



不同水合物饱和度下渗透率变化特性的实验研究

吴丹梅^{1,2}, 李刚¹, 李小森¹, 吕鑫^{3,4}

(¹中国科学院广州能源研究所, 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640; ²中国科学技术大学纳米科学技术学院, 江苏 苏州 215123; ³海洋石油高效开发国家重点实验室, 北京 100028; ⁴中国海油研究总院, 北京 100028)

摘要: 含固体水合物的多孔介质的渗透率是影响天然气水合物藏开采潜力的一个重要参数, 多孔介质的渗透率受到水合物占据孔隙的百分比的影响, 定量研究水合物的饱和度对渗透率的影响对于天然气水合物试开采工程具有重要意义。本文利用储气罐精确控制注入反应釜的甲烷气量, 采用平均粒径为 333.21 μm 的石英砂模拟多孔介质进行实验, 开展了一系列不同甲烷水合物饱和度 (0~35%) 下液相水的渗透率的测量实验。结果表明, 水合物饱和度的增加会引起渗透率逐渐下降, 这与前人的研究结果一致。并且当水合物饱和度较低时 ($S_H < 10\%$), 水合物固体对多孔介质孔隙的堵塞作用更明显, 所以渗透率急剧下降; 而在相对高的饱和度下 ($S_H > 10\%$), 渗透率下降速率逐渐降低。将本实验测量结果与 Kozeny 颗粒模型、平行毛细管模型和 Masuda 下降模型 [$K = K_0(1 - S_H)^N$, N 为整数] 进行对比, 发现测量结果与 Masuda 渗透率下降模型 $N=13$ 的值吻合较好。

关键词: 多孔介质; 渗透率; 天然气水合物; 饱和度

中图分类号: TE312 文献标志码: A 文章编号: 1000 - 6613 (2017) 08 - 2916 - 08

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-0057

Experimental investigation of permeability characteristics under different hydrate saturation

WU Danmei^{1, 2}, LI Gang¹, LI Xiaosen¹, LÜ Xin^{3, 4}

(¹Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ²Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, Jiangsu, China; ³State Key Lab of Offshore Oil Exploitation, Beijing 100028, China; ⁴CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China)

Abstract: The permeability of the porous media in the presence of hydrate is one of the key parameters that affect the production potential of natural gas from hydrate reservoirs. The permeability of porous media depends on the percentage of porosity occupied by hydrate. It is of great significance to study the effect of hydrate saturation on permeability. In this study, a gas tank was used to precisely control the amount of injected methane gas to the core sample, and the permeability to water was measured by varying the methane hydrate saturation (0~35%) in porous media made of quartz sand, with an average particle size of 333.21 μm . It was found that the permeability gradually decreased with an increasing hydrate saturation, which was consistent with previous studies. For hydrate saturation less

收稿日期: 2017-01-09; 修改稿日期: 2017-02-13。

基金项目: 国家自然科学基金 (51376183, 51676196, 51506203)、中国科学院前沿科学重点研究项目 (QYZDB-SSW-JSC028)、广东省自然科学基金 (2014A030313669) 及中国科学院青年创新促进会

(2013309) 项目。

第一作者: 吴丹梅 (1991—), 女, 硕士研究生。E-mail: wudm@ms.giec.ac.cn。联系人: 李刚, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事天然气水合物方面的研究。E-mail: ligang@ms.giec.ac.cn。

than 10%, the solid hydrate had significant effect on blocking the pore space of the porous media, and the permeability tended to drop sharply. However, for the hydrate saturation more than 10%, the rate of permeability gradually decreased. Comparing the experimental results with those predicted by the empirical permeability correlation with the Masuda permeability model [$K=K_0(1-S_H)^N$, where N is integer], it was found that a value of $N=13$ fitted the experimental data better.

Key words: porous media; permeability; natural gas hydrate; saturation

天然气水合物 (natural gas hydrate, 简称 NGH) 是由水分子和气体分子在低温、高压的条件下形成的类冰状晶体化合物, 其中气体分子 (客体分子) 被限制在水分子 (主体分子) 构成的氢键笼中, 两者通过范德华力结合而稳定存在^[1-2]。据估计, 以气体水合物形式存在的天然气的含量和常规矿物能源的总量相当, 气体水合物被认为是未来潜在的替代能源之一^[3]。开采天然气水合物的关键是如何安全、经济、有效地促进天然气水合物分解, 主要有 4 种方法: 降压法^[4-5]、注热法^[6-7]、注化学试剂法^[8-9]和二氧化碳置换法^[10]。原位开采天然气水合物的实验和数值模拟中, 含水合物多孔介质的渗透率是一个重要的物理参数^[11]。渗透率决定了生产井的气、液渗流速度。水合物以固体的形式存在于多孔介质孔隙中时, 其在多孔介质孔隙中的贮存状态和生长特性会引起孔隙度及孔隙结构的改变, 进而引起渗透率的变化^[12]。多孔介质的渗透率受到水合物占据孔隙的百分比的影响, 故定量研究水合物的饱和度对渗透率的影响对于天然气水合物试开采工程具有重要意义。

目前, 国内外许多研究人员以气体和水作为流体介质研究了含水合物多孔介质的流体流动特点。KUMAR 等^[13]用气体渗流测量不同 CO_2 水合物饱和度下渗透率的变化特性, 发现了初始水饱和度小于 35% 时, CO_2 水合物合成于骨架颗粒表面; 初始水饱和度大于 35% 时, CO_2 水合物合成于孔隙中心。LI 等^[14]在测量不含水合物和含水合物多孔介质体系的渗透率时发现, 孔隙残余气会阻碍水的流动, 在高压下尤其明显。DELLI 等^[15]在 Ottawa 20/30 砂中进行了不同水合物饱和度下渗透率测量实验, 并根据颗粒包裹 (grain coating) 理论模型和孔隙填充 (pore filling) 理论模型提出了一个混合权重模型, 用来描述含水合物多孔介质渗透率与水合物在多孔介质中的贮存状态和水合物饱和度之间的关系。JOHNSON 等^[16]从阿拉斯加北部的阿尔伯特山脉地层沉积物中取得了实际岩心样本, 测定了甲烷水合物中的气、水相对渗透率。为了避免甲烷和水在渗

流过程中形成二次水合物造成堵塞, 使用惰性气体氮气稀释纯甲烷气体。实验结果表明, 当水合物饱和度为 1.5%~36% 时可以明显降低多孔介质的渗透率。MINAGAWA 等^[17]利用不同类型的多孔沉积物研究了甲烷水合物饱和度对液相水的绝对渗透率的影响, 水合物生成以后通入液相水以驱替釜体中剩余甲烷气, 驱替过程中发现釜体两端差压逐渐降低, 说明甲烷气的排出将使液相渗透率增大。常规测量含水合物多孔介质渗透率的实验装置通常体积较小, 生成水合物所需气、液量也很少, 因此需要精确控制注入的气、液量, 而采用气体流量计对气体进行计量可能容易产生较大的误差。

本文在自行设计的天然气水合物多孔介质渗透率测试实验平台上, 利用储气罐精确控制注入反应釜的甲烷气量, 合成水饱和度高、自由气饱和度低的含水合物多孔介质样品, 用平流泵驱动去离子水在含甲烷水合物的多孔介质中稳定地流动, 基于经典的渗流力学达西定律测定了不同水合物饱和度下渗透率变化特性。将实验结果和各种渗透率模型进行对比, 确定了甲烷水合物在多孔介质的赋存形式, 为天然气水合物的试验开采提供基础参数和理论模型。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用甲烷气体是由佛山华特气体有限公司提供, 纯度为 99.9%; 去离子水由南京超纯水技术有限公司提供的超纯水设备制备, 其电阻率为 $18.25\text{m}\Omega/\text{cm}$; 60~80 目的石英砂由天津市大茂化学试剂厂提供, 用 Mastersizer 2000E 型激光粒度仪测得其平均粒径为 $333.21\mu\text{m}$ 。

1.2 实验装置

图 1 是天然气水合物渗透率测量实验装置示意图。实验装置主要包括: 反应釜、回压阀、注液系统、注气系统、计量模块和数据采集系统。本装置的核心部件是由 316 不锈钢制成的圆柱形高压反应釜, 耐压 25MPa, 内径 20mm, 长度为 250mm, 工

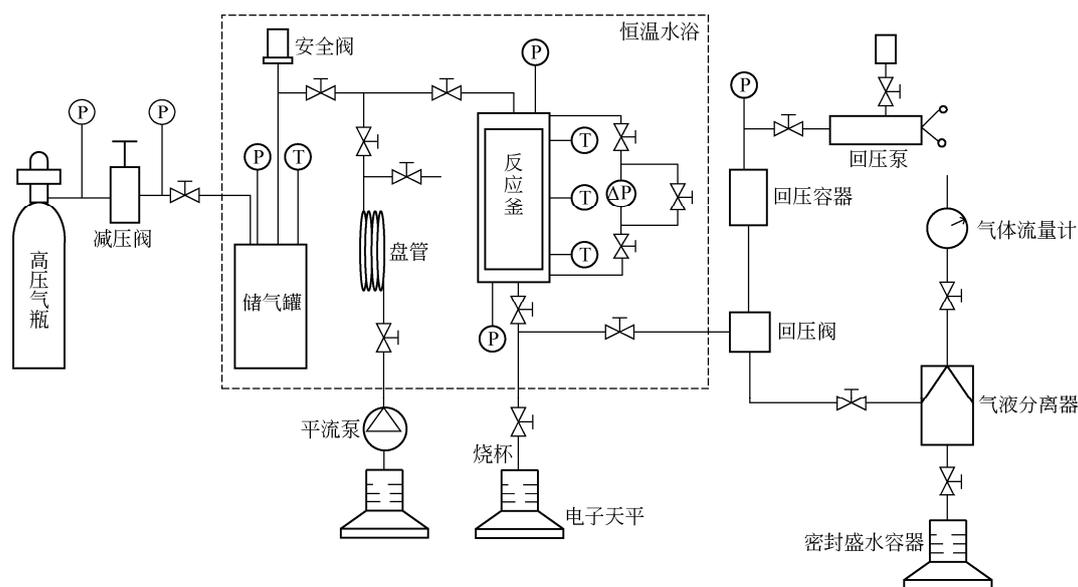


图 1 实验装置示意图

作温度范围为 $-5\sim 20^{\circ}\text{C}$ ，两端采用快开结构，方便拆卸和组装，反应釜进出口设置滤网和网片，防止沙子堵塞管线。反应釜浸没在恒温水浴中，控温范围为 $-5\sim 20^{\circ}\text{C}$ ，精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。回压阀与反应釜出口相连，用于控制反应釜的压力，耐压 25MPa ，压力控制精度小于 0.02MPa 。注液系统包括平流泵和冷却盘管。平流泵为北京创新通恒有限公司生产的HPLC3000A型高压输液泵，压力范围 $0\sim 30\text{MPa}$ ，量程为 $0\sim 50\text{mL}/\text{min}$ ，精度为 $\pm 0.01\text{mL}/\text{min}$ 。平流泵出口接有冷却盘管，盘管置于水浴中，用于冷却注入的液体，注水温度高于水合物的合成温度时，注入水可能带入更多的能量至反应釜，促进水合物分解，孔隙中固体水合物的含量越来越少，多孔介质孔隙中原本被固体水合物堵塞的通道逐渐恢复通畅，从而水在多孔介质中的流动变得更容易，从而导致渗透率增大，所以本文的注入水都在冷却盘管的作用下得到冷却，保持在 8°C 左右，从而有效降低注水温度对渗透率的测量影响。注气系统包括高压气瓶、减压阀、增压泵和储气罐等，储气罐置于高压气瓶与反应釜之间，有效容积为 251.5mL ，由316不锈钢材料制成，耐压 34MPa ，用于缓冲气体和精准控制注入反应釜的甲烷气量。计量模块包括压力传感器、温度传感器、气体流量计和电子天平。反应釜进出口压力采用瑞士Trafag公司生产的NAT8251.34.2517型压力传感器测量，量程为 $0\sim 25\text{MPa}$ ，精度为 $\pm 0.25\%$ ；反应釜两端差压由美国Honeywell公司制造的ST3000型微差压传感器测量，量程为 $0\sim 400\text{kPa}$ ，精度为 $\pm 0.25\%$ ；沿反应釜

轴向分别距进口内断面 15mm 、 125mm 、 235mm 处各安装一个Pt100铂电阻热电偶，用于记录釜体温度变化情况，测量范围为 $-15\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ；出口的累积产气量由北京七星华创电子股份公司生产的D07-19B型气体流量控制器和D08-8C气体流量积算仪计量，量程为 $2\sim 200\text{mL}/\text{min}$ ，精度为 1% ；进出口液体质量由德国Sartorius公司制造的BS2202S型电子天平测量，量程为 $0\sim 2200\text{g}$ ，精度为 $\pm 0.01\text{g}$ 。数据采集系统包括计算机、安捷伦和数据采集软件等，记录系统压力、温度、差压和液体注入/产出速率等。

1.3 实验步骤

(1) 用去离子水清洗反应釜并烘干，将 116.28g 干石英砂紧密地填充至反应釜。

(2) 对系统进行3次排空，排出釜内空气及其他杂质，注入甲烷气至 15MPa ，待压力稳定后(约 $2\sim 3\text{h}$)，系统静置 12h 以上，若压力不再有明显的变化，说明系统不漏气，否则需重新检漏。

(3) 用平流泵以 $10\text{mL}/\text{min}$ 的速率向反应釜注入去离子水，注水时间持续 1h 以上，直到石英砂孔隙处于水饱和状态，此时注入反应釜的水体积即为釜体有效孔隙体积 V_{φ} ，由天平测量得 38.57mL ，由于石英砂的密度为 $2.65\text{g}/\text{mL}$ ，理论孔隙体积 $V_{\text{理论}}$ 为 37.92mL ，与实验测量结果接近。进而可以计算反应釜内多孔介质的有效孔隙度 φ 为 47.15% 。

(4) 设置水浴温度为 8°C ，该温度对应的相平衡压力是 5.7MPa 。当储气罐和反应釜的温度稳定后，用储气罐中的甲烷气驱出反应釜中的部分去离

子水，以提供体积给甲烷气占据，记录驱水量并关闭反应釜出口阀门。

(5) 利用储气罐向反应釜注入一定量的甲烷气，然后通过平流泵向反应釜注入一定量的去离子水，使釜体压力上升到 17~20MPa 左右，关闭反应釜进口阀门，系统压力开始下降，水合物开始定容合成。

(6) 当系统压力降低到一定水平时，再次注入一定量的去离子水，升高系统压力。

(7) 经过足够长的反应时间，模型压力不再变化，水合物生成完毕。根据注气量、注水量及水合物合成前后温度、压力变化计算水合物饱和度、气体饱和度及液相水饱和度。

(8) 调节回压阀压力为 15MPa，用平流泵以 10mL/min 的流速向反应釜注入低温去离子水，当反应釜进口注水速率和出口产水速率稳定一致时，记录釜体两端差压 ΔP ，并根据达西定律计算相应水合物饱和度下体系液相水的有效渗透率。达西公式如式(1)。

$$K = \frac{\mu QL}{A\Delta P} \quad (1)$$

式中， K 为渗透率， m^2 ； Q 为流体流量， m^3/s ； μ 为流体的动力黏度， $Pa \cdot s$ ； A 为反应釜的横截面积， m^2 ； ΔP 为反应釜进出口差压， Pa 。

本实验中，反应釜的内部有效长度 $L=250mm$ ，内部半径 $r=10mm$ ，则其横截面积 A 为 $3.14 \times 10^{-4} m^2$ ，实验所用流体是去离子水，水的动力黏度是根据 MEYER 等^[18]文献中水的密度、焓、内能建立的黏度模型计算的。

(9) 通过回压阀控制反应釜的压力，使反应釜的压力降至 5.7MPa 以下，水合物开始分解。水合物完全分解后，测量不含水合物多孔介质体系

(纯石英砂) 的渗透率。

(10) 重复进行步骤(4)~(7)，重新合成不同饱和度的水合物。然后进行步骤 8 即可测量其渗透率。

2 结果与讨论

2.1 水合物合成

2.1.1 水合物合成过程中的温度、压力变化

表 1 给出了每组水合物合成的实验数据，包括初始压力、初始温度、水合物合成压力、水合物合成温度、合成水合物所用的时间和三相饱和度。本文以表 1 中的实验 10 ($S_H=32.1\%$) 来说明水合物合成过程中的温度和压力变化。图 2 给出了石英砂中甲烷水合物合成过程中反应釜进出口压力和温度随时间变化的曲线。从图 2 中可以看出，在实验初始阶段 ($t < 335min$)，系统压力由 19.85MPa 迅速降低至 17.11MPa，主要是因为多孔介质中水合物不断形成，导致气体量减少；随后阶段压力下降的速率逐渐降低，当 $t=3515min$ 时，系统压力降低至 13.13MPa，此时通过平流泵注入 4.7g 的去离子水（第 2 次注水）至反应釜，反应釜压力迅速上升至 20.18MPa； $t=4285min$ 时，再次注入去离子水 1.55g

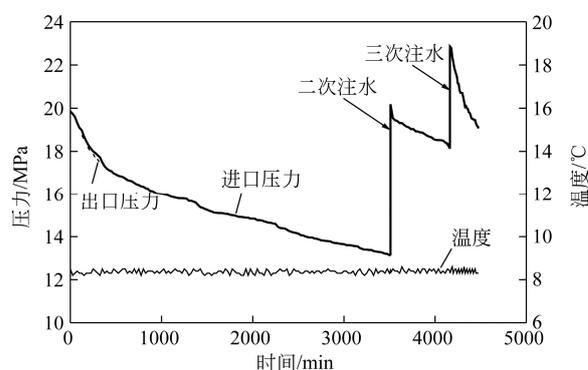


图 2 水合物定容合成温度、压力随时间变化曲线

表 1 甲烷水合物生成的实验参数

实验编号	初始压力/MPa	初始温度/°C	合成压力/MPa	合成温度/°C	合成周期/h	水合物饱和度 $S_H/\%$	液相水饱和度 $S_A/\%$	气体饱和度 $S_G/\%$
1	16.84	8.30	14.55	8.30	8	3.1	82.7	14.2
2	17.56	8.80	14.49	8.70	9	4.6	79.2	16.2
3	19.96	8.40	15.30	8.30	13	6.7	77.6	15.7
4	18.70	8.40	18.23	8.20	19	9.9	71.5	18.6
5	18.93	8.50	13.95	8.30	21	12.1	71.5	16.4
6	18.58	8.70	20.67	8.20	40	15.8	67.2	17.0
7	17.85	8.30	16.52	8.40	49	17.7	65.1	17.2
8	17.55	8.70	18.25	8.60	62	22.5	60.3	17.2
9	19.10	8.90	19.07	8.30	72	30.5	50.7	18.8
10	19.85	8.50	19.06	8.30	75	32.1	50.2	17.7

(第 3 次注水), 这两次注水主要是为了显著提高水合物生成驱动力, 同时注入的水会压缩釜内剩余的气体, 使反应釜内剩余气体体积降低。 $t=4457\text{min}$ 时, 压力基本不再发生变化, 水合物合成结束。水合物合成反应是放热反应, 会引起温度升高, 而反应釜置于恒温水浴中, 水合物生成时间较长, 水合物合成所产生的热量逐步通过反应釜壁传导出去, 系统温度随时间的波动非常小。

2.1.2 水合物生成过程中三相饱和度变化

各相饱和度是指多孔介质孔隙中各相物质的体积与总孔隙体积的比值。在一定温度、压力下反应釜内三相饱和度(气体饱和度 S_G 、水合物饱和度 S_H 、水饱和度 S_A) 的实时变化可以根据实验过程中甲烷气体和去离子水的消耗量来计算。

在任一时刻, 气体饱和度、水合物饱和度和水饱和度可以用式(2)表示。

$$S_H + S_G + S_A = 1 \quad (2)$$

在 t 时刻, 三相饱和度分别由式(3)~式(5)计算^[19]。

$$S_G = \frac{v_m n_{m,G}}{V_{\text{pore}}} \quad (3)$$

$$S_A = \frac{m_{w0} - N_H(n_{m0} - n_{m,G} - n_{m,W})M_W}{\rho_w V_{\text{pore}}} \quad (4)$$

$$S_H = \frac{(n_{m0} - n_{m,G} - n_{m,W})M_H}{\rho_H V_{\text{pore}}} \quad (5)$$

式中, V_{pore} 为多孔介质的孔隙体积, mL; 假设石英砂在高压条件是不可压缩的, 则 V_{pore} 不随时间变化; v_m 为甲烷气体的摩尔体积, mL/mol, 由 LI 等建立的逸度模型^[20]计算所得; $n_{m,G}$ 和 $n_{m,W}$ 分别为反应釜中气相甲烷的量和溶解在去离子水中的甲烷量, mol; n_{m0} 为初始时刻注入反应釜的甲烷总量, mol; m_{w0} 为初始时刻注入反应釜的去离子水总量, g; N_H 为水合物数, 本文假设为 5.75; M_W 和 M_H 分别为水和水合物的摩尔质量, g/mol; ρ_w 和 ρ_H 分别为水和水合物的密度, g/mL。

实验 10 ($S_H=32.1\%$) 中水合物生成过程中水合物饱和度 S_H 、气体饱和度 S_G 以及液相水饱和度 S_A 的变化曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 在 0~335min 内, 水合物饱和度从 0 迅速增加到 9.2%, 说明水合物合成速度非常快, 对应图 3 中的快速降压部分。随后水合物饱和度上升速率逐渐降低, $t=3515\text{min}$ 时, 水合物饱和度基本达到稳定的状态。二次注水和三次注水后, 外界水的注入会降低原有液相水中溶解甲烷气的浓度, 导致少量水合物分解, 因此 S_H

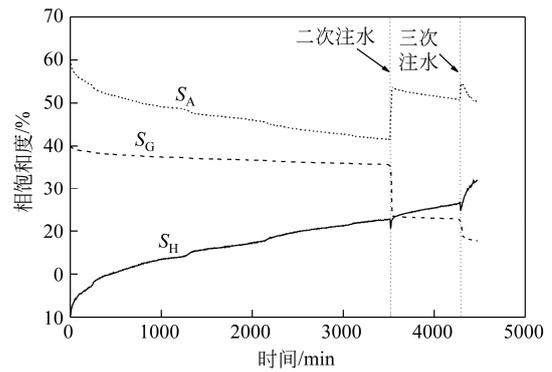


图 3 水合物合成过程中三相饱和度随时间变化曲线

在两次注水时都有所降低。随后水合物饱和度的增加速度有细微增加, 可能是因为注水能增大气-水的接触面积。另外, 注水能直接降低反应釜中剩余气体饱和度, 如图 3 所示。水合物合成结束时, 气体饱和度 S_G 由初始的 39.94% 降低到 17.7%, 这表明“合成-注水-再合成”的合成方式, 可以有效降低水合物样品的气体饱和度, 从而有效降低渗流过程中剩余气体对液相水的黏性阻力^[14]。

2.2 不同水合物饱和度下渗透率的测量

水合物合成之后, 以去离子水作为流体介质, 进行不同水合物饱和度下渗透率测量实验。一方面, 较高的注水速率将会以更快的速率驱替掉反应釜内的溶解气和自由气, 促进固体水合物不断溶解为液态, 导致渗透率增大, 同时有可能发生流体窜流, 影响测量结果的准确性。另一方面, 差压 ΔP 与注水速率 Q 成正比关系, 注水速率过小时, 差压值会非常小, 而本文的差压传感器的量程是 400kPa, 可能加大差压值的测量误差。因此需要合理控制注水速率, 本文各组实验的注水速率都设置为 10mL/min。为降低系统压力对实验结果的影响, 各组实验中的系统出口压力都通过回压容器维持在 15MPa 以上。

注水过程中外界水的注入会破坏水合物周围环境的平衡状态, 水合物有少量分解, 但整个渗流过程中釜内温度 8°C 均远远低于 15MPa 所对应的相平衡温度 17.01°C , 这表明水合物分解的程度是非常小的, 从而对渗透率影响的误差也是非常小的。除了要保证水合物不分解, 还要确保流体流动的稳定性, 即反应釜两端差压稳定。本文中, 当水合物饱和度较低时 ($S_H < 30\%$), 反应釜两端差压用差压传感器测量所得; 水合物饱和度较高 ($S_H \geq 33\%$) 时, 差压值超过了差压传感器的量程, 因此用进出口压力传感器的差值表示差压。图 4、图 5 分别为

表 1 中的实验 6 ($S_H=15.8\%$) 和实验 10 ($S_H=32.1\%$) 的反应釜两端差压变化曲线。由图 4 和图 5 可知，流动过程的初始时刻，反应釜两端差压比较稳定，随后差压值轻微降低，说明多孔介质内有少量水合物分解了，所以可以用初始阶段压差值的平均值来计算相应的渗透率。

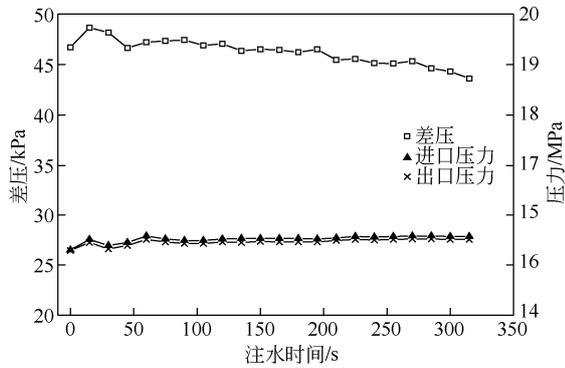


图 4 实验 6 ($S_H=15.8\%$) 渗流过程中反应釜两端差压变化曲线

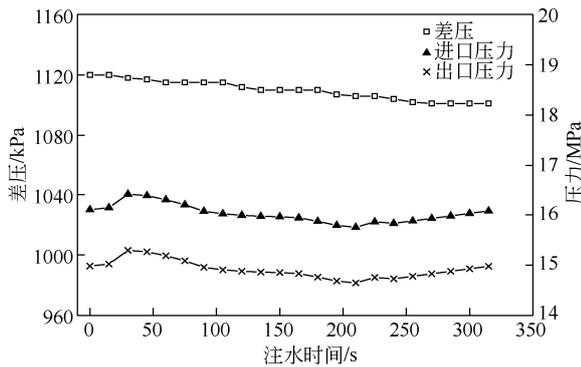


图 5 实验 10 ($S_H=32.1\%$) 渗流过程中反应釜两端差压变化曲线

水合物形成的不均一性对渗透率的测量有影响，为了验证不均一性的测量误差，石英砂中每个水合物饱和度重复一次，即每个饱和度下合成两次，实验数据如表 2 所示。由表 2 可知，两次实验的渗透率值相差很小，两者的最大的误差为 5.88%，说明水合物形成的不均一性对渗透率的影响是非常小的，可认为重复性良好。

不同水合物饱和度下多孔介质渗透率实验结果如表 3 和图 6 所示，其中水合物饱和度范围为 $0 \leq S_H \leq 32.1\%$ 。从图 6 中可以看出，水合物在多孔介质中的生成会引起渗透率的下降，水合物饱和度由 0 增大到 9.9% 时，渗透率由 24.49D ($1D = 0.987 \times 10^{-12} m^2$) 下降到 6.84D，即下降了 72%；随后阶段 ($S_H > 9.9\%$)，渗透率下降的速率逐渐降低，

表 2 多孔介质渗透率重复性实验数据

水合物饱和度 $S_H/\%$	压差 $\Delta P/kPa$	渗透率 K/D
0	7.41	24.49
0	7.11	25.53
3.1	10.90	16.65
3.6	10.29	17.64
9.9	26.52	6.84
10.6	28.00	6.48
22.5	227.00	0.80
23.0	235.00	0.85

表 3 不同水合物饱和度下多孔介质渗透率实验结果

实验编号	水合物饱和度 $S_H/\%$	压差 $\Delta P/kPa$	渗透率 K/D
0	0	7.41	24.49
1	3.1	10.29	17.64
2	4.6	13.00	13.96
3	6.7	19.24	9.43
4	9.9	26.52	6.84
5	12.1	40.67	4.53
6	15.8	47.42	3.83
7	17.7	68.00	2.67
8	22.5	227.00	0.80
9	30.5	1030.00	0.18
10	32.1	1100.00	0.06

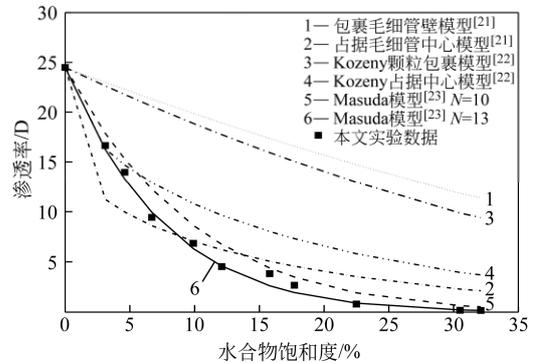


图 6 渗透率实验测量值与各种渗透率模型计算值的比较

最终在 S_H 为 32.1% 时达到 0.06Darcies，这与 MINAGAWA 等^[17]的研究结果相似。这表明，水合物饱和度较低时，水合物固体对多孔介质孔隙的堵塞作用更明显。

2.3 含水合物多孔介质渗透率模型及实验结果

水合物饱和度一定的条件下，多孔介质的渗透率取决于水合物的生成方式。目前含水合物多孔介质渗透率模型主要有以下几种。

(1) 平行毛细管模型^[21]

平行毛细管模型是假设多孔介质是由 m 根平行

毛细管组成，且每根平行毛细管的内径为 a ，长度为 L 。

如果水合物均匀地包裹在毛细管内壁，则流体流过的毛细管孔隙半径将会减小，含固体水合物的多孔介质的渗透率为式(6)。

$$K(S_H) = K_0(1 - S_H)^2 \quad (6)$$

式中， K_0 为不含水合物多孔介质体系绝对渗透率； S_H 为水合物饱和度。

如果水合物合成于平行毛细管中心，水在多孔介质中流动呈环流状，水合物存在下多孔介质渗透率式为(7)。

$$K(S_H) = K_0 \left(1 - S_H + \frac{2(1 - S_H)^2}{\ln(S_H)} \right) \quad (7)$$

(2) Kozeny 颗粒模型^[22]

颗粒状介质的渗透率比简单管道的计算更困难，它的孔隙空间不规则，流动路径的长度比多孔介质的直线长度长。

当水合物包裹颗粒时，随着水合物饱和度的增加孔隙内水的比表面积减小，多孔介质的渗透率为式(8)。

$$K(S_H) = K_0(1 - S_H)^{n+1} \quad (8)$$

式中， n 为饱和度指数，当 $0 < S_H < 80\%$ 时， $n = 1.5$ ； $S_H > 80\%$ 时，饱和度指数 n 会发散。

当水合物合成于孔隙中心时，孔内比表面积随水合物的合成而增大。多孔介质的渗透率式(9)。

$$K(S_H) = K_0 \frac{(1 - S_H)^{n+2}}{(1 + S_H^{0.5})^2} \quad (9)$$

忽略毛细管压力的影响，当 $10\% \leq S_H < 100\%$ 时， $0.4 \leq n \leq 1.0$ 。

(3) Masuda 下降模型^[23]

这个模型是 Masuda 等将多孔介质假设为毛细管，并认为水合物在毛细管内壁生成，考虑到多孔介质的机构较复杂，对公式(6)进行了延伸，得式(10)。

$$K(S_H) = K_0(1 - S_H)^N \quad (10)$$

式中 N 为渗透率下降指数，且为整数。 N 取决于多孔介质的孔隙结构，MASUDA 等^[23]实验研究中选择 $N = 10$ 或 $N = 15$ ，但是文献中并没有给出特定选择的理由，因此，在储层建模研究中， N 的实际值存在争论^[13]。

水合物在多孔介质中的贮存状态会引起孔隙度及孔隙结构的改变，进而引起渗透率的变化，水合物在颗粒表面或颗粒接触处形成，对渗透率的影响比较小；水合物在孔隙中心合成，对渗透率的影

响比较大。若水合物合成于孔与孔之间的吼道处，渗透率会急剧下降^[21]。DAI 等^[24]的实验研究表明，多孔介质中水合物的贮存状态对渗透率下降指数 N 影响强烈，当水合物均匀地合成于颗粒表面或颗粒接触处时，实验结果与 Masuda 模型 $N = 1.25$ 的值吻合；当水合物均匀地合成于多孔介质孔隙中心时，实验结果与 Masuda 模型 $N = 25$ 的值吻合；当水合物不均匀分布时，实验结果与 Masuda 模型 $N = 5$ 的值吻合。

SAKAMOTO 等^[25]根据 Masuda 模型建立的模型如式(11)、式(12)。

$$K = K_0(1 - S_H)^{N_1} \quad (S_H \leq S_{H1max}) \quad (11)$$

$$K = K_0(1 - S_{H1max})^{N_1} \left(\frac{1 - S_H}{1 - S_{H1max}} \right)^{N_2} \quad (S_H > S_{H1max}) \quad (12)$$

其中， $N_1 = 10.384S_{H1}^2 - 27.773S_{H1} + 13.639$ 。

本文中 $S_{H1max} = 35\%$ ，即 $0 \leq S_H < 35\%$ ，由此可计算出 $5.2 < N_1 \leq 13.6$ 。

本文中，水合物饱和度由 0 增大到 9.9% 时，渗透率测量值急剧下降，这说明水合物合成于孔隙中心或者孔与孔之间的喉道处，则由以上分析知， $5 < N \leq 13$ 。而 Masuda 下降模型中，当水合物合成于多孔介质喉道时，渗透率下降指数 N 会增加，所以本文取 $N = 10, 13$ 。本文中将实验结果和以上模型进行了对比，对比结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出，实验结果与 Masuda 下降模型 $N = 13$ 的值比较吻合，尽管 S_H 为 15.8%、17.7% 时，渗透率的实验值比 Masuda 下降模型的计算结果稍大，可能是因为注水的过程中有少量水合物分解，导致渗透率值增大。

3 结论

本文利用天然气水合物渗透率测试实验系统，研究了石英砂中甲烷水合物合成过程的温度、压力和三相饱和度变化，以及不同水合物饱和度下渗透率的变化特性，可以得出以下结论。

(1) 水合物合成过程的初始阶段的气体消耗速率非常快，随后不断减慢，但是二次注水和三次注水能显著提高水合物生成驱动力。

(2) “合成-注水-再合成”的合成方式，可以有效降低水合物样品的气体饱和度，从而有效降低渗流过程中剩余气体对液相水的黏性阻力。

(3) 水合物饱和度的增加会引起渗透率逐渐下降，并且当水合物饱和度较低时 ($S_H < 10\%$)，水合物固体对多孔介质孔隙的堵塞作用更明显，所以渗透率急剧下降；而在相对高的饱和度下 ($S_H >$

10%)，渗透率下降速率逐渐降低。

(4) 将测量结果与 Kozeny 颗粒模型、平行毛细管模型和 Masuda 下降模型进行了对比，发现测量结果与 Masuda 渗透率下降模型 $N=13$ 的值比较吻合。

参考文献

- [1] KON C A, SLOAN E D. Natural gas hydrates: recent advances and challenges in energy and environmental applications[J]. *AIChE Journal*, 2007, 53 (7): 1636-1643.
- [2] 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.
FAN S S. Gas hydrate storage and transportation technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [3] 李栋梁, 樊栓狮. 天然气水合物资源开采方法研究[J]. *化工学报*, 2003, 54 (s1): 108-112.
LI D L, FAN S S. Natural gas production from hydrate[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2003, 54 (s1): 108-112.
- [4] 冯自平, 沈志远, 唐良广, 等. 水合物降压分解的实验及数值模拟[J]. *化工学报*, 2007, 58 (6): 1548-1553.
FENG Z P, SHEN Z Y, TANG L G, et al. Experimental and numerical studies of natural gas hydrate dissociation by depressurization in different scale hydrate reservoirs[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2007, 58 (6): 1548-1553.
- [5] MORIDIS G J, KOWALSKY M B, PRUESS K. Depressurization-induced gas production from class I hydrate deposits[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2007, 10 (5): 458-481.
- [6] 李刚, 李小森. 单井热吞吐开采南海神狐海域天然气水合物数值模拟[J]. *化工学报*, 2011, 62 (2): 458-468.
LI G, LI X S. Numerical simulation for gas production from hydrate accumulated in Shenhu Area South China Sea using huff and puff method[J]. *CIESC Journal*, 2011, 62 (2): 458-468.
- [7] ZENG Y C, ZHENG S, WU N Y. Numerical simulation of heat production potential from hot dry rock by water circulating through two horizontal wells at Desert Peak geothermal field[J]. *Energy*, 2013, 56 (1): 92-107.
- [8] FAN S S, ZHANG Y Z, TIAN G L, et al. Natural gas hydrate dissociation by presence of ethylene glycol[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20 (1): 324-326.
- [9] 许维秀, 李其京, 陈光进. 天然气水合物抑制剂研究进展[J]. *化工进展*, 2006, 25 (11): 1289-1293.
XU W X, LI Q J, CHEN G J. Progress in study of natural gas hydrate inhibitor[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006, 25 (11): 1289-1293.
- [10] 徐纯刚, 李小森, 陈朝阳. 水合物法分离二氧化碳的研究现状[J]. *化工进展*, 2011, 30 (4): 701-708.
XU C G, LI X S, CHEN Z Y. Research on hydrate-based carbon dioxide separation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30 (4): 701-708.
- [11] RUAN X K, SONG Y C, LIANG H F. Modeling the effect of permeability on methane gas production from hydrates in porous media[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2010, 29/30/31/32 (4): 1762-1767.
- [12] HONG H, POOLADI M, BISHNOI P R. Analytical modelling of gas production from hydrates in porous media[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2003, 42 (11): 45-56.
- [13] KUMAR A, MAINI B, BISHNOI P R, et al. Experimental determination of permeability in the presence of hydrates and its effect on the dissociation characteristics of gas hydrates in porous media[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2010, 70 (1/2): 114-122.
- [14] LI B, LI X S, LI G, et al. Measurements of water permeability in unconsolidated porous media with methane hydrate formation[J]. *Energies*, 2013, 6 (7): 3622-3636.
- [15] DELLI M L, GROZIC J L H. Experimental determination of permeability of porous media in the presence of gas hydrates[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, 120: 1-9.
- [16] JOHNSON A, PATIL S, DANDEKAR A. Experimental investigation of gas-water relative permeability for gas-hydrate-bearing sediments from the Mount Elbert Gas Hydrate Stratigraphic Test Well, Alaska North Slope[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28 (2): 419-426.
- [17] MINAGAWA H, NISHIKAWA Y, SAKAMOTO Y, et al. Permeability analysis of methane-hydrate bearing sediment: focused on the permeability of methane-hydrate bearing sediment in the eastern Nankai Trough in Japan[J]. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, 2009, 74 (5): 472-485.
- [18] MEYER C A, MCCLINTOCK M R B, SILVESTRI J. ASME steam tables: thermodynamic and transport properties of steam: comprising tables and charts for steam and water[M]// 6th ed. New York: American Society of Mechanical Engineers, 1993.
- [19] FENG J C, WANG Y, LI X S, et al. Investigation into optimization condition of thermal stimulation for hydrate dissociation in the sandy reservoir[J]. *Applied Energy*, 2015, 154: 995-1003.
- [20] LI X S, ZHANG Y, LI G, et al. Gas hydrate equilibrium dissociation conditions in porous media using two thermodynamic approaches[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40 (9): 1464-1474.
- [21] KLEINBERG R L, FLAUM C, GRIFFIN D D, et al. Deep sea NMR: methane hydrate growth habit in porous media and its relationship to hydraulic permeability, deposit accumulation, and submarine slope stability[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108 (B10): 2508-2524.
- [22] SPANGENBERG E. Modeling of the influence of gas hydrate content on the electrical properties of porous sediments[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106 (B4): 6535-6548.
- [23] MASUDA Y S, NAGANAWA S, ANDO S, et al. Numerical calculation of gas production performance from reservoirs containing natural gas hydrates[C]//SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 1997.
- [24] DAI S, SEOL Y. Water permeability in hydrate-bearing sediments: a pore-scale study[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41 (12): 4176-4184.
- [25] SAKAMOTO Y, KOMAI T, MIYAZAKI K, et al. Laboratory-scale experiments of the methane hydrate dissociation process in a porous media and numerical study for the estimation of permeability in methane hydrate reservoir[J]. *Journal of Thermodynamics*, 2010 (1): 9879-9891.