水）在孔隙的转角和粗糙部位流动。随着孔隙中水的饱和度增加，这些润湿层会逐渐膨胀直到它们接触并填充孔隙的最窄区域，从而将非润湿相隔离在较大的孔隙内[18]。图1通过CO<sub>2</sub>封存应用说明此种情况[19]。当孔隙的窄区域和宽区域之间的尺寸差异较大时，毛细圈闭是有利的。另一个主要因素是润湿性：对于强润湿表面的相来说，快速脱离是有利的。图1中表示出了这种情况，其中在枯竭的油藏中可观察到更多的CO<sub>2</sub>圈闭，石油在水和CO<sub>2</sub>之间形成扩展层，有效气体(CO<sub>2</sub>)-石油的接触角为零。相比之下，如果将CO<sub>2</sub>注入不含石油的含水层，则气-水接触角更大，产生的圈闭减少[19]。

什么样的条件能最大限度地减少圈闭并促进流动？我们首先想到的一定是与强化圈闭相反的条件。与固结岩石（其中，较宽的孔隙由狭窄的受限空间连接）不同，电化

学装置中的多孔材料是高孔隙率的纤维层，孔隙大小变化相对较小。此时的润湿性如何？相反的条件是颠倒润湿性顺序，使得孔隙的转角处存在强润湿相的连续流动，并且切实能够在极低的饱和度下流动。但是，润湿相由于受到毛细力作用，流动缓慢，因此，不易于移除。在石油开采的背景下，已知某些中等润湿性条件有助于取得有利的开采效率[20]。然而，直到最近才明确了该情况下的润湿状态。

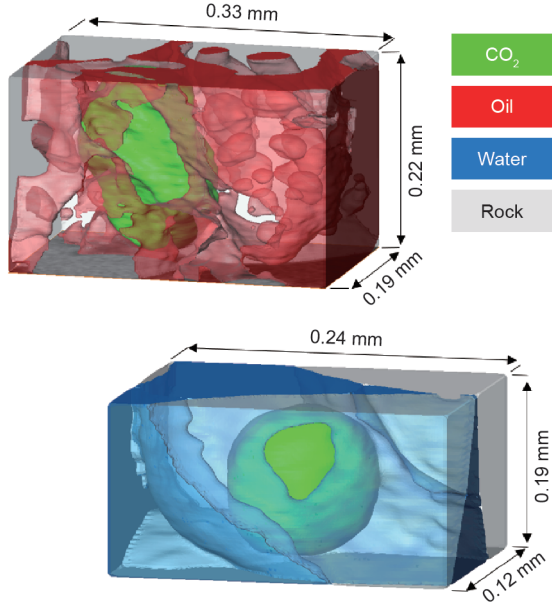


图1. 石灰岩孔隙中油、水和CO<sub>2</sub>的X射线三维成像。上图显示了被石油圈闭的CO<sub>2</sub>，石油在孔隙中的CO<sub>2</sub>和水之间扩散成层；油对CO<sub>2</sub>有很强的润湿性，可使圈闭程度最大化。在下图中，不存在石油，CO<sub>2</sub>被水圈闭。水属于润湿相，但其润湿性不如上图中有油和水时强；此外，驱替过程结束时CO<sub>2</sub>的最小饱和度量化的圈闭量较低[19]。

#### 4. 科学假说

我们确定理想流动条件的假设使用了拓扑学中的一个定理。假设一个以三维物体为边界的光滑表面，即一个流体-流体（气体-水）界面，比方说，孔隙的气体饱和区域。在表面上的任意一点，我们可以定义正交方向上的两个主曲率 $\kappa_1$ 和 $\kappa_2$ ，分别对应于曲率半径 $R_1$ 和 $R_2$ 。如果我们考虑一个半径为 $R$ 的球体，这两个半径相等： $R_1 = R_2 = R$ ；对于半径为 $R$ 的圆柱， $R_1 = R$ ，而 $R_2 = \infty$ 。若该表面是马鞍形或梨形，则其中一个曲率半径为负。

毛细力 $P_c$ 可以使用杨氏-拉普拉斯方程从曲率得到：

$$P_c = \sigma(\kappa_1 + \kappa_2) \quad (1)$$

式中， $\sigma$ 为表面张力系数。由Gauss-Bonnet定理[21]可得：

$$\int \kappa_G dS = 4\pi\chi \quad (2)$$

式中， $S$ 为曲面的表面积。

出现在等式（2）中的高斯曲率 $\kappa_G = \kappa_1\kappa_2$ 是两个主曲率的乘积：对于球体， $\kappa_G = 1/R^2$ ，对于圆柱体， $\kappa_G = 0$ ，对于马鞍形， $\kappa_G < 0$ 。等式（2）中的另一项是欧拉特征数 $\chi$ ，其是对象拓扑的一个度量：在这种情况下，其等于对象的数量加上结构中孔的数量减去环的数量。因此，等式（2）将对象的高斯曲率的积分与其拓扑联系起来。

例如，实心球体的欧拉特征数为1（即不含孔或环）。半径为 $R$ 的球体的表面积为 $4\pi R^2$ ：高斯曲率（常数）在该表面上的积分为 $4\pi$ ，符合等式（2）。总的来说，等式（2）得出了一个值得注意的结果，因为其表明无论我们如何扭曲一个球体或者实际上是任何物体，只要没有产生孔或环，高斯曲率在表面上的积分就保持不变。

如果某相流体被圈闭，其在孔隙中分裂成许多连通性较差的基底核，这意味着其具有较大的正欧拉数，因此平均而言，其具有较大的正高斯曲率。非润湿相沿两个方向以正曲率凸出到润湿相中。对于球形物体，两个曲率的大小和符号相同。

因此，相反的情况（即促进流动）将涉及有较好连通性的一相流体，其具有较大的负欧拉特性和高斯曲率。例如，气体可以在一个方向上凸出到水中，而在另一个方向上曲率大小相等且方向相反（如梨形或马鞍形），并且水会凸出到气体中。这种总曲率为零的表面被称为极小表面，几个世纪以来一直吸引数学界的兴趣[22]。岩石中可观察到极小表面，其中，固体表面由于和原油之间的接触改变了润湿性，使这些表面成为油湿，而其他区域，特别是水在粗糙和孔隙转角积聚的部位，保持水湿[23]。在这种情况下，根据等式（1），油和水之间的曲率接近于零，这意味着毛细力几乎为零，但是油-水曲面不呈扁平状；相反，界面在正交方向上具有大小相等但符号相反的不同曲率，如图2 [23]所示。通过相对渗透率量化的流体流动特性意味着良好的采收率：油和水可以在很宽的饱和范围内流经孔隙[23]。此时，多孔介质属于混合润湿性的，由水湿表面和油湿表面结合而成。

当两个流体相与固体之间的三相接触面固定（即不移动）时，可观察到极小表面，同时流体相之间的表面积被最小化[22]。对于岩石，水湿区和润湿性改变区之间的三相接触面在许多情况下确实是固定的；然而，上述不可能是严格意义上的极小表面，因为一些接触面必须移动以便流体驱替。

假设如下：为促进流动，混合润湿状态是理想的状态，可使气相和水相在尽可能低的毛细力（即两相之间的压力差）下流动并彼此驱替。根据经验，燃料电池中已实



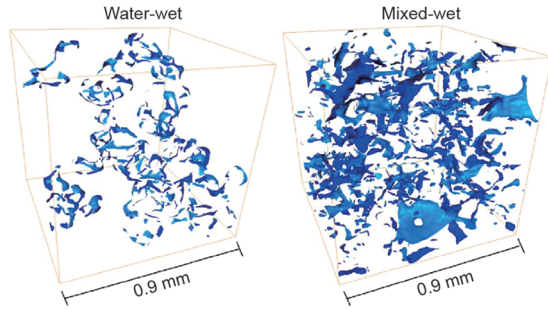


图2. 采用水从孔隙空间中驱油时, 从砂岩的X射线三维成像中获得的油-水曲面。左边是水湿岩石, 其中, 油-水界面呈球形, 两个方向都有正曲率。毛细力大且为正, 石油可能被圈闭。相比之下, 右图显示了混合润湿岩石中的界面, 其中, 固体表面与原油长期接触的部分变为油湿。此处可观察到近似极小表面, 具有零毛细力和不同方向上相反符号的曲率: 在一个方向上, 油凸出到水中, 而在正交方向上, 水凸出到油中。我们建议, 可设计多孔材料, 在孔隙中创造极小表面, 以促进两种流体相的最佳同时流动[23]。

现该应用, 其中, 天然的水润湿的碳纤维涂有聚四氟乙烯 (PTFE), 以使表面改性为油湿 (或疏水, 因为水对于气体不具有润湿性)。在气体扩散层中存在亲水 (水湿) 和疏水区域的混合。这一概念如图3所示, 其中, 高分辨率X射线三维成像已应用于纤维材料, 在气体扩散层的孔隙内实

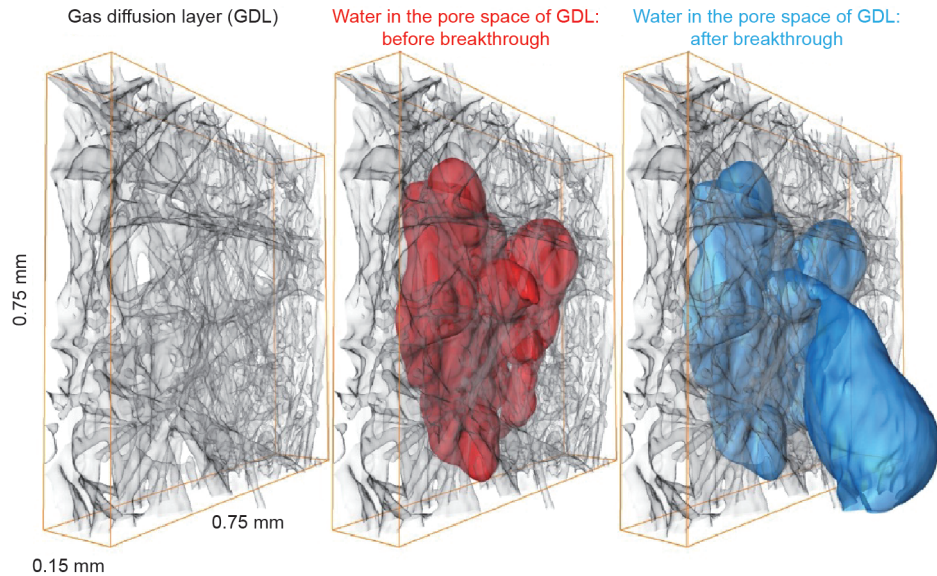


图3. 水在气体扩散层的X射线三维成像。灰色代表气体扩散层, 红色水相突破气体扩散层之前的分布, 蓝色代表水相突破气体扩散层之后的分布。假设在流体曲面的曲率近零时, 理想的性能可以实现气相和水相快速流动, 那么曲面是极小表面[24]。

## 5. 结论与启示

在本文简短的讨论中, 我们建议了多孔介质多相流在与当前能源转换相关领域中的应用。虽然 $\text{CO}_2$ 封存研究得到证实, 并且借用了水文与石油工程的概念, 但是多孔介质多相流相关的理念直到最近才被用于了解电化学装置多

相流动过程。然而, 尚未进行系统性研究检验润湿性、曲率和装置性能之间的关系。我们建议采用X射线成像对润湿状态进行量化表征, 然后通过设计涂层纤维的比例和排列减小毛细力。而其他研究人员认为, 多孔层应具有交错的亲水和疏水材质的通道[15,25], 或者多孔层已形成有序的各向异性材质, 以允许水在不同通道流动[26]。

另一个重要的考虑因素是不确定性的量化分析, 无论是在测量本身 (如接触角) 还是在研究的多孔介质中, 因为每个样品都有不尽相同的微观结构。地下水流方法的开发是为了量化不确定性并且采用反演技术从观察到的驱替过程中得出流动特性, 地下水流方法的应用还是一个丰富的研究领域[27]。

最后的问题是电池中的电解液完全饱和。关键特征是由于孔隙的较小区域中不存在湿润相, 所以孔隙原本就很干燥。在润湿层没有流动的情况下, 不会出现“脱离”情况。反而还会平滑地推进湿润相前缘, 几乎没有圈闭[18]。由于强烈的润湿条件, 会出现推进 (假设不存在层流), 因此, 应设计电解液和固体基质, 以便电解液能强烈润湿表面。

相流动过程。

我们提出了一个设计多相流驱替的框架实现最优的流动、圈闭和饱和度。该框架通过利用最新的无损三维成像、分析和建模技术, 可用于设计高效的装置和有效的封存方案。确切而言, 具备混合润湿性的多孔材料中流体-流体曲面具有接近极小表面的特性, 整体曲率趋近于零,

我们认为混合润湿多孔材料是实现两相流在较宽饱和度范围内流过孔隙的最理想材料。更广泛地讲，在此处简要回顾的现代化的成像、分析和建模方法可能对从医学到食品加工和催化等各种各样多孔介质的工艺设计具有重大影响。

## References

- [1] Darcy H. The public fountains of the City of Dijon. Bobeck P, translator. Dubuque: Kendall/Hunt Publishing Company; 2004.
- [2] Buckingham E. Studies on the movement of soil moisture. USDA Bur Soils Bull 1907;38:61–70.
- [3] Muskat M, Meres MW. The flow of heterogeneous fluids through porous media. *J Appl Phys* 1936;7(9):346–63.
- [4] Wyckoff RD, Botset HG, Muskat M, Reed DW. The measurement of the permeability of porous media for homogeneous fluids. *Rev Sci Instrum* 1933;4(7):394–405.
- [5] Leverett MC. Capillary behavior in porous sands. *Pet Trans AIME* 1941;142(1):152–69.
- [6] Richards LA. Capillary conduction of liquids through porous mediums. *J Appl Phys* 1931;1(5):318–33.
- [7] Bear J. Dynamics of fluids in porous media. Mineola: Dover Publications; 1972.
- [8] Krevor S, Blunt MJ, Benson SM, Pentland CH, Reynolds C, Al-Menhali A, et al. Capillary trapping for geologic carbon dioxide storage—from pore scale physics to field scale implications. *Int J Greenhouse Gas Control* 2015;40:221–37.
- [9] Wildenschild D, Sheppard AP. X-ray imaging and analysis techniques for quantifying pore-scale structure and processes in subsurface porous medium systems. *Adv Water Resour* 2013;51:217–46.
- [10] Benson SM, Cole DR. CO<sub>2</sub> sequestration in deep sedimentary formations. *Elements* 2008;4(5):325–31.
- [11] Finegan DP, Scheel M, Robinson JB, Tjaden B, Hunt I, Mason TJ, et al. In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway. *Nat Commun* 2015;6:6924.
- [12] Battrell L, Zhu N, Zhang L, Anderson R. Transient, spatially resolved desaturation of gas diffusion layers measured via synchrotron visualization. *Int J of Hydrogen Energy* 2018;43(24):11234–43.
- [13] Manzi-Orezzoli V, Mularczyk A, Trtik P, Halter J, Eller J, Schmidt TJ, et al. Coating distribution analysis on gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells by neutron and X-ray high-resolution tomography. *ACS Omega* 2019;4(17):17236–43.
- [14] Sinha PK, Wang CY. Pore-network modeling of liquid water transport in gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochim Acta* 2007;52(28):7936–45.
- [15] García de Arquer FP, Dinh CT, Ozden A, Wicks J, McCallum C, Kirmani AR, et al. CO<sub>2</sub> electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A·cm<sup>-2</sup>. *Science* 2020;367(6478):661–6.
- [16] Shodiev A, Primo E, Arcelus O, Chouchane M, Osenberg M, Hilger A, et al. Insight on electrolyte infiltration of lithium ion battery electrodes by means of a new three-dimensional-resolved lattice Boltzmann model. *Energy Storage Mater* 2021;38:80–92.
- [17] Blunt MJ. Multiphase flow in permeable media: a pore-scale perspective. Cambridge: Cambridge University Press; 2017.
- [18] Lenormand R, Zarcone C, Sarr A. Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts. *J Fluid Mech* 1983;135(1):337–53.
- [19] Alhosani A, Scanziani A, Lin Q, Raeini AQ, Bijeljic B, Blunt MJ. Pore-scale mechanisms of CO<sub>2</sub> storage in oilfields. *Sci Rep* 2020;10:8534.
- [20] Jadhunandan PP, Morrow NR. Effect of wettability on waterflood recovery for crude-oil/brine/rock systems. *SPE Reserv Eng* 1995;10(1):40–6.
- [21] Allendoerfer CB, Weil A. The Gauss–Bonnet theorem for Riemannian polyhedra. *Trans Am Math Soc* 1943;53(1):101–29.
- [22] Pérez J. A new golden age of minimal surfaces. *Not Am Math Soc* 2017;64(4):347–58.
- [23] Lin Q, Bijeljic B, Berg S, Pini R, Blunt MJ, Krevor S. Minimal surfaces in porous media: pore-scale imaging of multiphase flow in an altered-wettability Bentheimer sandstone. *Phys Rev E* 2019;99(6):063105.
- [24] Mularczyk A, Lin Q, Niblett D, Vasile A, Blunt MJ, Niasar V, et al. Operando liquid pressure determination in polymer electrolyte fuel cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13:34003–11.
- [25] Lim A, Jeong HY, Lim Y, Kim JY, Park HY, Jang JH, et al. Amphiphilic Ti porous transport layer for highly effective PEM unitized regenerative fuel cells. *Science Adv* 2021;7(13):eabf7866.
- [26] Niblett D, Niasar V, Holmes S. Enhancing the performance of fuel cell gas diffusion layers using ordered microstructural design. *J Electrochem Soc* 2020;167(1):013520.
- [27] Hendricks Franssen HJ, Alcolea A, Riva M, Bakr M, van der Wiel N, Stauffer F, et al. A comparison of seven methods for the inverse modelling of groundwater flow. Application to the characterisation of well catchments. *Adv Water Res* 2009;32(6):851–72.