

文章编号: 1000 0747(2006) 02-0217-04

# 天然气水合物降压开采实验研究

郝永卯<sup>1</sup>, 薄启炜<sup>2</sup>, 陈月明<sup>1</sup>, 李淑霞<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(华东); 2 中国石化油田勘探开发事业部)

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50404003); 国家 863 基金项目(2004AA 616140)

**摘要:** 为了研究天然气水合物(NGH)降压开采基本规律,应用研制的 NGH 合成与开采实验系统,研究 NGH 降压开采的相平衡和基本生产规律。用图形法测定了 4 个 NGH 相平衡点,与已有文献数据吻合很好,说明了该实验装置和方法的可靠性。对于高孔高渗的多孔介质,相平衡数据与反应釜水溶液中相平衡数据一致,在进行 NGH 开采相平衡研究时,可以借用现有反应釜水溶液中 NGH 的数据和模型。在实验模型条件下,降压开采是比较好的 NGH 开采方法,产气速率较高且主要受压降速率控制。储集层压力控制和 NGH 自保护效应是实际 NGH 矿藏降压开采需要解决的关键问题。具有下伏游离气或同层伴生气的 NGH 矿藏,为克服以上两点不利提供了可能。另外,还可以考虑注热水、注化学剂等其他辅助强化开采措施。图 5 表 2 参 15

**关键词:** 天然气水合物; 相平衡; 降压开采

中图分类号: TE242.6 文献标识码: A

## Laboratory investigation of pressure development of natural gas hydrates

HAO Yongmao<sup>1</sup>, BO Qiwei<sup>2</sup>, CHEN Yue ming<sup>1</sup>, LI Shuxia<sup>1</sup>

(1. China University of Petroleum, Shandong 257061, China; 2 The Exploration &amp; Production Department Sinopec Beijing 100029 China)

**Abstract** By using the formation and exploitation experimental apparatus of natural gas hydrates (NGH), the phase equilibrium and basic exploitation laws of NGH pressure development were investigated. Four NGH phase equilibrium points were determined by the graphics method. These data are very consistent with other researchers' showing that the experimental apparatus and method are reliable. For the porous media with high porosity and high permeability, the equilibrium curve of NGH is identical to that in water solution. Thus the equilibrium models and data of NGH in water solution can be used for the exploitation of NGH. Under the condition of this experiment, the pressure development of NGH is an effectual technique which has a high gas production rate controlled by depressurization speed and a low water production rate. For NGH reservoirs, pressure control and self protection are two key problems in the practical production. NGH reservoirs which have underlying free gas or associated gas make the two problems relatively resolvable. In addition, other enhanced oil recovery methods, such as chemical injection and hot water injection, are also considerable.

**Key words** natural gas hydrates; phase equilibrium; pressure development

天然气水合物(Natural Gas Hydrates, NGH)作为优质、洁净的能源,已成为当代地球科学和能源工业发展的一大热点<sup>[1-3]</sup>,被认为是人类 21 世纪最重要的替代能源。目前,还没有经济有效的 NGH 矿藏开采技术,众多基础理论和开采工艺有待深入研究<sup>[4-7]</sup>。本文利用研制的 NGH 合成与开采实验模拟系统,研究了 NGH 降压开采的基本规律。

### 1 实验装置与方法

参考国内外现有 NGH 实验系统,研制成功一套 NGH 合成与开采实验模拟系统,系统组成示意图见图 1。系统由以下 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。利用该系统可进行多孔介质中 NGH 的合成和降压、加热、注化学剂等多种分解实验。

实验用砂为普通石英砂,粒径为 300~450 $\mu$ m。实验管填砂时逐层夯实,孔隙度 32.8%,水测渗透率 1.110D。实验用水为配制盐水,质量百分比 2.0%,其中蒸馏水自制,NaCl 纯度不低于 99.5%。实验用气体为广东省佛山市科的气体化工有限公司所产 CH<sub>4</sub> 气,纯度 99.9%。

NGH 合成采用等容方式,即填砂管饱和盐水后注 CH<sub>4</sub> 气达到预定压力,然后密闭填砂管,设定恒温箱到预定温度并保持恒定,当系统压力不再随时间降低时,即认为 NGH 等容合成已经完成。实验设备检验与相平衡测定时,在 NGH 合成完成后控制密闭

填砂管内温度缓慢升高到室温,当系统温度、压力不再随时间变化时,即认为 NGH 等容分解已经完成。

降压开采时,保持恒温箱环境温度恒定不变,通过回压阀控制系统压力。

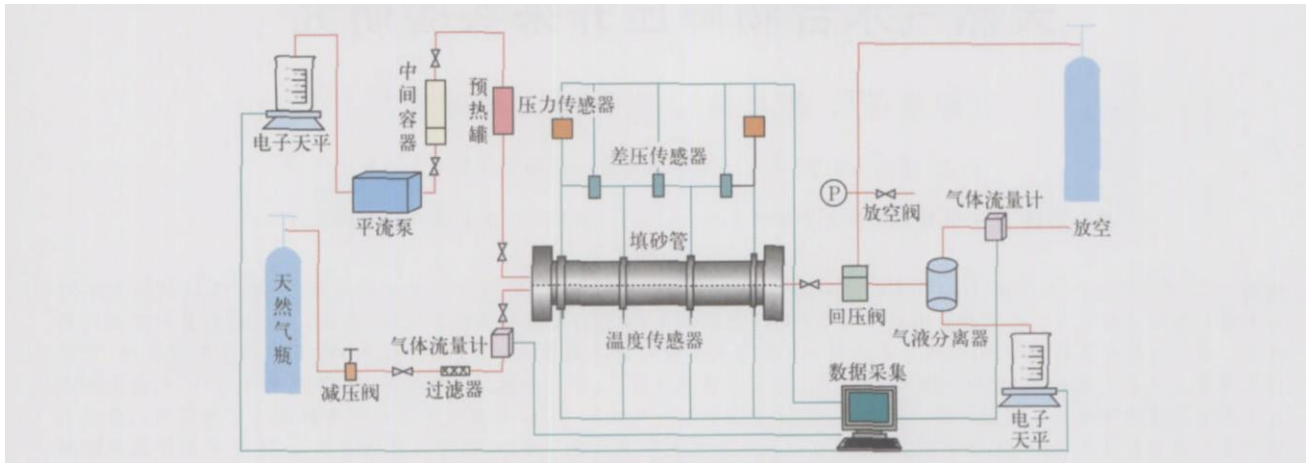


图 1 NGH 合成与开采实验模拟系统示意图

## 2 实验设备检验与相平衡测定

改变填砂管初始压力值,进行 4 个周期的 NGH 等容合成与分解实验(见表 1),  $p$ (压力)- $T$ (温度)图中水合物分解结束点(即合成与分解曲线的交叉点)即为 NGH 的相平衡点(见图 2),由此,根据实验数据可确定 4 个 NGH 相平衡点(见表 1)。

表 1 NGH 等容合成与分解实验数据表

实验编号	注气量 (mL)	初始温度 (K)	初始压力 (MPa)	平衡温度 (K)	平衡压力 (MPa)
1	3928.5	292.08	4.836	278.52	4.499
2	5080.9	295.62	7.082	283.1	6.553
3	5080.9	292.38	9.903	285.67	9.326
4	5080.9	291.66	14.688	289.7	14.352

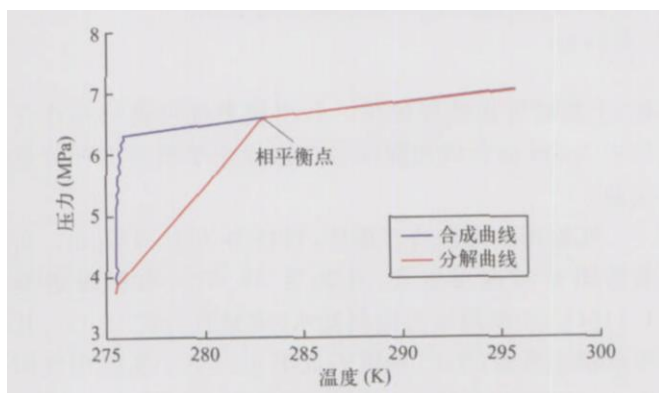


图 2 NGH 合成与分解实验  $p$ - $T$ 图(实验 2)

为对实验结果进行验证,选择 McLeod(反应釜水溶液实验)<sup>[1]</sup>、Adisasmito(反应釜水溶液实验)<sup>[1]</sup>、Wommo S(多孔介质实验)<sup>[8]</sup>、Heriot Watt(反应釜水溶液,模型计算)、樊栓狮(反应釜水溶液实验)<sup>[9]</sup>的 NGH 相平衡数据进行对比,由图 3 可以看出,本次实验数据

与以上文献数据吻合很好,说明该实验装置和方法是可信的。

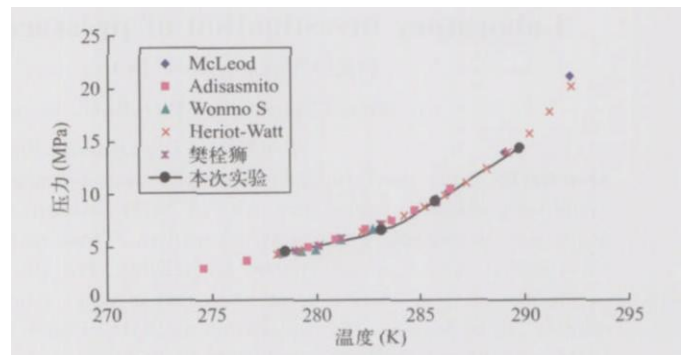


图 3 NGH 相平衡  $p$ - $T$ 图

值得注意的是,本次实验所得多孔介质中 NGH 相平衡数据与反应釜水溶液中 NGH 相平衡数据一致,Wommo S<sup>[8]</sup>等人的实验也得到了类似的结果。Smith<sup>[10]</sup>、Zhang<sup>[11]</sup>、Tumer<sup>[12]</sup>、吴保祥<sup>[13]</sup>等人的研究表明:多孔介质中水合物的相平衡曲线左移,且孔径越小偏移越大。这是因为在多孔介质中,由于受毛管压力的作用,气-水-水合物界面均存在强烈的界面张力,从而对相间的传热、传质过程产生影响,使水合物的生成更加困难,生成条件更加苛刻,要求的平衡温度更低、平衡压力更高,反映在相平衡曲线上即为  $p$ - $T$ 曲线左移。随着多孔介质孔隙半径的增大,毛管压力的作用越来越弱,水合物的相平衡曲线也与反应釜水溶液中的越来越接近。当毛管半径大于 60nm 时,甲烷水合物相平衡曲线绝对温度偏移小于 0.2%,与反应釜水溶液中的相平衡曲线非常接近。本次实验所用石英砂属于高孔高渗多孔介质,毛管压力对水合物相平衡的影响可以忽略,所以测得的相平衡  $p$ - $T$ 曲线与反应釜中水

溶液的一致。

油气藏多孔介质的毛管半径一般都远远大于 60mm, 所以利用本实验模型研究 NGH 的开采是可行的, 而且在进行有关相平衡的研究时, 可以借用现有反应釜水溶液中 NGH 的数据和模型。

### 3 NGH 降压开采

降压开采的系统压力通过调节回压阀压力来控

制, 先设定回压阀压力与系统内压力一致, 然后打出口阀门, 再逐步降低回压阀压力到预定压力后保持恒定。通过改变回压阀最终稳定压力, 共进行 3 个周期 NGH 等容合成与降压开采实验, 实验数据见表 2。

#### 3.1 产气规律分析

以实验 A 为例进行产气规律分析。由图 4 可见, 产气曲线包括以下 4 个阶段。

表 2 NGH 降压开采实验数据

实验编号	初始压力 (MPa)	初始温度 (°C)	开采前压力 (MPa)	开采前温度 (°C)	总水量 (mL)	总气量 (mL)	开采前含水饱和度 (%)	NGH 初始饱和度 (%)	回压阀稳定压力 (MPa)	最终产气量 (mL)	最终产水量 (mL)
A	8.00	13.5	3.663	1.16	84.54	10.744	29.62	20.93	0.1	9.758	34.7
B	8.15	15.0	3.535	1.04	85.79	10.809	29.61	21.83	0.93	8.696	47.09
C	8.45	19.7	3.584	2.08	71.62	12.562	19.25	25.44	1.94	8.280	48.8

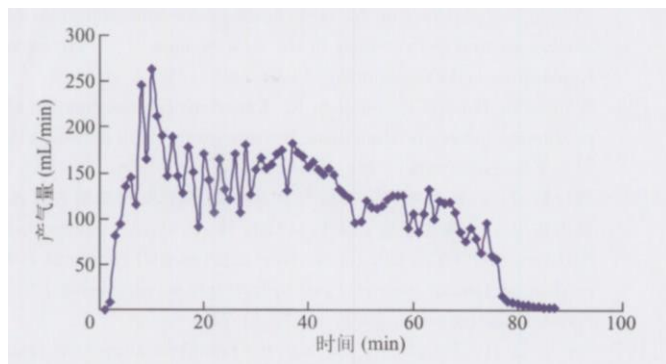


图 4 降压开采瞬时产气量曲线 (实验 A)

#### 3.1.1 产气速率迅速升高

初始降压阶段, 随着系统压力开始下降, 产气速率迅速升高。这主要是因为: 填砂管内含有自由气, 属于伴有自由气的 NGH 藏类型, 当系统压力开始降低时, 伴生自由气首先迅速膨胀产出; 降压开采之前系统压力、温度接近 NGH 的平衡曲线, 同时在降压过程中入口压力和出口压力基本保持一致, 即此时相当于零维系统, NGH 很快处于平衡曲线之下而开始分解。

#### 3.1.2 产气速率下降

产气速率达到峰值后, 很快开始下降。这是因为随着压力的进一步降低和自由气的大量产出, 自由气对产气速率的贡献越来越小, 而 NGH 分解对产气速率的贡献越来越大。

#### 3.1.3 产气速率相对稳定

产气速率相对稳定在一个比较高的水平。NGH 成微粒状分散于石英砂中, 分解比表面积很大, 使得分解速率也较大, 此时产气速率主要受 NGH 分解速率控制。

#### 3.1.4 产气速率逐渐减小为零

随着 NGH 分解的进行, 分解表面积越来越小, 分解速率也越来越小, 直至最后完全分解。

#### 3.2 产水规律分析

以实验 A 为例分析产水规律, 图 5 为其瞬时产水量曲线, 可以看出产水规律与产气规律相似: 因为填砂管中水的饱和度比较小, 自由水比较少, 且水的流量远远小于气, 所以降压时先出气; 出气到一定时间, 由于自由水以及 NGH 分解水在气体的推动下向出口汇集, 积累到一定程度即会突然产出, 出现一个产水峰值, 但自由水和 NGH 初始分解水较少, 产水速率又迅速回落; 随着自由水的基本产出, 产水速率主要受 NGH 分解速率的影响, 表现出与产气规律相似的特征, 即产水速率维持在较稳定的水平, 且缓慢降低, 直至最后不出水。

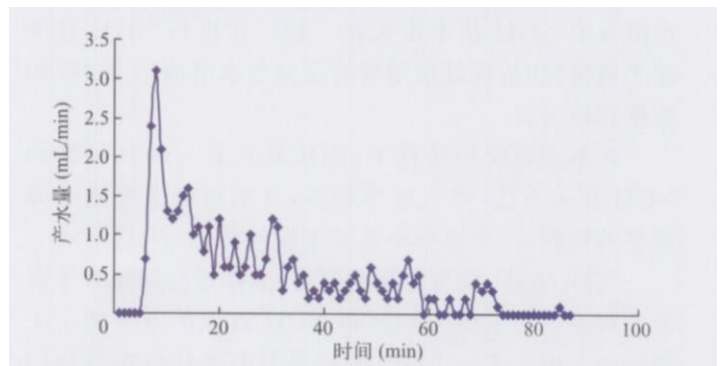


图 5 降压开采瞬时产水量曲线 (实验 A)

#### 3.3 降压开采评价

综合以上对降压开采压力、产气量、产水量的分析, 在本实验模型条件下, 降压开采是一种比较好的 NGH 开采方法: 产气速率主要受压降速率的控制, NGH 分解比表面积大, 分解速率快, 产气速率高; 产水速率小且维持在较稳定的水平, 对产气影响小。

实际 NGH 藏情况与本实验模型存在一定差异, 主要表现在: 本实验模型为零维模型, 而实际 NGH 藏是三维的, 压力在地层中的传播过程较长, 地层压力控制

比较困难,从而影响了 NGH 的降压分解速率。在 0°C 以上甲烷水合物的分解热为 54.19 kJ/mol 即 453.5 J/g<sup>[14]</sup>;而水的比热容为 4.2 kJ/(kg·K),砂岩的比热容为 0.766 kJ/(kg·K)左右<sup>[15]</sup>,即 1g 甲烷水合物分解吸收的热量可使 108g 水或者 592g 砂岩的温度下降 1°C,所以实际 NGH 藏中水合物分解将导致其周围砂岩温度大幅降低。如果上下盖层向储集层的热流量无法及时补充储集层的热损失,即会出现 NGH 的自保护效应,降压开采即会中断。

以上两点均不利于 NGH 降压开采,其中第二点更是需要解决的关键问题。目前发现的 NGH 藏,多数具有下伏游离气或同层伴生气,这为克服以上两个不利条件提供了可能。NGH 降压开采时,首先开采下伏游离气或同层伴生气,并通过调节其开采速率达到控制整个储集层压力的目的,从而控制 NGH 的分解速率,使产气速率既满足工业需求,又不会因产气速率过大而引起 NGH 的自保护效应。另外,为了避免出现 NGH 的自保护效应,除了控制储集层压力外,还可以考虑注热水、注化学剂等其他辅助强化开采措施。

特别值得注意的是,NGH 降压开采不需要昂贵的连续激发投入,结合以上分析,可以认为降压开采将成为今后大规模开采 NGH 的有效方法之一。

## 4 结论

高孔高渗多孔介质中,NGH 相平衡数据与反应釜水溶液中 NGH 相平衡数据一致。在进行 NGH 开采相平衡研究时,可以借用现有反应釜水溶液中 NGH 的数据和模型。

在本实验模型条件下,降压开采是一种比较好的 NGH 开采方法,产气速率较高,开采过程主要受压降速率的控制,产水速率小且基本保持稳定。

实际 NGH 藏与实验模型相比,在进行降压开采时需要解决储集层压力控制和 NGH 自保护效应两个关键问题。由于实际 NGH 矿藏多具有下伏游离气或同层伴生气,为克服以上两点不利提供了可能。另外,还可以考虑注热水、注化学剂等其他辅助强化开采措施。降压开采将成为今后大规模开采 NGH 的有效方法之一。

## 参考文献:

- [1] Sloan Jr E D. Clathrate hydrate of natural gases[M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1998.
- [2] 蒋立江,蔡成渝,漆建忠,等.四川盆地天然气藏产量预测的实践与认识[J].石油勘探与开发,1995,22(3):82-86. (JIANG Lijiang CAI Chengyu QI Jianzhong et al. An understanding of the production rate prediction of natural gas reservoirs in Sichuan Basin

- and its practice[J]. Petroleum Exploration and Development 1995, 22(3): 82-86.)
- [3] 王孝陵.水合物的演化与水合物灾害[J].石油勘探与开发,2004,31(5):16. (WANG Xiaoling Evolution and hazard of natural gas hydrate[J]. Petroleum Exploration and Development 2004, 31(5): 16.)
- [4] 王孝陵.形成水合物的条件[J].石油勘探与开发,2004,31(5):144. (WANG Xiaoling Formation conditions of natural gas hydrate [J]. Petroleum Exploration and Development 2004, 31(5): 144.)
- [5] Mehran Pooladi Darvish. Gas production from hydrate reservoirs and its modeling[J]. SPE 86827, 2004.
- [6] 穆献中.我国中西部天然气工业发展经济模式分析[J].石油勘探与开发,2001,28(4):95-96. (MU Xianzhong An analysis of economic development model on natural gas industry in central and western China[J]. Petroleum Exploration and Development 2001, 28(4): 95-96.)
- [7] 郭学德.川西浅层天然气的开发利用[J].石油勘探与开发,1996,23(5):74. (GUO Xuede The development and utilization of shallow natural gas reservoir in the west Sichuan[J]. Petroleum Exploration and Development 1996, 23(5): 74.)
- [8] Wormo S, Hoseob L, Sunjon K. Experimental investigation of production behaviors of methane hydrate saturated in porous rock[J]. Energy Sources 2003, 25: 845-856.
- [9] 樊栓狮,石磊,郭彦坤,等.甲烷气体水合物相平衡测试新装置及新方法[J].天然气工业,2001,21(3):71-73. (FAN Shuan shi SHI Lei GUO Yan kun et al. New experimental apparatus and method of testing methane gas hydrate phase equilibrium[J]. Natural Gas Industry 2001, 21(3): 71-73.)
- [10] Smith D H, Joseph W W, Kal S. Equilibrium pressure and temperatures for equilibria involving solid and liquid water and free gas in porous media[J]. Yokohama Japan Heat Transfer Society of Japan 2002, 295-300.
- [11] Zhang W, Wikler J W, Smith D H. Methane hydrate ice equilibria in porous media[J]. Journal of Physical Chemistry B 2003, 107(47): 13084-13089.
- [12] Tumer D, Sloan E D. Hydrate phase equilibria measurement and prediction in sediments[C]. Yokohama Japan Heat Transfer Society of Japan 2002, 327-330.
- [13] 吴保祥,雷怀彦,段毅,等.沉积物体系中甲烷水合物平衡温度、压力条件实验模拟[J].石油勘探与开发,2004,31(4):22-24,28. (WU Baoxiang LEI Huaiyan DUAN Yi et al. Experimental simulation on equilibrium temperature and pressure of methane hydrate in sediment systems[J]. Petroleum Exploration and Development 2004, 31(4): 22-24, 28.)
- [14] 樊栓狮.天然气水合物储存与运输技术[M].北京:化学工业出版社,2005,18. (FAN Shuan shi The conservation and transportation of natural gas hydrate[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005, 18.)
- [15] 陈月明.注蒸汽热力采油[M].东营:石油大学出版社,1996,23. (CHEN Yue ming Thermal oil recovery by steam injection[M]. Dongying: China University of Petroleum Press, 1996, 23.)

第一作者简介:郝永卯(1976),男,河北衡水人,硕士,现为中国石油大学(华东)博士研究生,主要从事油气田开发理论与方法研究。地址:山东省东营市,中国石油大学(华东)石油工程学院油藏教研室,邮政编码:257061. E-mail: haoyongnao@163.com

收稿日期:2005-08-04 修回日期:2006-01-09

(编辑 单东柏 绘图 李秀贤)