

研究论文

不同饱和度的天然气水合物降压分解实验

李淑霞¹, 李杰², 靳玉蓉¹

(¹中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580; ²中海石油(中国)有限公司深圳分公司研究院, 广东 广州 510240)

摘要: 天然气水合物作为一种新能源已得到世界各国的关注, 降压是水合物藏的一种有效开采方式。采用自制的天然气水合物开采模拟实验装置, 在多孔介质中生成不同饱和度的天然气水合物, 之后进行缓慢降压开采实验。结果表明: 降压开采可分为自由气产出、水合物降压分解产气和最后降压产出已分解气三个阶段。在降压分解阶段, 当水合物饱和度从 16% 增加到 48% 时, 平均产气速率先增加后减小, 说明水合物饱和度对降压分解产气速率的影响是非线性的。降压分解时, 水合物饱和度越大, 温度下降幅度越大。实验研究范围内, 中等饱和度 (32%) 的水合物藏降压分解产气速率比较大, 降压开采效果较好。

关键词: 水合物; 多孔介质; 分离; 降压; 饱和度

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.04.035

中图分类号: TE 37

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 04—1411—05

Depressurizing dissociation of natural gas hydrate with different saturation

LI Shuxia¹, LI Jie², JIN Yurong¹

(¹College of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China; ²Shenzhen Branch Institute, China National Offshore Oil Corporation Limited, Guangzhou 510240, Guangdong, China)

Abstract: Natural gas hydrate (NGH), a high quality, clean and efficient new energy, has received worldwide attention. Among the NGH dissociation methods, depressurization has been considered as an effective way. However, the result of depressurization dissociation is different for NGH with different saturations. A home-made one-dimensional experimental system is used for studying formation and dissociation behavior of NGH. At simulation marine geological conditions, NGH with different saturations is formed in the simulated porous media. Then they are dissociated by depressurizing slowly. Dissociation performance and saturation influence of NGH are analyzed. The results show that: the NGH dissociation by depressurization can be divided into three stages: free gas production in the early stage, gas release from hydrate dissociation in the second stage and surplus free gas release in the third stage. In the second stage, with NGH saturation increasing from 16% to 48%, the average rate of gas production increases first and then decreases. It shows that the effect of NGH saturation on gas production rate by NGH dissociation is of non-linear relation. Higher NGH saturation results in a large range of temperature decrease. Within the range of our experimental conditions, the dissociation rate of NGH with medium saturation (32%) is relatively larger, so depressurization is a appropriate method for NGH reservoirs with medium saturation.

Key words: hydrate; porous media; separation; depressurization; saturation

2013-08-07 收到初稿, 2013-10-28 收到修改稿。

联系人及第一作者: 李淑霞(1970—), 女, 博士, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51274227); 中国科学院可再生
能源与天然气水合物重点实验室开放基金项目(y207k2)。

Received date: 2013-08-07.

Corresponding author: Prof. LI Shuxia, lishuxia@upc.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51274227) and the Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences (y207k2).

引 言

随着油气资源的日益紧张,寻找新的替补能源已迫在眉睫。天然气水合物(NGH)广泛分布于海底和冻土带,据估算,全球天然气水合物中碳的含量相当于石油、天然气、煤等化石能源中碳含量的两倍^[1],因而成为 21 世纪人类最重要的能源。

20 世纪 90 年代以来,天然气水合物的开采利用逐渐成为国内外的研究热点,目前对水合物开采的实验研究主要集中在降压法、加热法、注化学剂法、二氧化碳置换法等^[2-5],其中降压法成本最低,是一种很有潜力的开采方法。1990 年, Yousif 等^[6-8]用 Berea 固结岩心进行了 NGH 的合成及降压分解实验,并建立了水合物降压分解的数值模型对实验结果进行了拟合。2002 年 Kono 等^[9]进行了沉积物中天然气水合物的生成和降压开采实验,认为沉积物性质影响降压分解速度。2003~2004 年, Sung 等^[10-11]进行了多孔介质中水合物的生成及降压、注化学剂、电加热等分解实验,分析了水合物分解的产气、产水动态。2007 年 Kneafsey 等^[12]利用 CT 扫描分析了水合物合成及分解过程中的变化。同年 Li 等^[13]通过多孔介质中水合物的降压分解实验,对影响降压开采的因素进行了分析;周锡堂等^[14]进行了石英砂中甲烷水合物的降压开采实验。2008 年杜燕等^[15]进行了二维模型中水合物的生成及分解实验。2010 年 Lee 等^[16]在多孔介质中进行了水合物的合成和降压分解实验,对比了不同降压幅度下的分解动态。同年 Makogon 等^[17]实验研究了温度在 0℃ 以上的水合

物降压开采中的自保护效应,认为自保护效应会使水合物藏分解温度升高,需要多消耗 7%~15% 的热量。2011 年,孙建业^[18]进行了甲烷水合物的降压开采实验,认为水合物饱和度对分解速率有很大影响,并不是饱和度越小分解速率越快。2012 年,刘丽国^[19]实验研究了水合物饱和度为 44%~65% 的降压分解,认为水合物饱和度越大,分解吸热效应越明显,导致产气速率波动大。2013 年, Wang 等^[20]实验研究了降压、注热以及降压注热相结合的分解方法,认为降压注热相结合是分解水合物的最佳方法。

上述有关天然气水合物的降压开采实验研究,重点分析了压力、温度、产气量、电阻率等参数在降压过程中的动态变化,同时也研究了降压幅度、速度等对开采效果的影响。但对水合物饱和度影响的分析较为简单,只分析了水合物饱和度对产气速率的影响。而实际上,水合物饱和度是影响降压开采生产动态的关键参数之一。因此,本文对不同饱和度的水合物进行降压开采实验,研究水合物饱和度对降压开采动态的影响,从而为今后实际水合物藏的降压开采提供理论依据。

1 实验设备及方法

1.1 实验设备

实验采用自制的 NGH 开采模拟实验系统,具体实验流程见图 1。其中一维填砂实验管尺寸 $\Phi 80 \times 800$ mm,工作压力 20 MPa。沿实验管轴向设计有 11 套梯度取压和测温装置。填砂管的注入端

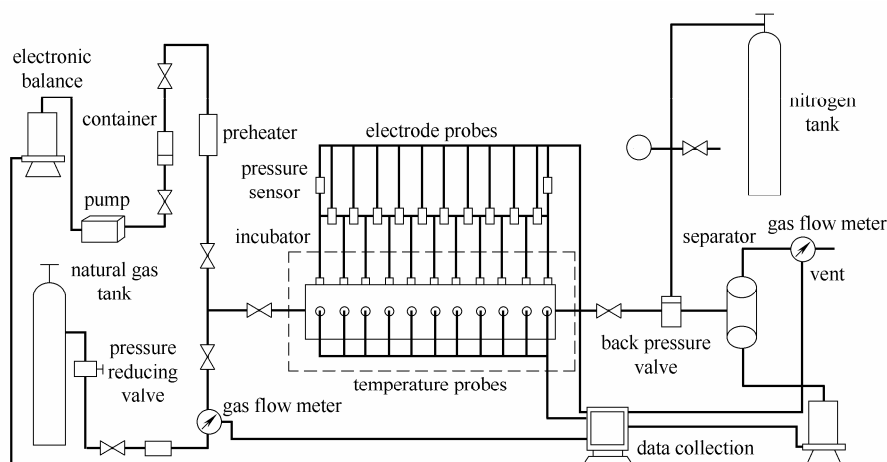


图 1 天然气水合物开采模拟实验流程图

Fig.1 Flow chart of natural gas hydrate experimental system

配有供液和供气设备, 出口端设有回压装置和气、液分离装置, 利用数据采集处理软件自动采集不同时刻的温度、压力、电阻率、产气、产水等参数。

1.2 实验材料及步骤

实验用水为 2.0% 的盐水, CH_4 气纯度 99.9%。首先在填砂管填入粒径为 $300\sim 450\ \mu\text{m}$ 的石英砂, 然后向填砂管中饱和水, 测得孔隙度为 33.4%, 根据达西定律测得水的渗透率为 $1.2\ \mu\text{m}^2$ 。

实验操作步骤如下:

(1) NGH 等容生成。NGH 生成具体步骤参见文献[21-22]。当水合物的生成不能达到所需要的饱和度时, 需要进行二次注水或注气, 然后继续降温生成, 直至达到设计的 NGH 饱和度。其中水合物饱和度的计算是根据填砂管中水合物生成前后孔隙体积不变的原理。

(2) NGH 降压开采。首先设定回压阀压力与系统内压力一致, 然后打开出口阀门, 调节回压阀开始降压, 使回压阀的压力缓慢降低到大气压 (每次降低 0.1 MPa, 当产气速率低于 $10\ \text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 后进行下一次降压), 记录降压过程中温度、压力以及产水产气的变化。

2 实验结果分析

2.1 水合物生成情况

为了研究水合物饱和度对降压开采动态的影响, 共进行了 3 组实验。实验温度为 1°C , 水合物饱和度分别为 16%、32% 和 48%。各次实验的水合物生成情况见表 1。

表 1 水合物生成的实验数据

Table 1 Experimental parameters of hydrate formation

Experimental No.	NGH saturation/%	Water saturation/%	Gas saturation/%
1	16	30	54
2	32	19	49
3	48	18	34

2.2 不同饱和度的水合物降压开采动态研究

2.2.1 产气规律分析 图 2 是不同水合物饱和度下的降压开采产气速率曲线。以饱和度为 32% 为例: 产气规律可划分为 T1 ($0\sim 70\ \text{min}$)、T2 ($70\sim 370\ \text{min}$)、T3 ($370\sim 475\ \text{min}$) 三个阶段。水合物饱和度对产气规律的影响主要表现在前两个阶段。

T1 为降压后系统中自由气的产出阶段。水合物饱和度越大, 产气峰值越小, 且产气峰值时间越晚。这是因为: 生成的水合物饱和度越大, 系统的自由

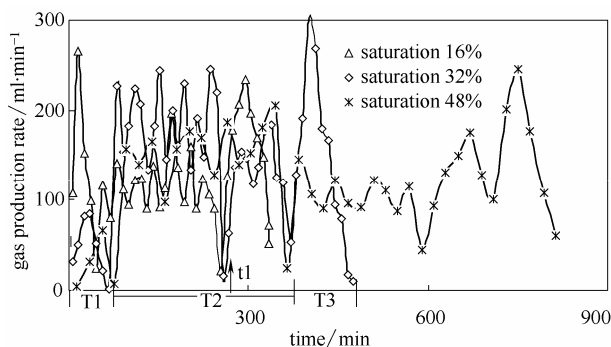


图 2 不同水合物饱和度下降压开采的产气规律

Fig.2 Gas production rate vs. time for depressurization with different NGH saturations

气饱和度就越小, 因此产气峰值小; 另一方面水合物饱和度越大, 系统的渗透率越小, 所以产气峰值出现的时间越晚。

T2 为水合物降压分解产气阶段。随着水合物饱和度的增加, 平均产气速率先增加后减小, 说明水合物饱和度对降压分解阶段产气速率的影响不是简单的线性规律。分析原因: 当水合物饱和度比较低 (16%) 时, 缓慢降压过程中水合物全部分解, 但由于水合物饱和度低, 分解出的甲烷产气速率比较小。而当水合物饱和度增大到一定程度后 (大于 32% 之后), 降压分解过程中需要吸收的热量大于周围环境补充的热量, 从而使得系统温度下降, 当降到冰点 (实验系统中盐水浓度为 2.0%, 对应的冰点温度为 -1.7°C) 以下后引起水合物自保护效应^[23], 从而影响了水合物的分解, 如图中 t1 时刻, 产气速率迅速降低, 之后由于外界传热, 系统升温后水合物继续分解; 同时水合物饱和度高时系统的渗透率低, 也会使产气速率降低。本组实验研究范围内, 中等饱和度 (32%) 的水合物藏降压分解产气速率比较大, 降压开采效果最好。

T3 为最后降压过程中系统中已分解气的产出阶段。该阶段的气体产出速率相对较大, 符合自由气的产出规律。

图 3 为不同水合物饱和度下累积产气百分比随压力的变化。仍以水合物饱和度 32% 为例: P3 ($3.15\ \text{MPa}$) 降到 P2 ($2.60\ \text{MPa}$) 是初始降压自由气产出的 T1 阶段。P2 降到 P1 ($1.85\ \text{MPa}$) 是水合物分解产气的 T2 阶段。P1 降到 $0.1\ \text{MPa}$ 是最后降压产出已分解气的 T3 阶段。可以看出, T1、T3 自由气产出阶段曲线的斜率基本一致, 而水合物分解的 T2 阶段曲线斜率明显不同。由此可以验证, 前面对产气规律的阶段划分是正确的。

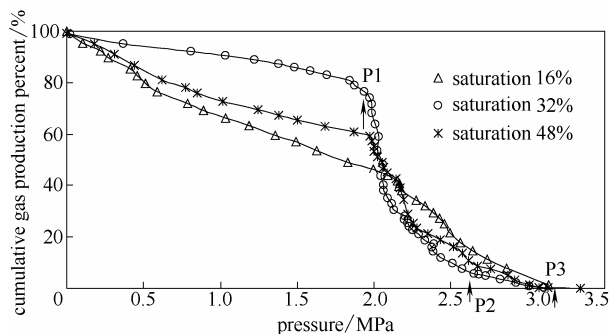


图3 不同水合物饱和度下累积产气百分比随压力变化

Fig.3 Cumulative gas production percent vs pressure for depressurization with different NGH saturations

2.2.2 温度变化规律 以填砂管中间 6 号测点为例, 图 4 是不同水合物饱和度下降压分解过程中温度随时间的变化曲线。其中各次实验的环境温度均为 1℃。图中 T1、T2、T3 对应于前面产气规律分析中的三个阶段。

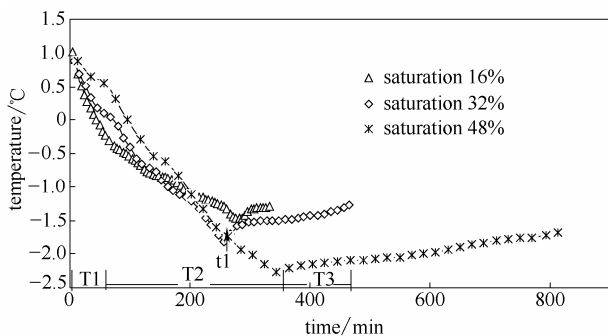


图4 不同水合物饱和度时降压开采中的温度变化

Fig.4 Temperature vs time for depressurization with different NGH saturations

可以看出, 不同水合物饱和度下降压分解过程中温度都是先降低, 降低到一定程度后开始升高。水合物饱和度越大, 温度降低的幅度越大, 这是由于水合物饱和度越高, 水合物在降压分解过程中吸收的热量就越多。

在 T1 阶段, 水合物饱和度越小, 温度降低得越快。这是由于水合物饱和度越小, 该阶段自由气产气速率越大, 由于焦耳-汤姆孙效应, 温度下降越快。T2 阶段为水合物分解吸热阶段, 水合物饱和度越大, 分解所需的热量就越多, 因而温度下降幅度越大。当水合物饱和度比较低 (16%) 时, 水合物分解过程中温度一直降低, 一直持续到水合物分解完毕后, 由于外界传热系统内温度开始升高。而当水合物饱和度比较高时, 水合物还没有分解完时温度就下降到了最低点并开始回升, 例如当饱和度为

32% 时, 在 t_1 时刻温度达到最低, 之后开始回升。这是由于当水合物饱和度比较高时, 水合物分解吸收的热量比较多, 温度降低到冰点 (-1.7°C) 后水合物发生了自保护效应, 阻止了水合物的分解, 之后外界传热使得温度回升, 水合物继续分解。T3 阶段为水合物分解完毕后系统温度因外界传热回升阶段, 不同水合物饱和度下温度变化规律一致。

3 结 论

(1) 水合物藏降压开采可分为三个阶段: 自由气产出阶段, 水合物分解产气阶段和已分解气产出阶段。在自由气产出阶段, 水合物饱和度越大, 产气峰值越小, 且产气峰值时间越晚。在水合物分解阶段, 当水合物饱和度从 16% 增加到 48% 时, 平均产气速率先增加后减小, 说明水合物饱和度对产气速率的影响是非线性的。在已分解气产出阶段, 累积产气百分比随压力变化曲线近似于直线。

(2) 在自由气产出阶段, 水合物饱和度越小, 温度降低得越快; 在水合物分解阶段, 水合物饱和度越大, 温度下降幅度越大。当水合物饱和度大于 32% 后, 分解过程中出现自保护效应, 水合物还未分解完毕时温度就达到最低, 之后由于外界传热温度回升。

(3) 实验研究范围内, 中等饱和度 (32%) 的水合物藏降压分解产气速率比较大, 降压开采效果好。

References

- [1] Shi Dou(史斗), Zheng Junwei(郑军卫). The status and prospects of research and exploration of natural gas hydrate in the world [J]. *Advance in Earth Sciences*(地球科学进展), 1999, 14(4): 330-338
- [2] Gong Jianming(龚建明). Summary of the international symposium of Mallik natural gas hydrate [J]. *Marine Geology Letters*(海洋地质动态), 2004, 20(2): 28-31
- [3] Zhang Weidong(张卫东), Wang Ruihe(王瑞和), Ren Shaoran(任韶然). Gas hydrate development based on Messoyakha hydrate gas field [J]. *Petroleum Drilling Techniques*(石油钻探技术), 2007, 35(4): 94-96
- [4] Chen Yueming(陈月明), Li Shuxia(李淑霞), Hao Yongmao(郝永卯). Theory and Technology of Natural Gas Hydrate Development(天然气水合物开采理论与技术)[M]. Dongying, Shandong: China University of Petroleum Press, 2011: 158-197
- [5] Guo Ping(郭平), Liu Shixin(刘士鑫), Du Jianfen(杜建芬). Natural Gas Hydrate Reservoir Development(天然气水合物气藏开发)[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2006: 117-139
- [6] Yousif M H, Abass H H, Selim M S, et al. Experimental and theoretical investigation of methane-gas-hydrate dissociation in porous media[J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1991, 6(1): 69-76
- [7] Yousif M H, Li P M, Selim M S, et al. Depressurization of natural gas

- hydrates in Berea sandstone cores[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1990, **8**(1/2): 71-88
- [8] Yousif M H, Sloan E D. Experimental investigation of hydrate formation and dissociation in consolidated porous media[J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1991(11): 452-458
- [9] Kono H O, Narasimhan S, Song F, *et al.* Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing[J]. *Powder Technology*, 2002, **122**(2): 239-246
- [10] Sung W, Kang H. Experimental investigation of production behaviors of methane hydrate saturated in porous rock[J]. *Energy Sources*, 2003, **25**(8): 845-856
- [11] Sung W, Lee H. 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
- [12] Kneafsey T J, Tomutsa L, Moridis G J, *et al.* Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, **56**(1): 108-126
- [13] Li Shuxia, Chen Yueming, Hao Yongmao. Experimental research on influence factors of natural gas hydrate production by depressurizing in porous media [J]. *Journal of China University of Petroleum*(中国石油大学学报), 2007, **31**(1): 56-59
- [14] Zhou Xitang(周锡堂), Fan Shuanshi(樊栓狮), Liang Deqing(梁德青). Decomposition of methane hydrate in quartz sand by injecting hot water [J]. *Natural Gas Industry*(天然气工业), 2007, **27**(9): 11-14
- [15] Du Yan(杜燕), He Shihui(何世辉), Huang Chong(黄冲). Experimental studies of natural gas hydrate formation and dissociation in porous media with 2D experimental system [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)* (化工学报), 2008, **59**(3): 673-680
- [16] Lee J, Park S, Sung W. An experimental study on the productivity of dissociated gas from gas hydrate by depressurization scheme[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, **51**(12): 2510-2515
- [17] Makogon Y F, Ghassemi A F. Effects of self-preservation of natural gas-hydrates//44th US Rock Mechanics Symposium and 5th US-Canada Rock Mechanics Symposium[C]. 2010
- [18] Sun Jianye(孙建业). Experimental research of gas hydrates exploitation in marine sediments [D]. Qingdao, Shandong: Ocean University of China, 2011
- [19] Liu Ligu(刘丽国). Experiment study of different saturated methane hydrates exploitation [D]. Dalian, Liaoning: Dalian University of Technology, 2012
- [20] Wang Yi, Li Xiaosen, Li Gang, Zhang Yu, Li Bo, Feng Jingchun. A three-dimensional study on methane hydrate decomposition with different methods using five-spot well [J]. *Applied Energy*, 2013, **112**: 83-92
- [21] Li Shuxia, Chen Yueming, Wang Ruihe. On the influence of initial pressure on natural gas hydrate formation in a porous medium [J]. *Journal of Experimental Mechanics*(实验力学), 2009, **24**(4): 313-319
- [22] Li Shuxia, Xia Xiran, Xuan Jian, Liu Yaping, Li Qingping. Resistivity in formation and decomposition of natural gas hydrate in porous medium[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, **18**(1): 39-42
- [23] Pang Weixin(庞维新), Chen Guangjin(陈光进). Dissociation experiment of methane hydrate [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)* (化工学报), 2008, **59**(3): 681-686