中国科学: 地球科学 2013 年 第 43 卷 第 3 期: 400 ~ 405
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

沉积物中水合物分解过程影响因素的实验模拟分析

喻西崇[①*], 李刚[②], 李清平[①], 李小森[②], 张郁[②], 庞维新[①], 白玉湖[①]

① 中海石油研究中心, 北京 100027;
② 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640
* E-mail: yuxch@cnooc.com.cn

收稿日期: 2012-05-04; 接受日期: 2012-08-27
国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2009CB21507)资助

摘要 沉积物中天然气水合物的分解过程实际上是固态水合物在沉积物中吸收热量分解后发生相变的多相渗流、传热和传质过程. 影响沉积物中水合物分解的因素众多, 主要有沉积物类型、孔径分布、粒径大小、孔隙水组成、水合物饱和度、分布状况、初始生成压力和初始生成温度、胶结特性以及沉积层矿物成分等. 本文通过实验模拟, 研究得到人造岩芯中初始生成压力和温度、粒径、孔径等对水合物分解的影响规律. 实验模拟结果认为沉积物中水合物分解规律和纯水体系完全不同, 沉积物中水合物的分解速度随着初始生成压力的增加和初始温度的降低而加快, 随着多孔介质粒径的减小和孔径的增大, 水合物的分解速率降低.

关键词
沉积物
天然气水合物
分解
影响因素
实验模拟

天然气水合物的开采过程实际上是固态水合物在沉积物中吸收热量分解后发生相变的过程[1]. 首先, 水合物分解是一个非常复杂的动态过程, 会对沉积物储层的岩石特性和热力学参数产生重要的影响[2,3]; 其中储层岩石特性参数主要包括储层机械特性(如剪切弹性模量、杨氏模量、泊松比等)和储层岩石渗流参数[4](如孔隙度、渗透率、饱和度、毛管力等), 热力学参数主要包括比热、导热系数和膨胀系数、分解热等; 其次, 水合物分解是一个非常复杂的相态变化过程, 如固态水合物分解成水和气, 水还可能再次形成冰, 冰遇热还可能再次融化, 融化后的水遇到天然气在适当条件下还可能再次生成水合物等[5]. 同时, 水合物分解是一个吸热过程, 水合物分解过程中会出现多相渗流(天然气、水合物、水、冰和砂等)、传热(热传导、对流、流体流动、水合物分解热、节流效应等)和传质(水合物的分解、流体流动、水合物二次形成、气体溶解、吸附, 气泡成核、增长等)等过程[6,7]. 目前的水合物分解规律研究相对比较少且不系统, 多数集中在纯水体系[8,9], 少数针对人工合成的沉积物, 针对天然沉积物研究就更少. 由于沉积物中孔隙介质特性的不同, 导致了沉积物中水合物分解特性规律和纯水体系中有着明显的不同[10,11], 也就使得实际水合物藏中水合物的分解规律和常规纯水体系有着明显的不同[12,13], 因此探索沉积物中影响水合物分解的因素对水合物开采方法的选择、水合物开采策略的制订及其对环境危害的研究等都具

中文引用格式: 喻西崇, 李刚, 李清平, 等. 沉积物中水合物分解过程影响因素的实验模拟分析. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 400–405
英文引用格式: Yu X C, Li G, Li Q P, et al. Experimental simulation of gas hydrate decomposition in porous sediment. Science China: Earth Science, 2013, 56: 588–593, doi: 10.1007/s11430-012-4549-2

有非常的意义. 本文通过实验模拟, 研究得到人造岩心中初始生成压力和温度、粒径、孔径等对水合物分解的影响规律.

1　模拟方法

1.1　实验装置

可视化的水合物形成/分解实验装置的研制采用模块化设计思路, 各模块之间互相独立, 通过接口交换数据. 主要分为 6 个主要功能模块: (1) 水合物形成/分解模块(高压反应釜, 25 MPa), (2) 取样分析模块, (3) 稳压供气模块, (4) 温度控制模块, (5) 压力控制模块, (6) 数据采集模块.

需要精确的控制与测量系统的温度与压力, 实验系统包括高压反应釜 CR 和中间容器 SV, 其中中间容器 SV 用于向反应釜中提供气体, 所有的容器都放置在高精度的恒温水浴中. 本系统的温度控制由恒温水浴来完成, 由温度传感器直接测量反应釜中的温度. 通过测量比较容器的压力与反应釜的压差来精确的测定反应釜中的压力. 为了加快水合物的生成速率, 采用磁力搅拌器进行搅拌. 实验流程和实验装置如图 1 所示.

本文采用多孔介质硅胶作为人造岩芯, 岩芯物性参数参见表 1 所示. 多孔介质的孔径分布利用 Micromeritics ASAP 2010 型孔径分析仪测定, 孔容利用 BET 法测得.

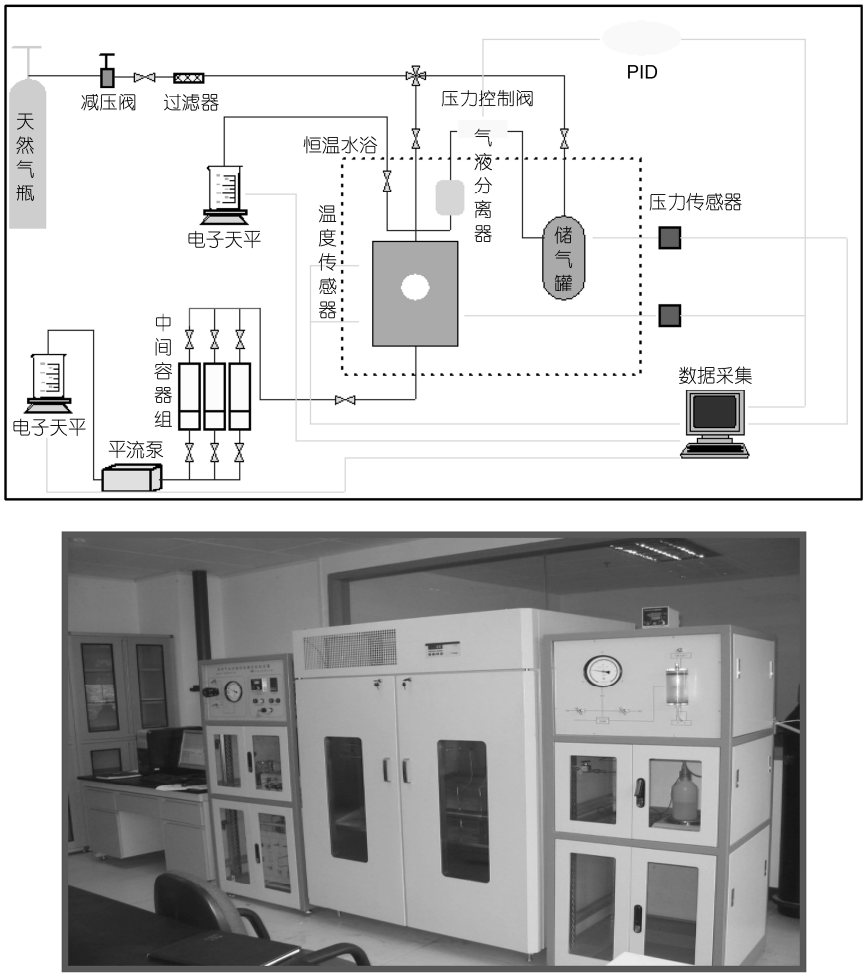


图 1　沉积物中水合物分解规律的实验系统

表 1　多孔介质硅胶的物性参数

平均孔径(nm)	粒径(mm)	孔容(mL g^{-1})	比表面积 (m^2 g^{-1})
9.03	0.105~0.15	0.86	496.5
12.95	0.105~0.15 0.15~0.2 0.3~0.45	1.07	442.9
17.96	0.105~0.15	1.19	359.8
33.2	0.105~0.15	1.32	217.4

1.2　实验模拟分析

在多孔介质中, 水合物的分解速度会受到水合物量, 水合物的平衡分解驱动力, 以及体系的传热传质过程的综合影响. 而多孔介质的基本特性如孔径、粒径以及水合物分解的稳压条件分别对以上这些因素产生影响. 因此, 本文通过实验详细研究了初始生成压力和温度、粒径、孔径等对水合物分解的影响规律. 分别进行了平均孔径为 9.03, 12.95, 17.96 nm, 粒径 0.105~0.15 mm 的多孔介质中, 温度 275.15~277.15 K, 压力 7.4, 8.4 与 9.4 MPa 下的甲烷水合物体系的分解动力学实验.

2　模拟结果

2.1　初始生成压力对水合物分解规律的影响

图 2 中给出了在水浴温度为 276.15 K, 不同的初始生成压力下的水合物分解释放甲烷累积摩尔量及水合物分解转化率随时间变化图, 多孔介质粒径为 0.105~0.15 mm, 孔径为 12.95 nm. 图 2 中 n 为水合物分解释放甲烷累积摩尔量, x 为水合物分解转化率. 从图 2 可以看出, 分解的甲烷总摩尔量随着初始生成压力的升高而增加. 同时, 水合物分解产生甲烷气体的速度也随着初始生成压力的增大而增大, 这是因为在较高的初始生成压力与相同水浴温度下, 将有更多的水合物在多孔介质中生成, 这一点可以从分解产生的甲烷总摩尔量看出. 在相同的分解条件下, 水合物量的增加意味着分解表面积更大, 因此分解速度更大. 然而, 转化率的速度随着初始生成压力的上升而降低, 这是由于在相同的转化率下, 较高累积摩尔量具有较高的反应釜压力, 这样分解的驱动力就将减小. 同样的现象可以在其他不同初始生成压力的实验中被发现.

图 3 给出了实验分解过程中反应釜中温度随时间变化的曲线. 反应釜中温度在整个分解过程中可以分为三个阶段. 从图 3 可以看出, 反应釜中的温度在分解过程中一直低于水浴的温度. 温度的变化曲线可以分为三个阶段. 在第一阶段, 反应釜中的温度在短时间内明显的降低, 对于初始生成压力为 7.4, 8.4 与 9.4 MPa 的三组实验, 分别在 1.6, 1.8 与 1.9 min 左右降低到最低温度. 在此过程中, 由于反应釜中压力降低到大气压, 多孔介质中的水合物开始迅速分解为水与甲烷气体, 水合物分解以及气体节流效应需要大量的热量并且所需的热量大于水浴传导给反应釜的热量, 因此造成了反应釜中温度的降低. 从图 3 可以看出, 反应釜中的最低温度随着初始生成压力的上升而降低. 在第二阶段中, 水合物的分解继续进行而反应釜的温度逐渐升高, 这是由于在此阶段中, 水合物分解所吸收的热量小于从水浴传导给反应釜

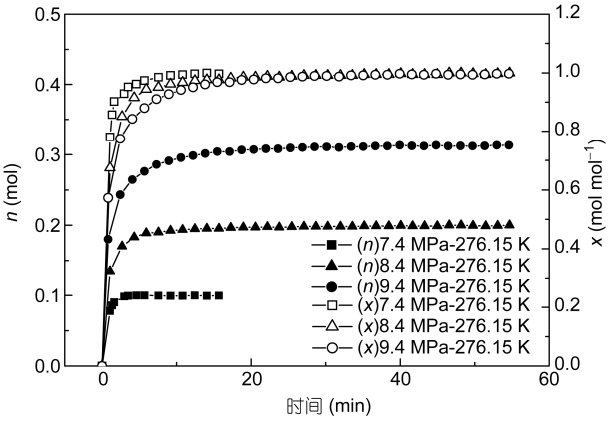


图 2　不同初始生成压力下甲烷气体累积摩尔量及水合物分解转化率随时间变化图

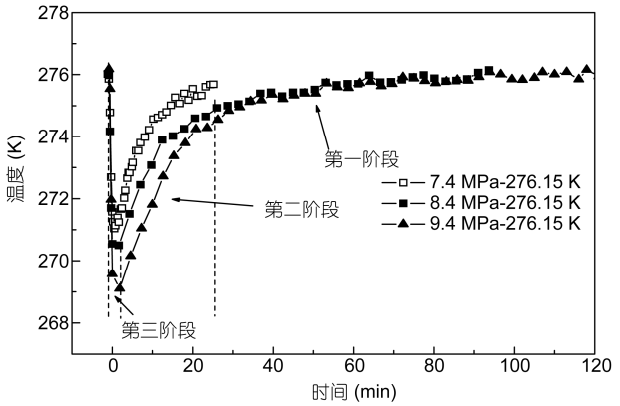


图 3　不同初始生成压力下实验反应釜中温度随时间变化曲线

中的热量. 在第三阶段中, 水合物的分解已经结束, 反应釜中的温度继续升高并逐渐升高到与水浴的温度相同. 从图 3 中可以看出, 对于相同的水浴温度, 某时刻反应釜中的温度随着初始生成压力的上升而降低, 这是由于对于较高的初始生成压力, 多孔介质中有较多的水合物生成, 而较多的水合物分解则需要吸收更多的热量.

2.2　初始生成温度对水合物分解规律的影响

图 4 中给出了在初始生成压力为 9.4 MPa, 不同的水浴温度下的水合物分解产生甲烷气体累积摩尔量及水合物分解转化率随时间的变化, 多孔介质粒径为 0.105~0.15 mm, 孔径为 12.95 nm. 从图 4 可以看出, 分解后总的甲烷摩尔量随着水浴温度的降低而增加. 甲烷产生的速率也随着水浴温度的降低而增加. 这是由于对于相同的初始生成压力, 在较低的水浴温度下, 水合物的相平衡条件更低, 因此能够形成更多的甲烷水合物. 与在相同水浴温度与不同压力条件下的实验相似, 水合物分解产生甲烷气体的速率随着水合物量的增加而增大. 因此, 水合物分解产生甲烷的速度也随着水浴温度的降低而增大. 然而, 水合物的转化率速度随着水浴温度的升高而增加. 这可能是由于水合物的分解速率常数与气体扩散常数均随着温度的增加而增加.

图 5 给出了分解过程中反应釜中温度随时间变化的曲线. 反应釜中温度在整个分解过程中可以分为三个阶段. 对于水浴温度 275.15, 276.15 与 277.15 K 的三组实验, 反应釜中的温度分别在 2.2, 2.0 与 1.9 min

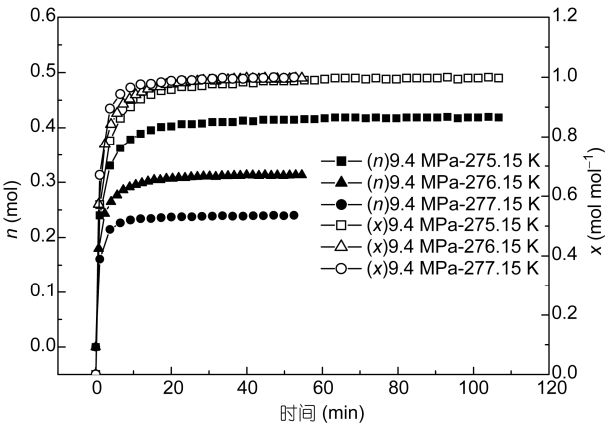


图 4　不同水浴温度下甲烷气体累积摩尔量及水合物分解转化率随时间变化图

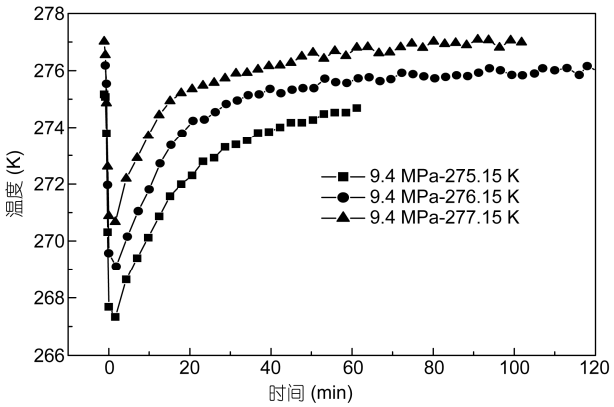


图 5　不同水浴温度下实验中反应釜中温度随时间变化曲线

时达到最低值. 对于相同的初始生成压力, 分解过程中反应釜中的温度以及最低温度随着水浴温度的增加而增加.

2.3　不同粒径的多孔介质对水合物分解规律的影响

图 6 给出了不同粒径的多孔介质中实验中的水合物分解产生的甲烷气体累积摩尔量随时间变化的曲线, 实验的初始生成压力为 9.4 MPa, 水浴温度为 276.15 K, 多孔介质孔径为 12.95 nm. 从图 6 中可以看出, 甲烷分解量基本相同. 这说明, 对于相同的初始生成压力与相同的水浴温度, 多孔介质中生成的甲烷水合物的量受到多孔介质粒径大小的影响很小. 这是由于在多孔介质中, 水合物的相平衡条件主要受到毛细管力的作用, 因此在相同的孔径下, 水合物相平衡条件相同, 在相同的温压条件下, 水合物最终的生成量也相同. 从图 6 可以看出, 甲烷水合物分解的速度随着多孔介质粒径的增加而变慢, 并且粒径为 0.30~0.45 mm 的多孔介质中, 甲烷产生的速率明显的较低. 图 6 同时给出了不同粒径的多孔介质中实验的水合物分解转化率随时间变化的曲线. 可以看出, 水合物的转化速率也随着粒径的降低而增加. 实验表明, 多孔介质的粒径对水合物的分解速率以及转化率速度有着明显的影响. 这主要是由于随着多孔介质粒径的增大, 在相同的水合物量下, 多孔介质颗粒越大, 表面积越小, 因而水合物的分解面积也越小. 同样的现象可以在其他初始生成压力与水浴温度的实验中观察到.

图 7 给出了不同粒径的多孔介质中实验的水合物分解过程中反应釜中温度随时间变化的曲线. 对

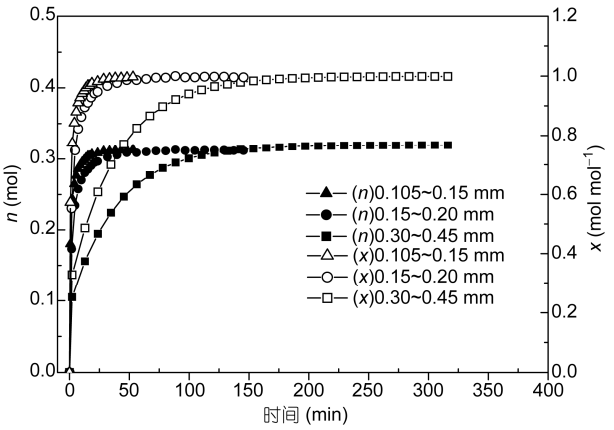


图 6　不同粒径多孔介质实验中甲烷气体累积摩尔量及水合物分解转化率随时间变化图

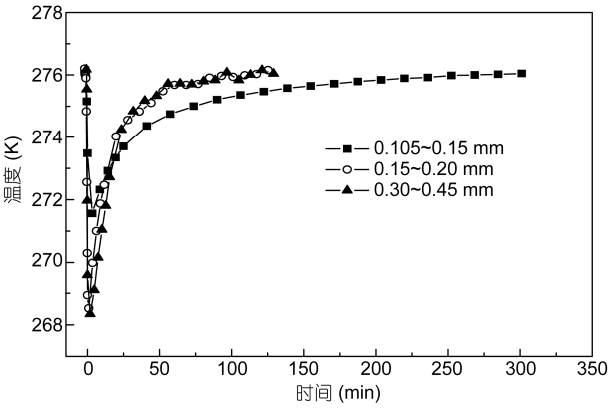


图 7　不同粒径多孔介质实验中反应釜中温度随时间变化曲线

于多孔介质粒径 0.10~0.15, 0.15~0.2 与 0.3~0.45 mm, 在温度变化的第一阶段, 反应釜中的温度分别在 2.7, 2.0 与 1.9 min 时降低到最低值. 从图 7 可以看出, 对于相同的初始生成压力与水浴温度, 反应釜中的最低温度随着粒径的增加而升高, 然而在达到最低温度之后, 对于较大粒径的多孔介质, 温度的升高比较缓慢, 这是由于其水合物的分解速度较慢, 分解持续的过程较长造成的. 同样的现象可以在其他初始生成压力与水浴温度的实验中观察到.

2.4　不同孔径的多孔介质对水合物分解规律的影响

图 8 给出了粒径 0.105~0.150 mm, 不同孔径的多孔介质中, 水浴温度 276.15 K 与初始生成压力 9.4 MPa 下的实验的水合物分解产生的甲烷累积摩尔量、水合物分解转化率与反应时间关系的曲线. 从图 8 可以看出, 甲烷的分解产生速率也随着孔径的增加而增加. 这是由于对于较大的平均孔径, 水合物的平衡生成压力较低, 将有更多的水合物在多孔介质中生成, 更多的水合物分解也会产生更多的甲烷气体. 从图 8 中还可以看出水合物的转化率速率随着孔径的增加而降低. 这主要是由于在相同的转化率下, 对于较大的孔径, 水合物的平衡分解压力较低, 这样水合物分解的驱动力较小造成的. 从图 9 中可以看出, 分解过程中最低温度随着平均孔径的增大而升高. 这是因为相同实验条件下, 水合物生成结束后, 系统中的压力随着孔径的减小而增加, 当系统中压力降低到大气压, 较高的压降引起了较高的温度降低. 当温度达到最小值之后, 反应釜中的温度开始逐渐的升高, 对于较小孔径的多孔介质, 温度升高得更快. 同样的实验现象可以在其他的水浴温度与初始生成压

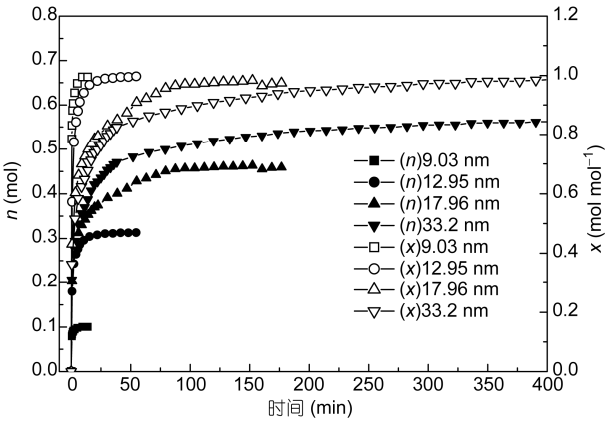


图 8　不同孔径多孔介质实验中甲烷气体累积摩尔量及水合物分解转率随时间变化图

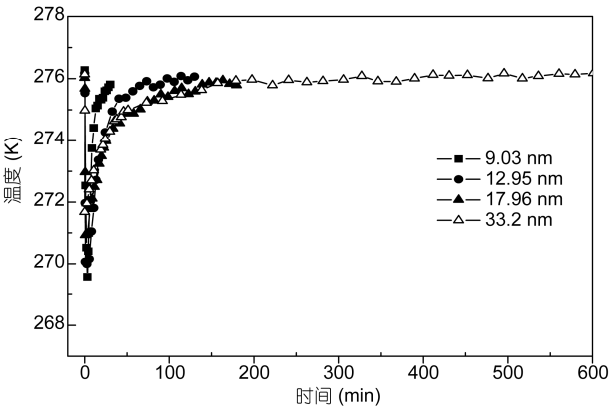


图 9　不同孔径多孔介质实验中反应釜中温度随时间变化曲线

力的实验中看到.

3 初步结论

通过实验模拟, 可以得出如下初步结论: (1) 沉积物中水合物分解速率与水合物分解的初始压力、初始温度、粒径和孔径有关; (2) 沉积物中水合物分解的初始压力越高、初始温度越低、粒径越小和孔径越大, 水合物的分解速率也就越大; (3) 沉积物中水合物分解速率和水合物的转化率不尽相同, 如孔径越大, 水合物的分解速率增大但转化率速度降低.

需要指出的是, 本工作中利用人造材料分析多孔介质的特性对水合物分解过程的影响, 主要是为了分析温压条件、多孔介质孔径与粒径对水合物分解过程的影响. 在实际水合物藏中, 多孔沉积物的孔、粒径特性与人造介质均有较大的区别, 这些区别对水合物分解过程的影响需要进一步的考察与研究.

参考文献

1 Wu C Z, Zhao K B, Sun C Q, et al. Current research in natural gas hydrate production. Geol Sci Tech Info, 2008, 27: 47–52
2 Yousif M H, Abass H H, Selim M S, et al. Experimental and theoretical investigation of methane gas hydrate dissociation in porous media. SPE Reservoir Eng, 1991, 6: 69–76
3 Kamath V A. A perspective on gas production from hydrate. The JNOC's Methane Hydrate International Symposium. Chiba City: Japan National Oil Corporation, 1998. 87–92
4 Li G, Li X S, Chen Q, et al. Numerical simulation of gas production from gas hydrate zone in Shenhu Area, South China Sea. Acta Chim Sin, 2010, 68: 1083–1092
5 白玉湖, 李清平. 注温水-降压法联合开采天然气水合物藏模拟. 中国科学: 技术科学, 2011, 41: 262–268
6 Li X S, Zhang Y, Li G, et al. Gas hydrate equilibrium dissociation conditions in porous media using two thermodynamic approaches. J Chem Thermodyn, 2008, 40: 1464–1474
7 Yang X, Sun C Y, Yuan Q, et al. Experimental study on gas production from methane hydrate-bearing sand by hot-water cyclic injection. Energy Fuels, 2010, 24: 5912–5920
8 Kim H C, Bishnoi P R. Heidemann R A, et al. Kinetics of methane hydrate decomposition. Chem Eng Sci, 1987, 42: 1645–1653
9 Clarke M A, Bishnoi P R. Determination of the intrinsic rate of ethane gas hydrate decomposition. Chem Eng Sci, 2000, 55: 4869–4883
10 Clarke M A, Bishnoi P R. Determination of the activation energy and intrinsic rate constant of methane gas hydrate decomposition. Can J Chem Eng, 2001, 79: 143–147
11 Clarke M A, Bishnoi P R. Measuring and modelling the rate of decomposition of gas hydrates formed from mixtures of methane and ethane. Chem Eng Sci, 2001, 55: 4715–4724
12 Liang M Y, Chen G J, Sun C Y, et al. Experimental and modeling study on decomposition kinetics of methane hydrate in different media. J Phys Chem B, 2005, 109: 19034–19041
13 Yousif M H, Sloan E D. Experimental investigation of hydrate formation and dissociation in consolidated porous media. SPE Reservoir Eng, 1991, 6: 452–458