

# 多孔介质中天然气水合物注热开采影响因素实验研究

李淑霞, 王 炜, 陈月明, 夏晞冉

(中国石油大学(华东)石油工程学院, 青岛 266555)

**摘要:** 利用自制的一维天然气水合物开采模拟实验系统, 模拟海洋地质条件, 在填砂模型中生成天然气水合物, 再注入热盐水进行注热开采的物理模拟实验, 分析注热参数对水合物分解动态及注热开采能量效率的影响。分别设定注热水温度为 60、80、100 °C, 注热水速度为 12、15、18 mL/min, 最长注热水时间 220 min。结果表明: 在相同的注热水速度下, 注热水温度越高, 水合物分解产气速率越大, 能量效率越低; 在相同的注热水温度下, 注热水速度越高, 水合物分解产气速率越大, 能量效率也越低; 随着注热水时间的延长, 水合物注热分解的能量效率逐渐降低。因此, 建议采用“热水段塞+常温水驱替”, 或者注热与降压相结合的开采方式, 提高水合物藏开采的经济效益。

**关键词:** 天然气水合物(NGH); 水合物生成; 水合物注热分解; 注热水温度; 注热水速度

中图分类号: TE37

文献标识码: A

天然气水合物是近年来在海洋和冻土带发现的新型洁净优质能源, 在全球分布广, 资源量大, 将成为 21 世纪人类最重要的能源<sup>[1]</sup>。

目前提出的天然气水合物藏的开采模式有: 热力法、降压法、注入化学剂法<sup>[2]</sup>、CO<sub>2</sub> 置换法<sup>[3-5]</sup>、开矿法<sup>[6]</sup>、斜井法等, 但这些迄今还都属于概念模式。实际水合物藏的开采, 只有前苏联的麦索雅哈气田用降压和加化学剂的方法生产了近 20 年<sup>[7,8]</sup>, 另外加拿大西北部的马更些三角洲 Mallik 水合物藏于 2002 年 3 月成功进行了降压法和热力法的生产实验<sup>[9-11]</sup>。在实际应用的降压法、热力法和注入化学剂 3 种方法中, 降压法成本较低, 但受水合物藏初始温度、渗透率等的限制; 热力法适用范围广, 但热损失大; 注入化学剂法成

本较高。可以认为降压法、热力法以及降压与热力相结合的方法将有可能成为今后大规模开采天然气水合物的有效方法。

当前对天然气水合物的性质及开采模拟研究大都通过室内实验进行的。Yousif 和 Sloan 等<sup>[12,13]</sup> 用 Berea 固结岩心进行了 NGH 的生成及降压开采实验; Kamath 等<sup>[14]</sup> 进行了注热盐水分解天然气水合物的实验; Kono 等<sup>[15]</sup> 进行了沉积物中的天然气水合物的生成和降压开采实验; Baldwin 等<sup>[16]</sup> 用核磁共振成像技术监测了纯水合物、多孔介质中水合物的生成和分解特征; Wonmo 等<sup>[17,18]</sup> 对 Berea 岩心的 NGH 相平衡及降压、注甲醇和注热水的方法进行了实验研究。国内唐良广等<sup>[19]</sup>、郝永卯等<sup>[20]</sup>、万丽华等<sup>[21]</sup> 进行了天然气水合物的注热开采实验, 张卫东等<sup>[22]</sup> 对水合物注热开采的能量效率进行了分析, 认为注热开采水合物时大部分能量被非水合物升温所消耗。值得指出的是: 上述热力分解实验只给出了注热分解的动态并对能量效率进行了初步研究, 没有系

收稿日期: 2010-12-22

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(09CX05001A)

作者简介: 李淑霞(1970—), 女, 博士, 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@upc.edu.cn

系统地研究注热参数对水合物分解能量效率的影响。因此本文主要研究注热盐分解水合物时,注热参数如注入热盐水的温度、速度、时间等对水合物分解动态及能量效率的影响,从而指导进一步的注热分解实验及数值模拟研究。

## 1 实验与方法

根据天然气水合物的性质及存在条件,自行研制了天然气水合物开采模拟实验设备,主要包括稳压供气系统、供液系统、温度控制系统、一维填砂模型、气液分离系统和数据采集系统等,其中一维填砂模型为实验系统的核心部分,由 $\Phi 80\text{ mm} \times 800\text{ mm}$ 的耐高压不锈钢实验管构成,沿实验管的一维流动方向均匀布置11组压力、温度测量节点,记录水合物生成和分解过程中相关参数的变化<sup>[23]</sup>。实验系统的主要流程见图1。

实验用砂为天然海砂,粒径 $200 \sim 450\ \mu\text{m}$ 。实验管填砂后测得孔隙度 $34.2\%$ ,水测渗透率 $1.42\ \mu\text{m}^2$ 。实验用水为配制盐水,质量百分比浓度 $2.0\%$ ,NaCl纯度 $\geq 99.5\%$ 。实验用 $\text{CH}_4$ 气纯度 $99.9\%$ 。

实验步骤如下:

(1)天然气水合物等容生成。首先向填砂管内注入预定的水量和甲烷气量,使填砂管压力达到 $8 \sim 10\ \text{MPa}$ ,然后使填砂管密封,降低温度至 $2\ ^\circ\text{C}$ 进行等容降温生成水合物。在此过程中记录

填砂管各测点压力、温度的变化,当系统压力不再随时间降低时,即认为NGH等容生成已经完成。

(2)注热盐分解水合物:NGH生成后,设定回压阀压力与系统内压力一致,按预先设计好的热盐水温度、注入速度、时间等向填砂管中注入热盐水使水合物分解,记录产气量、压力、温度随时间的变化规律。注热盐水结束后,降低系统压力使剩余气体产出。

实验目的是研究不同注热水参数对水合物分解的影响,因此应尽量保证前期水合物生成情况基本一致。各次实验生成的水合物饱和度在 $0.11$ 左右,压力为 $3.3 \sim 3.6\ \text{MPa}$ ,温度为 $2.1 \sim 2.4\ ^\circ\text{C}$ ,注热参数有注入热盐水温度、速度和注入时间(注热量)。

## 2 结果分析

### 2.1 注热水温度对水合物分解的影响

以注热水速度 $18\ \text{mL/min}$ 、注热水时间 $220\ \text{min}$ ,注热水温度分别为 $60、80、100\ ^\circ\text{C}$ 的一组实验为例,分析注热水温度对水合物分解效果的影响。

#### 2.1.1 对产气速率的影响

不同注热水温度下水合物分解的产气速率曲线见图2。

由图2看出,注热水温度不同,产气速率曲线有相同的变化规律,都可以划分为自由气产出(第

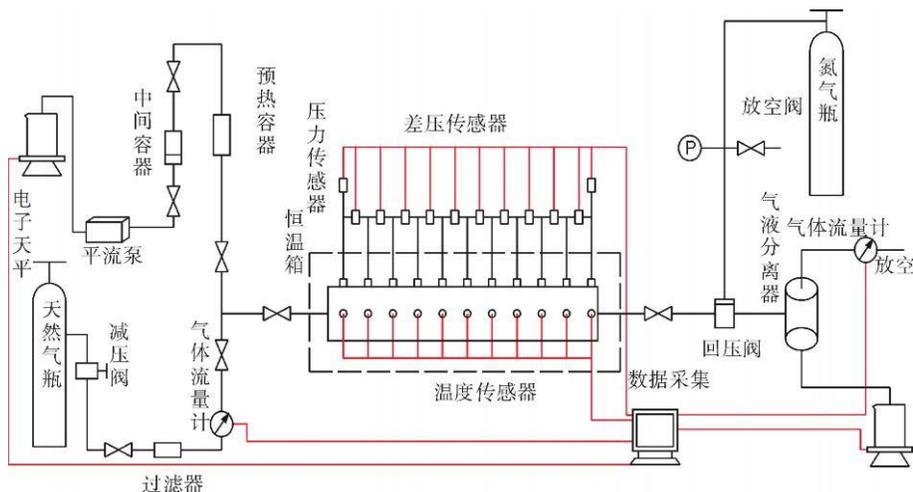


图1 天然气水合物开采模拟实验系统流程

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

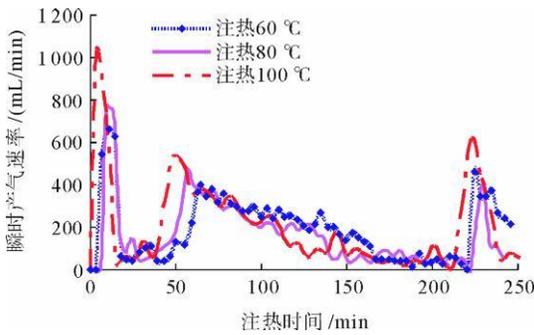


图 2 不同注入热盐水温度下系统的产气量曲线  
Fig. 2 Gas production rate at different temperature of injected hot brine

1 个产气高峰)、水合物升温分解(中间产气速率相对稳定)和最后水合物降压产出(最后 1 个产气高峰)3 个过程。但注入热水温度越高,自由气产出阶段产气速率越高,这是由于填砂管中自由气受热膨胀的原因;在水合物分解阶段(即第 2 段),注热水温度越高,水合物分解产气速率的峰值越大,且产气高峰出现的越早;由于各次实验中水合物饱和度基本相同,该阶段的总产气量也基本相同。在降压产气阶段,注热温度对产气速率的影响依旧明显,注热温度越高,产气速率也越高,其原因是注热结束后填砂管中温度仍然较高的缘故。

2.1.2 对温度场的影响

1<sup>#</sup>-11<sup>#</sup> 温度探针从填砂管的入口到出口依次布置在管内,以中间 6<sup>#</sup> 测点为例,不同注热水温度下 6<sup>#</sup> 测点的温度随时间的变化见图 3。

注入热盐水之后,系统各测点温度依次开始

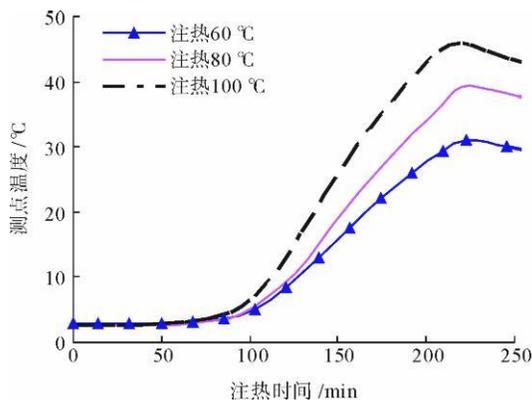


图 3 不同注热水温度下 6<sup>#</sup> 测点温度随时间的变化  
Fig. 3 The plot of temperature vs. time at 6<sup>#</sup> at different temperature of injected hot brine

升高,但由于存在热损失,填砂管从入口到出口各测点温度最大值依次减小。注热过程中,热水前缘传到测点之前,测点温度保持不变,热水一旦波及到某个位置,该处温度升高,当温度高于该压力下的相平衡温度时,水合物开始分解。注热过程的热移动边界将整个实验管沿水平方向分为分解区和水合物区。由图 3 看出:注热温度越高,同一测点处温度开始升高的时间越早,且温度升高幅度也越大。

2.1.3 对能量效率的影响

水合物分解是一个从周围环境吸热的物理过程,而水合物分解所得的甲烷气体具有热量,定义能量效率为生成的 CH<sub>4</sub> 气体的热量与输入热量的比值,即:

$$\lambda = Q_{ou} / Q_{in} = V_g \Delta h_g / C_w V_w \rho_w (\theta_w - \theta_0)$$

式中:  $V_g$  为水合物分解产出甲烷的体积,  $cm^3$ ;

$\Delta h_g$  为甲烷的燃烧热,  $J/cm^3$ ;

$C_w$  为水的比热,  $J/(g \cdot ^\circ C)$ ;

$V_w$  为注入水的体积,  $cm^3$ ;

$\rho_w$  为水的密度,  $g/cm^3$ ;

$\theta_w, \theta_0$  为分别为注入热水的温度和室温,  $^\circ C$ ;

$Q_{ou}, Q_{in}$  为分别为产出 CH<sub>4</sub> 气体的热量和注入热水的热量,  $J$ 。

计算过程中不考虑注热管线进入填砂管之前的热损失,不同注热水温度下的能量效率见图 4。可以看出:相同注热速率下,注入热水温度越高,能量效率越低。这是由于实验中注入的热量除了加热水合物使其分解以外,还存在相当大的热量损失,即用于加热实验管内的石英砂、水、CH<sub>4</sub> 气

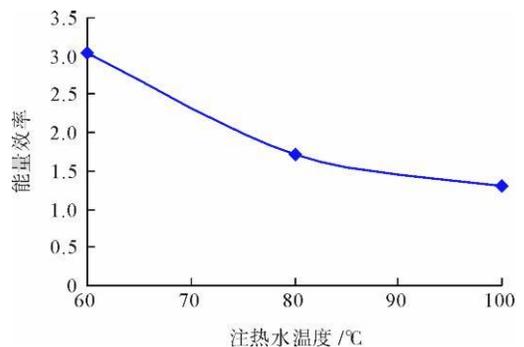


图 4 不同注热水温度下的能量效率  
Fig. 4 The relation between energy efficiency and injection temperature of hot brine

体, 以及通过实验管壁散失等。在能够使水合物完全分解的前提下, 注热温度越高, 能量散失越大。因此, 为提高注热开采的效益, 需要采取更有效的注热工艺, 减少沿程热损失。

## 2.2 注热水速度对水合物分解的影响

以注热水温度  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、注热水时间  $220\text{ min}$ , 注热水速度分别为  $18$ 、 $15$ 、 $12\text{ mL/min}$  的一组实验为例, 分析注热水速度对水合物分解效果的影响。

### 2.2.1 对产气速率的影响

不同注热水速度下水合物分解的产气速率曲线见图 5。

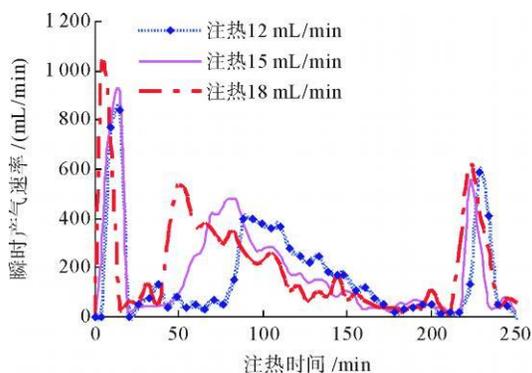


图 5 不同注热盐水速度下系统的产气量曲线

Fig. 5 Gas production curve at different injection rate of hot brine

由图 5 看出, 注热后产气速率变化的 3 个阶段与前面相同。注热水速度越大, 水合物加热分解的产气速率峰值越高, 且达到产气高峰的时间越早。这说明增大注热水速度, 有利于加快 NGH 分解以及气体在管内的运移。

### 2.2.2 对温度场的影响

以中间  $6^{\#}$  测点为例, 不同注热水速度下  $6^{\#}$  测点的温度随时间的变化见图 6。

各测点温度随时间的变化与前面注入不同温度热水后的总体变化规律一致。注热水速度越大, 同一测点处温度开始升高的时间越早, 且温度升高幅度也越大。

### 2.2.3 对能量效率的影响

不同注热水速度下的能量效率见图 7。可以看出: 在相同的注热水温度下, 随注热水速度增大,

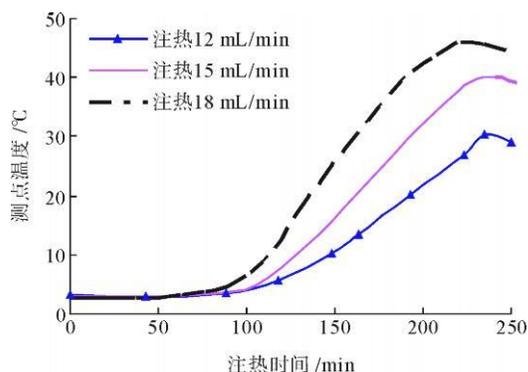


图 6 不同注热水速度下  $6^{\#}$  测点温度随时间的变化

Fig. 6 The plot of temperature vs. time at  $6^{\#}$  at different injection rate of hot brine

能量效率减小。这是由于注热速度增大, 可以加快水合物的分解, 同时有利于分解产生的  $\text{CH}_4$  气排出, 产气量增大, 即生成的  $\text{CH}_4$  气体的总热量增大。但由于注入速度的增加, 使得注入热量增加的更多, 因此能量效率减小。通过图 7 和图 4 的对比看出: 在实验研究范围内的相同的初始水合物藏条件下, 注热水温度对能量效率的影响比注热水速度的影响要大的多。

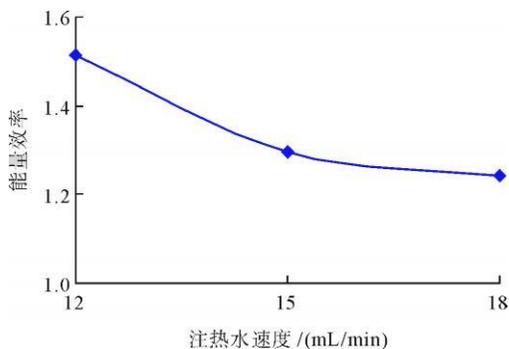


图 7 不同注热水速度下的能量效率

Fig. 7 The energy efficiency at different injection rate of hot brine

## 2.3 注热水时间对水合物分解的影响

在注热水温度和速度一定时, 不同的注热水时间实际上反应的是不同的注热量。以注热水温度  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、注热水速率  $18\text{ mL/min}$  的实验为例进行分析。分析注热水时间对能量效率的影响, 分别选取  $25$ 、 $50$ 、 $75$ 、 $100$ 、 $125$ 、 $150$ 、 $175$ 、 $200$ 、 $220\text{ min}$  时刻的产气量进行分析, 不同时刻的能量效率见图 8。

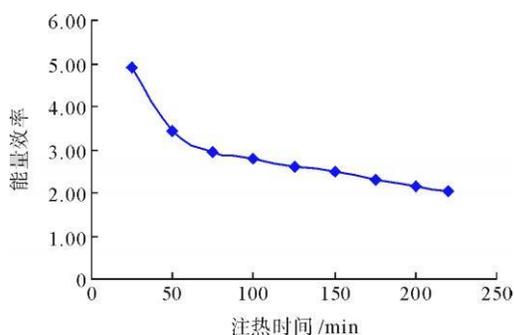


图 8 不同注热水时间的能量效率

Fig. 8 The plot of energy efficiency vs. time

由图 8 看出, 注热水过程中, 随着注热时间增大, 能量效率逐渐降低。这主要是由于水合物饱和度较小, 因而产气量较少, 而注热量相对较大。注热水到一定程度, 水合物分解产气速率开始变小, 此时继续采用注热方法分解水合物已没有经济价值。建议采用“注热水段塞+常温水驱替”或注热与降压相结合的生产方法, 从而提高水合物藏开采的经济效益。

### 3 结论

(1) 相同实验条件下, 注热水温度越高, 速度越大, 则水合物分解速度越快, 产气峰值越大, 但能量效率越低;

(2) 实验研究范围内, 注热水温度对水合物分解能量效率的影响远大于注热水速度的影响;

(3) 相同实验条件下, 随着注热水时间的增大, 能量效率逐渐降低;

(4) 当水合物分解产气速率较小时, 继续注热水对于实际水合物藏开采不经济, 建议采用“热水段塞+常温水驱替”、注热与降压联合开采, 从而提高水合物藏的开采效益。

#### 参考文献:

[1] Mehran P-D. Gas production from hydrate reservoirs and its modeling [J]. *Journal of Petroleum Technology*, 2004, 56(6): 65-71.

[2] 李淑霞, 陈月明, 杜庆军. 天然气水合物开采方法及数值模拟研究综述 [J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2006, 30(3): 146-150.

[3] Huseb J, Graue A, Kvamme B. Experimental investigation of methane release from hydrate formation in sandstone

through both hydrate dissociation and CO<sub>2</sub> sequestration [C] // *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates*. Vancouver, British Columbia, Canada, 2008.

- [4] 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]. *Chem. Eng. Jpn.*, 1996, 29(3): 478-483.
- [5] 周锡堂, 樊栓狮, 梁德青. CO<sub>2</sub> 置换开采天然气水合物研究进展 [J], *化工进展*. 2006, 25(5): 524-527.
- [6] 孙建业, 业渝光, 刘昌岭, 等. 天然气水合物新开采方法研究进展 [J], *海洋地质动态*. 2008, 24(11): 24-31.
- [7] 张卫东, 王瑞和, 任韶然, 等. 由麦索雅哈水合物气田的开发淡水合物的开采 [J]. *石油钻探技术*, 2007, 35(4): 94-96.
- [8] 郭平, 刘士鑫, 杜建芬. 天然气水合物气藏开发 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2006.
- [9] 龚建明. Mallik 天然气水合物国际研讨会综述 [J]. *海洋地质动态*, 2004, 20(2): 28-31.
- [10] 祝有海. 加拿大马更些冻土区天然气水合物试生产进展与展望 [J]. *地球科学进展*, 2006, 21(5): 513-520.
- [11] Mondis G J, Collett T S, Dalimore S R, et al. Numerical studies of gas production from several CH<sub>4</sub> hydrate zones at the Mallik site, Mackenzie delta, Canada [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004, 43: 219-238.
- [12] Yousef M H, Sloan E D. Depressurization of natural gas hydrate in berea sandstone cores [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1990, 8: 71-88.
- [13] Yousef M H, Sloan E D. Experimental investigation of hydrate formation and dissociation in consolidated porous media [J]. *SPE RE*, 1991, 6(4): 452-458.
- [14] Kamath V A, Mutalik P N, Sira J H, et al. Experimental study of brine injection and depressurization methods for dissociation of gas hydrates [J]. *SPE Formation Evaluation*, 1991, 6(4): 477-484.
- [15] Kono H O, Narasimhan S, Song F, et al. Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing [J]. *Powder Technol.*, 2002, 122(2): 239-246.
- [16] Baldwin B A, Moradi-Araghi A, Stevens J C. Monitoring hydrate formation and dissociation in sandstone and bulk with magnetic resonance imaging [J]. *Magnetic Resonance Imaging*, 2003, 21(9): 1061-1069.
- [17] Wonmo S, Hoseob L, Sunjoon K. Experimental investigation of production behaviors of methane hydrate saturated in porous rock [J]. *Energy Sources*, 2003, 25(8): 845-856.
- [18] Wonmo S, Hoseob L, Hojoon Y. An experimental study for hydrate dissociation phenomena and gas flowing analysis by electric heating method in porous rocks [J]. *Korean Chem. Eng. Res.*, 2004, 42(1): 115-120.

- [19] 唐良广, 肖睿, 李刚, 等. 热力法开采天然气水合物的模拟实验研究[J]. 过程工程学报, 2006, 6(4): 548-553.
- [20] 郝永卯, 陈月明, 李淑霞. 天然气水合物注热开采实验研究[J]. 中国石油大学学报, 2007, 31(4): 60-63.
- [21] 万丽华, 李小森, 李刚, 等. 热盐水分解甲烷水合物实验研究[J]. 现代化工, 2008, 28(7): 47-50.
- [22] 张卫东, 刘永军, 任韶然, 等. 天然气水合物注热开采能量分析[J]. 天然气工业, 2008, 28(5): 77-79.
- [23] 李淑霞, 陈月明, 王瑞和, 等. 初始压力对多孔介质中气体水合物生成的影响[J]. 实验力学, 2009, 24(4): 313-319.

## EXPERIMENTAL STUDY ON INFLUENCE FACTORS OF HOT-BRINE STIMULATION FOR DISSOCIATION OF NGH IN POROUS MEDIUM

LI Shuxia, WANG Wei, CHEN Yueming, XIA Xiran

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

**Abstract:** A new one-dimensional experimental system for modeling natural gas hydrate (NGH) development has been designed to study the formation and dissociation process of NGH. In order to simulate the marine geological environment, NGH was made in a sand-packed tube, and then hot-brine was injected into the tube to study the thermal dissociation characteristics, and the injection parameters which will influence the thermal dissociation behavior and energy efficiency of NGH. The temperatures of the injected hot-brine were 60 °C, 80 °C and 100 °C, and the injection rates 12 mL/min, 15 mL/min and 18 mL/min respectively, and the time span for injection was 220 min to the maximum. The experimental results show that if the injection rate is fixed, the higher the temperature is, the larger releasing rate of gas from hydrate dissociation is and the lower energy efficiency becomes. Moreover; if the temperature of injected hot-brine is fixed, the higher the injection rate is, the larger releasing rate of gas from hydrate dissociation is and the lower energy efficiency becomes. As the injection time becomes longer, the energy efficiency of thermal stimulation decreases gradually. In this regard, the option of "hot brine slug + water flooding at normal temperature", or the combination of the thermal method and depressurization were proposed in this paper to improve the economic efficiency to develop NGH reservoirs.

**Key words:** natural gas hydrate (NGH); NGH formation; thermal dissociation of NGH; hot-brine temperature; injection rate