

文章编号:1001-4888(2009)04-0313-07

## 初始压力对多孔介质中气体水合物生成的影响<sup>\*</sup>

李淑霞<sup>1</sup>, 陈月明<sup>1</sup>, 王瑞和<sup>1</sup>, 李清平<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 青岛, 山东, 266555

2. 中海石油研究中心技术研究部, 北京 100027)

**摘要:** 利用自制的一维天然气水合物生成与开采模拟实验系统, 实验研究多孔介质中天然气水合物生成时不同初始压力对生成量、生成时间的影响。分别用相同气水比注入、相同注气量不同注水量、相同注水量不同注气量三种方式来控制初始压力。结果表明: 在砂粒粒径  $300\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ , 盐水质量浓度 2%, 系统温度为  $2^\circ\text{C}$ 、初始压力为  $5\text{MPa}\sim 9\text{MPa}$  的条件下进行水合物的等容生成实验时, 初始压力越大, 生成的水合物量越多, 水合物开始生成的时间越早; 但初始压力越大, 实验系统中水合物生成最终稳定所需的时间越长。本实验系统采用的三种不同的控制初始压力的方式都可以得到上述结果。由此, 可以为今后室内进行天然气水合物的生成实验提供科学指导。

**关键词:** 天然气水合物; 生成; 初始压力; 影响

**中图分类号:** TE37      **文献标识码:** A

### 0 引言

天然气水合物(Natural Gas Hydrates, NGH)是一种优质、清洁的能源, 已成为当代能源工业发展的一大焦点, 被认为是人类 21 世纪最有潜力的替代能源<sup>[1-3]</sup>, 美、日、德、加等发达国家都制定了相应的水合物研究计划<sup>[4,5]</sup>, 各种类型水合物储气量的研究<sup>[6]</sup>、加速或抑制水合物生成的研究<sup>[7]</sup>、模拟地层环境条件下的水合物生成及分解实验研究等都迅速发展起来。作为一种优质能源, 要想合理地开采和利用天然气水合物, 必须充分认识和掌握水合物的各种性质, 而目前由于水合物样品的局限性, 对水合物的研究和认识都是通过室内实验进行的。

1997 年, P. G. Bower 等人<sup>[8]</sup>通过试验发现水合物在粗颗粒沉积物中要比在细颗粒沉积物中更容易生成。1998 年, E. M. Chuvilia 等<sup>[9]</sup>研究了不同粘土对石英砂中天然气水合物生成的影响, 发现向砂中加入适量的粘土可使水合物生成压力更高, 温度更低。2003 年章春笋等<sup>[7]</sup>研究了不同类型的表面活性剂对水合物生成速度、储气密度、诱导时间的影响, 结果发现不同类型的表面活性剂都不同程度地促进了水合物的生成。2004 年吴保祥等<sup>[10]</sup>研究了不同初始生成压力, 不同初始生成温度和不同沉积物孔径对甲烷水合物在沉积物中充填率的影响。2006 年李明川<sup>[11]</sup>等进行了多孔介质中气体水合物生成的实验研究, 得到了相平衡关系和水合物生成过程中的压力变化规律。2006 年陈敏等<sup>[12]</sup>利用天然海水—甲烷体系合成天然气水合物, 分析了水合物生成过程中温度、压力的变化以及振动、过滤方式等对天然气水合物生成实验结果的影响。2008 年陈强等<sup>[13]</sup>进行了多孔介质中气体水合物的成核研究, 建立了水合

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2009-03-16; 修订日期: 2009-05-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)——天然气水合物模拟开采技术研究(2006AA09A209)和国家自然科学基金项目“天然气水合物开采机理研究”(50404003)部分研究内容

通讯作者: 李淑霞(1970—), 女, 博士, 副教授, 主要从事油藏数值模拟、天然气水合物开采机理研究工作。E-mail: lishuxia@hdpu.edu.cn

物成核速率与阻抗的关系。

综合前人的研究,目前还没有提出人工生成天然气水合物样品的参考标准和依据。因此,为使实验室生成的天然气水合物具有一定的品质与稳定性,实验研究了多孔介质中生成水合物时各种影响因素对水合物生成量及生成时间的影响,本文主要分析不同初始压力对水合物生成效果的影响。

## 1 实验设备、材料及实验方法

在参考国内外对多孔介质中天然气水合物研究的实验装置基础上,自行研制了一套能够进行多孔介质天然气水合物生成和分解的实验系统。主要由以下7个功能模块组成:① 供液模块;② 稳压供气模块;③ NGH生成与开采模拟模块;④ 环境模拟模块;⑤ 回压控制模块;⑥ 流量、压力、温度计量模块;⑦ 数据采集处理模块。其中 NGH生成与开采模拟模块是该实验系统的核心模块,为 $\Phi 80 \times 800\text{mm}$ 的耐高压不锈钢实验管,整套实验系统的流程如图1。

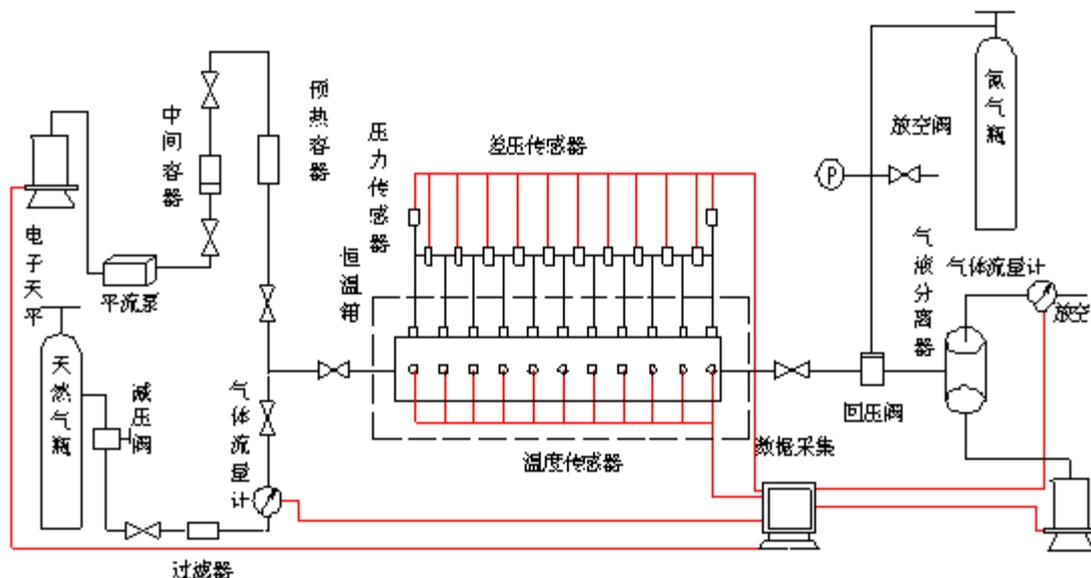


图1 NGH开采模拟实验系统流程图

Fig.1 The flow chart of NGH formation and exploitation experimental system

实验选用粒径为 $300\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 的石英砂填入实验管并夯实,用以模拟地层多孔介质,填砂后测得孔隙度 $33.4\%$ ,水测渗透率 $1.14\mu\text{m}^2$ 。实验用水是质量百分比浓度 $2.0\%$ 的盐水,用来模拟海底的水合物, $\text{NaCl}$ 纯度 $\geq 99.5\%$ 。实验用气体为济南德洋特种气体有限公司所产 $\text{CH}_4$ 气,纯度 $99.9\%$ 。

NGH生成的实验步骤为:(1)向填砂实验管饱和 $2.0\%$ 的 $\text{NaCl}$ 盐水溶液;(2)开启出口端阀门,注入甲烷气体并排出部分盐水溶液(根据注气量不同排出盐水溶液体积不同);(3)关闭出口阀门,根据设定的初始压力及其控制方法,注气(或注气后再注水)至设定的压力;(4)关闭入口阀门,降低温度至 $2^\circ\text{C}$ ,进行NGH等容生成,并实时采集压力、温度的变化,监测NGH生成状况;(5)随着NGH的生成,系统内压力开始降低,当系统压力不再随时间降低时,认为NGH生成已经完成。

## 2 实验结果分析

实验的主要目的是分析初始压力对水合物生成量及生成速度的影响,而实验过程中初始压力的大小是由密闭填砂管中盐水和 $\text{CH}_4$ 气的注入量不同而控制的。因此,为正确认识初始压力对水合物生成的影响,分别设计了三种控制初始压力的方式。(1)填砂管中的注水量相同,通过注入不同的 $\text{CH}_4$ 气量来控制初始压力的大小;(2)填砂管中的注气量相同,通过注入不同的水量来控制初始压力的大小;(3)填砂管中注入气和水的比例相同,但通过注入不同的气量和水量来控制初始压力的大小。通过实验,分

析初始压力对水合物生成量及生成速度的影响,以及不同的初始压力控制方式是否对实验结果有影响。

下面首先介绍水合物生成量的计算方法。本实验条件下水合物是等容生成的,生成前填砂管中水、气的体积应该等于生成后水、气、NGH 的体积。即:

$$V = V_{w1} + V_{g1} = V_{w2} + V_{g2} + V_{h2} \quad (1)$$

式中,  $V$  为岩心孔隙总体积,  $\text{cm}^3$ ;  $V_{w1}$ 、 $V_{g1}$  为初始温度  $T_1$ 、压力  $P_1$  下水、气的体积,  $\text{cm}^3$ ;  $V_{w2}$ 、 $V_{g2}$ 、 $V_{h2}$  为水合物生成后温度  $T_2$ 、压力  $P_2$  下水、气、NGH 的体积,  $\text{cm}^3$ 。

已知反应前填砂管内  $\text{CH}_4$  气的体积在标准状况下为  $V_{gs1}$ , 根据气体状态方程其在温度  $T_1$ 、压力  $P_1$  下体积  $V_{g1}$  为:

$$V_{g1} = \frac{0.1 Z_1 T_1 V_{gs1}}{273.15 P_1} \quad (2)$$

假设:(1)水及生成的 NGH 不可压缩;(2)生成的 NGH 为理想状态,即  $\text{CH}_4$  分子占据 NGH 的所有孔隙,在标准状况下,单位体积的 NGH 分解可产生 164 单位体积的  $\text{CH}_4$  气体。

如果共有  $V_{gs}$  (标准状况下)的  $\text{CH}_4$  反应转化为 NGH,则式(1)可转化为:

$$V_{w1} + \frac{0.1 Z_1 T_1 V_{gs1}}{273.15 P_1} = \frac{V_{w1} \rho_w - \frac{V_{gs} \rho_h}{164} + V_{gs} \rho_c}{\rho_w} + \frac{0.1 Z_2 T_2 (V_{gs1} - V_{gs})}{273.15 P_2} + \frac{V_{gs}}{164} \quad (3)$$

式中,  $Z_1$  为温度  $T_1$ 、压力  $P_1$  下甲烷气的压缩因子;  $\rho_w$ 、 $\rho_h$ 、 $\rho_c$  分别为水、水合物和甲烷气的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $Z_2$  为温度  $T_2$ 、压力  $P_2$  下的压缩因子。

式(3)中只有  $V_{gs}$  一个未知数,从而可以计算出填砂管中转化为水合物的  $\text{CH}_4$  气量,于是,生成的水合物饱和度为:

$$S_k = \frac{V_{gs}}{164V} \quad (4)$$

根据水合物生成后填砂管中剩余的水量和气量可以得到含水、含气饱和度。

## 2.1 相同注水量条件下不同初始压力对水合物生成的影响

本组实验共进行 3 次,在相同注水量条件下,通过注入不同的气量来控制初始压力。3 次实验中填砂管内的水量均控制为 986ml,注入的  $\text{CH}_4$  气量及水合物的生成情况见表 1。

表 1 相同注水量条件下水合物的生成情况

Tab. 1 The formation of NGH at the same amount of water injection

| 实验序号 | 注气量(标况)/ $\text{cm}^3$ | 初始压力/MPa | 水合物饱和度 | 含气饱和度  | 含水饱和度  |
|------|------------------------|----------|--------|--------|--------|
| 1    | 20071                  | 5.3      | 0.0348 | 0.2567 | 0.7085 |
| 2    | 25107                  | 6.6      | 0.0573 | 0.2516 | 0.6912 |
| 3    | 29707                  | 7.5      | 0.0819 | 0.2401 | 0.678  |

可以看出,在本组实验条件下,初始压力越高,生成的水合物饱和度越大。这是因为实验时保持填砂管的孔隙度、渗透率不变,而且保证填砂管中的初始水量等其它参数基本相同,初始压力的改变是通过提高注入甲烷气体的量改变的。初始压力越大,则填砂管中的气水比例越高,水和气接触充分,有利于甲烷气溶解到水中,而甲烷气只有溶于水才能进一步生成水合物。因此,初始压力越大,生成的水合物量越多,这一实验结果与吴保祥等<sup>[10]</sup>的研究相吻合。

水合物生成过程中系统的压力、温度的变化见图 2。开始降温后系统压力都有一个缓慢降低的过程,这是由于降温后填砂管中的  $\text{CH}_4$  气体收缩,同时有少量的  $\text{CH}_4$  气在高压下溶于水中而造成的。之后,3 次实验的压力均有一个急剧降低的过程,说明溶于水中的甲烷分子和水分子自发笼合,开始形成水合物晶核。但 3 次实验压力急剧降低的时间和过程不同,初始压力越高,压力急剧降低的时间越早,说明开始形成水合物晶核的时间早,这是由于初始压力越高,系统的初始压力与该温度下水合物的相平衡压力之差就越大,即水合物的生成动力大,因此开始形成水合物晶核的时间就越早,这与裘俊红

等<sup>[14]</sup>的研究结果一致。压力曲线从开始剧烈降低到最终稳定为水合物晶核的生长过程,可以看出,初始压力越高,尽管水合物晶核开始形成的时间较早,但整个系统最后稳定生成水合物的速度反而减慢。这是由于当初始压力较高时,溶解于水中的甲烷气量增多,形成的水合物晶核数量较多,晶核开始生长为水合物时,首先在气水界面处生成,这不仅是因为该界面降低了水合物成核的 Gibbs 自由能,而且在该界面上存在着高浓度的气体分子<sup>[15]</sup>。因此当初始压力较高时,气水界面处先期生成的水合物使甲烷和水的接触面积减小,形成“铠甲效应”<sup>[16]</sup>,阻碍了水合物的后期生成;另一方面水合物生成时放热使周围温度升高,也会影响后面水合物的生成,所以水合物的生成速度减缓。而当初始压力较低时水合物生成量少,上述影响很小,能快速达到稳定生成状态。最终,3 次实验的压力都稳定在 3.3MPa 左右,温度稳定在 1.8℃ 左右。另外三次实验的压力达到稳定时,对应时间处的温度均有一个较小幅度的峰值,这是由于水合物的生成为放热反应,这进一步说明当压力达到稳定后,水合物完全生成。

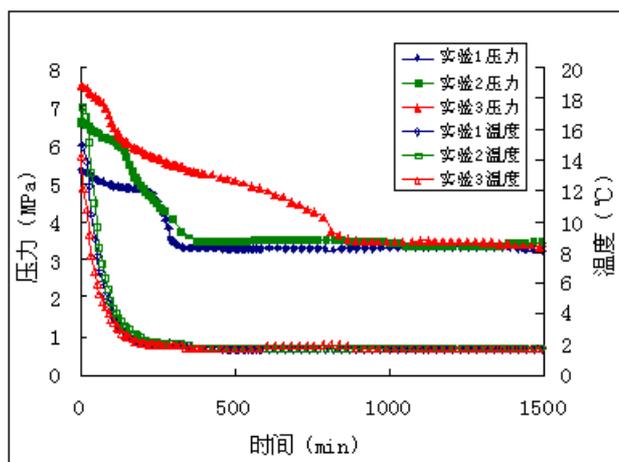


图 2 相同注水量条件下不同初始压力时 NGH 生成过程中压力、温度变化  
Fig. 2 The pressure and temperature vs. time under different initial pressure with the same amount of water injection

## 2.2 相同注气量条件下不同初始压力对水合物生成的影响

本组实验进行了 3 次,在相同注气量条件下,通过不同的注水量来控制初始压力。3 次实验注入填砂管内的甲烷气体在标准状况下的体积均为 20000ml,注水量及水合物的生成情况见表 2。

表 2 相同注气量条件下水合物的生成情况

Tab. 2 The formation of NGH at the same amount of gas injection

| 实验序号 | 注水量/ $\text{cm}^3$ | 初始压力/MPa | 水合物饱和度 | 含气饱和度  | 含水饱和度  |
|------|--------------------|----------|--------|--------|--------|
| 1    | 985                | 5.3      | 0.0348 | 0.2567 | 0.7085 |
| 2    | 1117               | 8.0      | 0.0562 | 0.1547 | 0.7891 |
| 3    | 1220               | 11.1     | 0.0921 | 0.1101 | 0.7908 |

可以看出,初始压力越高,生成的水合物饱和度越大,这与前面相同注水量条件下的结果一致。

水合物生成过程中系统的压力、温度的变化见图 3。当初始压力较低时,水合物开始成核后能够快速生成并达到稳定状态;而当初始压力较高时,尽管水合物开始成核的时间早,但系统最终稳定生成水合物的时间较长。原因与上述相同注水量条件时一致。

## 2.3 相同气水比条件下不同初始压力对水合物生成的影响

本组实验共进行 3 次,保证填砂管中  $\text{CH}_4$  气与水的比例相同,通过改变  $\text{CH}_4$  气与水的注入总量来控制初始压力。3 次实验中  $\text{CH}_4$  气与水的比例均为 120:1,填砂管中注入的  $\text{CH}_4$  气量、注水量及水合物的生成情况见表 3。

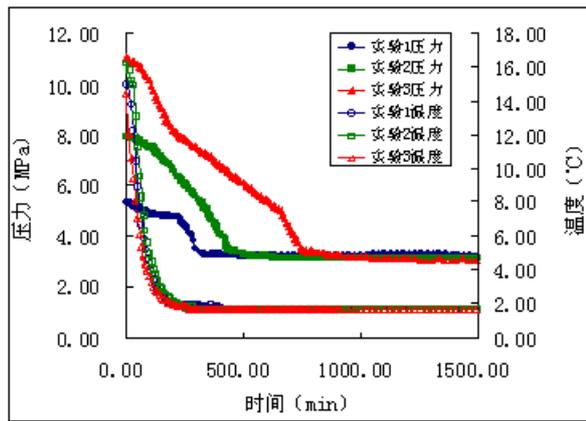


图 3 相同注气量条件下不同初始压力时 NGH 生成过程中压力、温度变化

Fig. 3 The pressure and temperature vs. time under different initial pressure with the same amount of gas injection

表 3 相同气水比条件下水合物的生成情况

Tab. 3 The formation of NGH at the same gas/water ratio injection

| 实验序号 | 注水量 / cm <sup>3</sup> | 注气量(标况) / cm <sup>3</sup> | 初始压力 /MPa | 水合物饱和度 | 含气饱和度 | 含水饱和度 |
|------|-----------------------|---------------------------|-----------|--------|-------|-------|
| 1    | 118                   | 14133                     | 6.91      | 0.128  | 0.502 | 0.370 |
| 2    | 130                   | 15680                     | 7.85      | 0.159  | 0.473 | 0.368 |
| 3    | 148                   | 17675                     | 9.35      | 0.206  | 0.419 | 0.375 |

可以看出,初始压力对水合物生成量的影响仍然与前面 2 组实验结论相一致,即初始压力越大,水合物的生成量越多。

水合物生成过程中系统的压力、温度的变化见图 4。与前面的实验结果相同,初始压力较低时,水合物开始生成的时间晚,但水合物生成达到稳定状态的速度快;而当初始压力高时,尽管水合物开始生成的时间早,但由于较高压力下先期生成的水合物造成的铠甲效应,使得整个系统最终水合物生成达到稳定状态的速度慢。

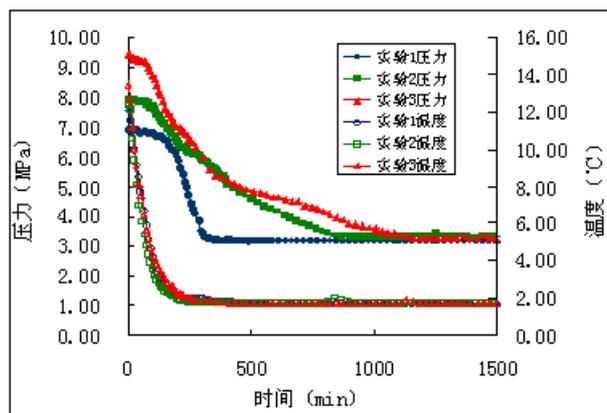


图 4 相同气水比条件下不同初始压力时 NGH 生成过程中压力、温度变化

Fig. 4 The pressure and temperature vs. time under different initial pressure with same gas/water ratio

### 3 结论

- (1) 初始压力越高,能够溶解于水中的甲烷气量越多,水合物的生成量越大。
- (2) 初始压力越高,水合物的生成动力越大,开始形成水合物晶核的速度越快,但由于先期生成的

水合物在气水界面处造成的铠甲效应,影响到后面水合物的生成,使得较高初始压力下系统中稳定生成水合物的时间反而较长。

(3) 在本实验系统条件下所设计的各种不同的初始压力控制方式对水合物生成效果的影响基本一致。

#### 参考文献:

- [1] Sloan E D. Clathrate Hydrate of Natural Gases[M]. New York: Marcel Dekker, Inc. 1998.
- [2] 雷怀彦,王先彬,房玄等. 天然气水合物研究现状与未来挑战[J]. 沉积学报,1999,17(3):493-498 (LEI Huaiyan, WANG Xianbin, FANG Xuan, et al. Current Situation of Gas Hydrates Research and Challenges for Future[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999,17(3):493-498(in Chinese))
- [3] Klauda J B, Sandier S I. Global distribution of methane hydrate in ocean sediment[J]. Energy & Fuels, 2005, 19: 459.
- [4] 姜辉,于兴河,徐文世. 天然气水合物研究进展[J]. 海洋地质动态,2005,21(12):20-25 (JIANG Hui, YU Xinghe, XU Wenshi. Research State of natural gas hydrate[J]. Marine Geology Letters,2005,21(12):20-25(in Chinese))
- [5] 陈多福,徐文新,吴时国等. 美国天然气水合物研究计划介绍[J]. 地球科学进展,2003,18(2):321-325 (CHEN Duofu, XU Wenxin, WU Shiguo, et al. Proceeding of Gas Hydrate Research and Development in US[J]. Advance in Earth Sciences,2003,18(2):321-325 (in Chinese))
- [6] 郑新,孙志高,樊栓狮等. 天然气水合物储气实验研究[J]. 天然气工业,2003,23(1):95-97 (ZHENG Xin, SUN Zhigao, FAN Shuanshi, et al. Experimental Investigation of Storage Capacity of Natural Gas Hydrate[J]. Natural Gas Industry, 2003,23(1):95-97 (in Chinese))
- [7] 章春笋,樊栓狮,郭彦坤等. 不同类型表面活性剂对天然气水合物形成过程的影响[J]. 天然气工业,2003,23(1):91-95 (ZHANG Chunsun, FAN Shuanshi, GUO Yankun, et al. Effects of various surfactants on natural gas hydrate formation[J]. Natural Gas Industry, 2003,23(1):91-95 (in Chinese))
- [8] Bower P G. Deep ocean field tests of methane hydrate formation from a remotely operated vehicle[J]. Geology, 1997,25:407-410.
- [9] Chuvilin E M, Yakushev V S, Perlova E V. Experimental study of gas hydrate formation in porous media[J]. VNIIGAN,1999,9:431-440.
- [10] 吴保祥,段毅,雷怀彦等. 水+沉积物体系中甲烷水合物的填充率[J]. 天然气工业,2004,24(8):27-29 (WU Baoxiang, DUAN Yi, LEI Huaiyan, et al. Filling rates of methane hydrate in water sediment system[J]. Natural Gas Industry,2004,24(8):27-29 (in Chinese))
- [11] 李明川,樊栓狮,赵金洲. 多孔介质中天然气水合物形成实验研究[J]. 天然气工业,2006,26(5):27-28 (LI Mingchuan, FAN Shuanshi, ZHAO Jinzhou. Experimental study on formation of gas hydrate in porous medium [J]. Natural Gas Industry,2006,26(5):27-28 (in Chinese))
- [12] 陈敏,曹志敏,业渝光. 海洋天然气水合物合成的模拟实验研究[J]. 海洋学报,2006,28(6):39-43 (CHEN Min, CAO Zhimin, YE Yuguang. Experimental technology on elemental geochemical study during the formation of marine gas hydrate[J]. Acta Oceanologica Sinica,2006,28(6):39-43 (in Chinese))
- [13] 陈强,刘昌岭,业渝光等. 多孔介质中气体水合物的成核研究[J]. 石油学报(石油加工),2008,24(3):345-349 (CHEN Qiang, LIU Changling, YE Yuguang, et al. Preliminary research about the nucleation of gas hydrate in porous media[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section),2008,24(3):345-349 (in Chinese))
- [14] 裘俊红,郭天民. 甲烷水合物在纯水中的生成动力学[J]. 化工学报,1998,49(3):383-386 (QIU Junhong, GUO Tianmin. Kinetics of Methane Hydrate Formation in Pure Water[J]. Chemical Industry and Engineering,1998,49(3):383-386 (in Chinese))
- [15] 阎立军,刘翠,陈光进等. 活性炭中甲烷水合物的生成动力学[J]. 石油学报(石油加工),2002,18(3):1-7 (YAN Lijun, LIU Jiang, CHEN Guangjin et al. Kinetics of Methane Hydrate Formation in Active Carbon[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2002,18(3):1-7 (in Chinese))
- [16] Laura A Stern, Stephen H Kirby, et al. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, Including Possible Superheating of Water Ice[J]. Science,1996,273:1843-1848.

## On the Influence of Initial Pressure on Natural Gas Hydrate Formation in a Porous Medium

LI Shu-xia<sup>1</sup>, CHEN Yue-ming<sup>1</sup>, WANG Rui-he<sup>1</sup>, LI Qing-ping<sup>2</sup>

(1. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266555, China;

2. Technology Research Dept. CNOOC Research Center, Beijing 100027, China)

**Abstract:** The influence of different initial pressure on the amount and duration time of natural gas hydrate(NGH) formation in a porous medium was studied by using a home-made one-dimensional NGH formation and exploitation simulation experimental system. Three means were adopted to control the initial pressure: same gas/water ratio injection, same gas amount with different water amount injection, and the same water amount with different gas amount injection. The isometric formation took place under following conditions: grain size was  $300\sim 500\mu\text{m}$ , mass concentration of salt water was 2%, system temperature was  $2^{\circ}\text{C}$ , and initial pressure was  $5\sim 9\text{MPa}$ . Results show that NGH forms earlier and more amount of NGH is obtained under higher initial pressure, but it needs more time for completion of formation process. Same results were obtained by above-mentioned three means used to control the initial pressure. Further indoor experiments of NGH formation can be conducted under scientific guidelines based on this experiment.

**Keywords:** natural gas hydrate; formation; initial pressure; influence