

石英砂中甲烷水合物渗透率实验与模型验证

李刚^{1,2,3} 李超^{1,2,3,4} 李小森^{1,2,3} 魏纳⁵

1. 中国科学院天然气水合物重点实验室 2. 中国科学院广州能源研究所
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室 4. 中国科学技术大学纳米科学技术学院
5. “油气藏地质及开发工程”国家重点实验室·西南石油大学

摘要 多孔介质渗透率是影响天然气水合物开采的重要物理参数,目前研究该参数所采用的测试手段和多孔介质差别很大,没有形成较为公认的实验手段和测量结果。为此,研制了含甲烷水合物多孔介质渗透率一维测试装置,利用该装置合成甲烷水合物,并在稳定流态条件下测量流入液态水的流体流量和压差;基于达西定律的基本原理,采用稳态法注水计算了 30~40 目石英砂中甲烷水合物体系的渗透率。结果表明:①该装置可以在稳定压力、温度的条件下,获得稳定流体流量和压差,满足达西定律的基本条件,进而计算出渗透率;②该装置可在渗透率试验中有效控制甲烷水合物饱和度,保证了含甲烷水合物石英砂渗透率测量的可靠性和可重复性;③甲烷水合物晶体在孔隙中心形成并逐渐生长,占据孔隙空间并阻碍流动通道,液相有效渗透率随甲烷水合物饱和度的增加而迅速降低;④ Masuda 模型、Dai 模型和 Li 模型渗透率参数值分别为 13.0、7.0 和 4.0 时,其计算的渗透率与实验结果吻合良好。结论认为,该研究成果为含甲烷水合物的多孔介质中流体渗透率的量化,提供了实验数据和理论计算依据。

关键词 多孔介质 石英砂 甲烷水合物 渗透率 饱和度 实验室模拟 数学模型 验证

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2017.12.008

The permeability experiment on the methane hydrate in quartz sands and its model verification

Li Gang^{1,2,3}, Li Chao^{1,2,3,4}, Li Xiaosen^{1,2,3} & Wei Na⁵

(1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 4. Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou, Jiangsu 215123, China; 5. State Key Laboratory of Oil & Gas Reservoir Geology and Exploitation//Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 37, ISSUE 12, pp.53-60, 12/25/2017. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: The permeability of porous media is an important physical parameter that affects the exploitation of natural gas hydrate. At present, however, the measurement methods and porous media used for investigating the permeability are so different that neither well-recognized experiment methods nor measurement results are available yet. In this paper, a one-dimensional test apparatus was developed to measure the permeability of porous media with methane hydrate. By virtue of this apparatus, methane hydrate was generated and the flow rate and pressure difference of inflow liquid water were measured in a stable flow pattern. Then, based on the basic principle of the Darcy's Law, the permeability of 30–40 mesh quartz sands with a methane hydrate system was calculated using steady-state water injection. And the experimental results were obtained. First, this apparatus can provide the flow rates and pressure differences of stable fluid under constant pressures and temperatures, so it satisfies the basic conditions of the Darcy's Law and consequently the permeability is calculated. Second, with this apparatus, the methane hydrate saturation in permeability experiments can be controlled effectively, so that the reliability and repeatability of permeability measurement of methane hydrate bearing quartz sands are ensured. Third, methane hydrate crystals are formed and gradually grow in the pore center, occupying the pore space and blocking the flow channel. And the liquid effective permeability decreases sharply with the increase of methane hydrate saturation. Fourth, the permeability calculated by the Masuda, Dai and Li models is 13.0, 7.0 and 4.0, respectively and the calculated values are in accordance with the experimental results. These research results provide experimental data and a theoretical calculation basis for the quantification of fluid permeability of methane hydrate bearing porous media.

Keywords: Porous media; Quartz sand; Methane hydrate; Permeability; Saturation; Experimental simulation; Mathematical model; Verification

基金项目: 国家自然科学基金项目“多孔介质骨架结构对天然气水合物分解影响机理研究”(编号:51676196)、国家自然科学基金重点项目“天然气水合物分解机理及调控方法研究”(编号:51736009)、国家自然科学基金项目“沉积物中天然气水合物三维分解动力学及影响机制研究”(编号:51376183)、中国科学院前沿科学重点研究项目“沉积物中天然气水合物分解动力学研究”(编号:QYZDB-SSW-JSC028)、广东省自然科学基金项目“天然气水合物在多孔介质中的分解动力学研究”(编号:2014A030313669)。

作者简介: 李刚, 1981 年生, 副研究员, 博士; 从事天然气水合物分解动力学、开采实验和数值模拟方面的研究工作。地址:(510640) 广东省广州市天河区能源路 2 号。电话:(020) 87048054。ORCID: 0000-0002-4549-293X。E-mail: ligang@ms.giec.ac.cn

通信作者: 李小森, 1967 年生, 研究员, 博士生导师; 从事天然气水合物开采模拟与综合应用技术方面的研究工作。地址:(510640) 广东省广州市天河区能源路 2 号。电话:(020) 87057037。E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn

0 引言

天然气水合物(Natural Gas Hydrate, 缩写为NGH)的主体是甲烷水合物(Methane hydrate, 缩写为MH)。NGH在自然界中分布广泛,通常存在于深海和冻土区中^[1-2],被认为是极具潜力的替代能源,逐渐吸引了世界各国学者的重视和深入研究^[3-4]。NGH的分解原理是打破其热力学平衡条件,基本方法包括降压法^[5-6]、热激法^[7-9]、化学法^[10-12]和二氧化碳置换法^[13-14]等。在NGH的开采过程中,沉积物体系的渗透率是非常重要的基本物理参数,沉积物的粒径、孔径分布、比表面积以及固态甲烷水合物的饱和度分布等对渗透率有重要影响。针对特定的沉积物孔隙结构^[15],甲烷水合物的饱和度是关键的影响参数,因此其量化研究对于NGH基础研究和工程开采具有重要价值。

国内外学者针对含甲烷水合物的多孔介质的渗透率陆续展开实验和理论研究。实验直接测量是获得含甲烷水合物的不同多孔介质渗透率的基本手段和重要基础,测量方法主要包括非稳态法和稳态法。非稳态法是指流体在孔隙结构内的渗流过程中,温度、压力、压差等均随时间发生变化,利用微积分的方法计算渗透率。采用非稳态法的报道较少,Jaiswal等^[16]采用JBN非稳态法实验研究了含甲烷水合物沉积物有效渗透率及气液相对渗透率与甲烷水合物饱和度的关系,发现非稳态流动下相对渗透率主要受沉积物孔隙分布和孔隙中甲烷水合物饱和度的影响。稳态法是指流体(气体或者液体)在稳定的渗流状态下通过多孔介质孔隙结构,测量孔隙结构两端压力差和体积流量,利用达西定律计算渗透率。稳态法原理简单,操作方便,测量结果的稳定性和一致性较好,因此,目前大多数实验研究均采用该方法。

在数学模型方面,Delli等^[17]用粒径为600~852 μm的Ottawa 20/30硅砂(平均粒径720 μm)模拟多孔介质,采用部分水饱和的方法合成不同饱和度的CO₂水合物,甲烷水合物饱和度可高达45%,然后在稳态条件下测量液态水的有效渗透率。基于实验数据,并综合颗粒包裹和孔隙填充两种甲烷水合物分布类型,得出含甲烷水合物多孔介质渗透率混合权重模型,其中权重系数与甲烷水合物饱和度有关。宋永臣等^[18]采用日本AS-ONE公司生产的系列玻璃砂模拟多孔介质,用蒸馏水测量甲烷水合物对多孔介质渗透率的影响,发现甲烷水合物饱和度对渗透率曲线呈指数关系,拟合实验结果得到玻璃砂渗透率模

型。但该模型只适用于BZ-01、BZ-02玻璃砂,对其他玻璃砂未进行验证。Masuda等^[19-20]将多孔介质假设为毛细管,并认为甲烷水合物在毛细管内壁生成,提出数学模型用于描述含甲烷水合物多孔介质的绝对渗透率与相对渗透率和甲烷水合物饱和度的关系,其中渗透率下降指数 N 取决于多孔介质的孔隙结构,数值从1~25之间变化,但是未明确 N 取值的物理解释和依据。Dai和Seol等^[21]建立了迂曲度和比表面积的乘积与甲烷水合物饱和度的线性关系,进而提出一个孔隙网络模型来描述水的相对渗透率与甲烷水合物饱和度之间的关系,研究甲烷水合物在孔隙中的贮存状态和不均一性对渗透率的影响。模拟结果表明,沉积物中甲烷水合物含量的增加会减小孔隙度并提高迂曲度。该模型参数形式简单,计算结果与实验结果吻合较好。然而该乘积参数的选取依赖于实验数据,对特定多孔介质需要进行实验测量来进行确定。

在实验研究方面,Kleinberg等^[22]采用NMR法测量了含甲烷水合物的Berea砂岩的渗透率,并采用了在核磁共振测井中广泛应用的Kenyon公式计算了水的相对渗透率,从对含甲烷水合物的5号Berea砂岩的渗透率测量表明,甲烷水合物在砂岩孔隙中心形成,而在非岩石表面形成。Johnson等^[23]测量了来自美国阿拉斯加北坡阿尔伯特山的沉积物样品气、液相对渗透率,其颗粒孔径分布范围为31~125 μm。他们采用氮气在稳定的流速和差压条件下进行测量,结果表明甲烷水合物(饱和度1.5%~36%)能够显著降低多孔介质的渗透率。Kumar等^[24]采用粒径88.90~149.86 μm玻璃珠和CO₂气体,利用稳定注入CO₂气体的方法进行含甲烷水合物多孔介质渗透率实验测量,在不含甲烷水合物条件下绝对渗透率测量结果为66.9 D。他们将实验结果与Masuda模型进行比较发现,当甲烷水合物饱和度小于35%时,甲烷水合物趋向于在颗粒表面生成,渗透率下降指数 $N=3$ 时与实验结果吻合。并且 N 随着甲烷水合物饱和度增加而不断增大,对于甲烷水合物饱和度为42%和49%来说, N 分别等于4和5。当甲烷水合物饱和度介于35%和49%之间时,甲烷水合物则趋向于占据孔隙中心。文中假设反应釜内的初始水全部转化为甲烷水合物,但未给出理论依据。Sakamoto等^[25]建立了含甲烷水合物与不含甲烷水合物的多孔介质渗透率的关联式,与上述Masuda等的公式类似,不同之处在于他们将渗透率下降指数 N 与甲烷水合物饱和度相关联。他们采用3种不同的岩心(Toyoura砂、

7 号和 8 号硅砂) 进行水的相对渗透率测量, 研究发现, 在不同的多孔介质种类 (如砂质、淤泥、黏土、玻璃珠、各种天然与人造沉积物等)、甲烷水合物合成气以及渗透率测量气体 (甲烷、 CO_2 、氮气等) 中, 在甲烷水合物饱和度和聚积方式等实验条件下, 其实验结果差异巨大, 需要针对特定的多孔介质分别开展实验测量。Minagawa 等^[26] 分别利用 Toyoura 砂、日本进口标准 7 号砂和 8 号砂制备多孔介质试样, 开展了不同甲烷水合物饱和度条件下渗透率测量实验。结果表明, 液态水测量的渗透率受甲烷水合物在孔隙中分布控制。不同多孔介质条件下的实验结果与 Masuda 等模型对比发现, N 值从 2.5 ~ 9.8 变化。他们^[27] 利用核磁共振 (NMR) 波谱研究了含甲烷水合物多孔介质有效渗透率与介质孔径分布的关系, 并与渗流实验结果进行对比, 研究发现甲烷水合物分解过程中通过 NMR 光谱计算的渗透率值与通过达西定律计算的液态水的渗透率值相近, 由此提供了另外一种分析多孔介质渗透率的实验方法。Daigle 等^[28] 结合 NMR 横向弛豫时间数据与伽马射线数据估算细颗粒沉积物的渗透率, 结果表明: 当甲烷水合物均匀分布于沉积物中时, NMR 数据可以用于渗透率的估算。同时, 将基于 NMR 的 SDR (Schlumberger-Doll Research) 渗透率经验方程与 Kozeny 方程进行对比, 发现 SDR 方程中的常数 A 与沉积物孔隙形状因子和迂曲度有关, 即受孔隙结构影响。由此可见, 目前研究所采用的测试手段和多孔介质差别很大, 没有形成较为公认的实验研究手段和测量结果, 需要针对特定多孔介质开展系统性的研究。

笔者自行研制了含甲烷水合物的多孔介质渗透

率一维测试实验装置, 在高压反应釜中原位合成甲烷水合物, 可精确控制甲烷水合物的饱和度。基于注入稳定流量液态水的稳态法, 测量所注入液态水的流量和反应釜进出口压力差, 结合水的动力黏度、反应釜横截面积和内部有效长度, 利用达西定律计算多孔介质体系的渗透率。笔者还开展了不含甲烷水合物的纯石英砂的绝对渗透率测量实验, 并在一定甲烷水合物饱和度条件下, 利用去离子水测量含甲烷水合物的石英砂的液相有效渗透率。在上述实验数据的基础上, 得出不同数学模型中的渗透率下降指数的取值, 提出针对一定粒径范围石英砂的渗透率计算参数选取范围。

1 渗透率实验

1.1 实验装置与材料

图 1 是含甲烷水合物的多孔介质渗透率实验装置示意图。本装置可在高压反应釜中保持稳定热力学状态条件下, 进行甲烷水合物原位合成。高压反应釜内部为圆柱形, 耐压 25 MPa、内径 20 mm、内部有效长度 250 mm, 通过注去离子水测得的内部有效体积为 81.80 mL, 内壁经过打磨处理形成粗糙表面, 避免流体在多孔介质和壁面之间窜流而影响渗透率测量结果。反应釜内部安装有 T_1 、 T_2 、 T_3 等 3 支温度传感器 (Pt 100 铂热电阻, 测量范围 $-15 \sim 90$ $^{\circ}\text{C}$, 精度 ± 0.1 $^{\circ}\text{C}$)。 T_1 和 T_3 分别距离反应釜内部顶端和底部 15 mm, T_2 位于反应釜正中心。2 支由瑞士 Trafag 公司生产的 NAT8251.34.2517 型压力传感器 P_1 和 P_2 分别用于测量反应釜进、出口压力, 测量范围

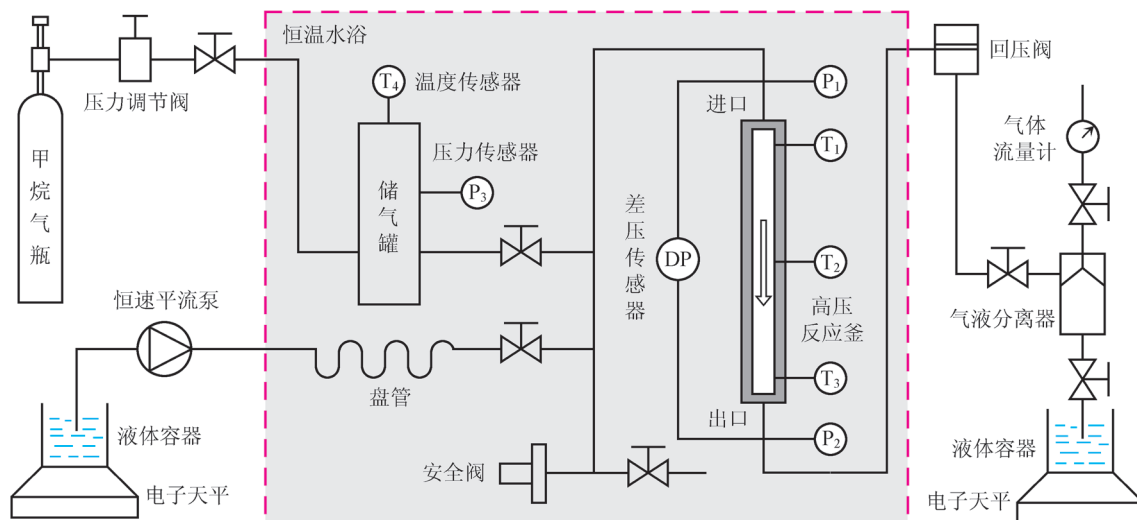


图 1 石英砂中甲烷水合物渗透率实验装置示意图

0 ~ 25 MPa, 精度 0.25%。由美国 Honeywell 公司制造的 STD730—E1AC4AS 型微差压传感器 DP 用于测量反应釜两端差压, 量程为 0 ~ 400 kPa, 精度 0.25%。高压反应釜进口处连接安全阀, 防止反应釜内部压力过高损坏仪器。储气罐向反应釜内部提供高压气体, 耐压 34 MPa, 内部有效体积 251.5 mL。温度传感器 T_4 和压力传感器 P_3 分别用于测量储气罐内温度和压力, 型号分别与 T_1 和 P_1 相同。液体在进入高压反应釜前, 先经过 1 根 5 m 长的盘管, 用于使注入的液体的温度与反应釜内温度相同。高压反应釜, 储气罐, 安全阀和盘管均置于恒温水浴内部, 恒温水浴的温度控制范围 $-5 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 精度 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。恒速平流泵, 北京创新通恒有限公司生产的 HPLC 3000A 型, 压力范围 0 ~ 30 MPa, 量程 0 ~ 50 mL/min, 精度 $\pm 0.01 \text{ mL/min}$, 为高压反应釜提供高压条件下稳定的液体注入速度。高压反应釜出口压力由回压阀控制, 压力控制范围 0 ~ 30 MPa, 控制精度 $\pm 0.02 \text{ MPa}$ 。流体经回压阀流出后, 采用气液分离器进行分离计量。笔者采用去离子水进行的渗透率测量, 反应釜出口的气体流量较小; 北京七星华创 D07—19B 型气体流量控制器计量, 量程 2 ~ 200 mL/min, 精度 1%。通过恒速平流泵注入和经过气液分离器产出的水的质量分别由 2 台德国 Sartorius 公司制造的 BS2202S 型电子天平进行实时计量, 量程 0 ~ 2 200 g, 精度 $\pm 0.01 \text{ g}$ 。温度传感器、压力传感器、差压传感器、电子天平和气体流量计均与数据采集系统连接。由于甲烷水合物生成时间一般长达几天甚至十几天, 采集时间间隔为 5 min。渗透率测量过程持续时间短, 采集时间间隔为 15 ~ 30 s。

笔者所用的甲烷气体纯度为 99.9%, 由佛山华特气体有限公司提供。去离子水为 GREEN—10T 型实验室超纯水器制备, 由南京易普易达科技发展有限公司生产。所采用的多孔介质为 30 ~ 40 目石英砂, 由天津市大茂化学试剂厂提供。图 2 绘出了石英砂颗粒的粒径分布和体积加权平均直径, 由英国 Malvern 仪器有限公司生产的 Mastersizer 2000E 型激光微米粒度仪测量。其中, 测量结果 1 到结果 3 的体积加权平均直径分别为 668.433 μm 、709.481 μm 、676.710 μm 。

1.2 实验过程与结果

渗透率实验的总体步骤包括以下几步。

1.2.1 甲烷水合物合成前准备

在高压反应釜中紧密填充上述石英砂颗粒, 将反应釜置于恒温水浴中, 并将水浴温度调节至 $8.5 \text{ }^\circ\text{C}$

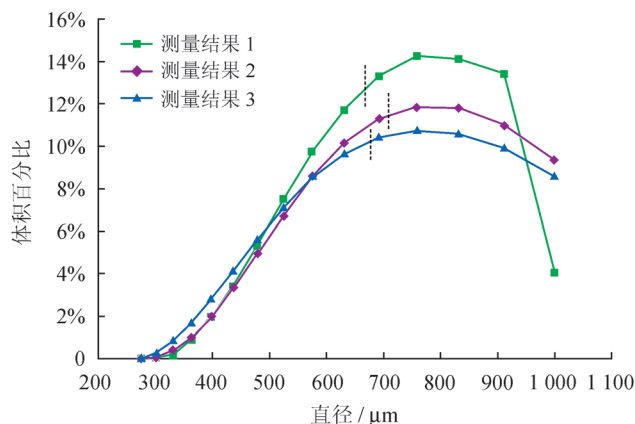


图 2 石英砂粒径分布和体积加权平均直径图

左右, 为整个实验提供稳定的环境温度。利用真空泵进行两次排空以去除釜内空气等杂质。向反应釜中注入足量的去离子水, 进、出口电子天平测得的质量差 37.52 g 即进入反应釜的液体量。假设水为不可压缩流体, 水的密度为 1.0 g/mL , 计算得出反应釜内孔隙体积为 37.52 mL, 孔隙度为 $(37.52 \div 81.80) \times 100\% = 45.87\%$ 。

1.2.2 原位定容合成甲烷水合物

表 1 给出了甲烷水合物合成后液相饱和度 (S_A) 和甲烷水合物饱和度 (S_H)。笔者以实验 6 为典型进行实验过程详细说明。图 3 绘出了实验 6 中甲烷水合物合成过程进口、出口压力和液相、甲烷水合物饱和度随时间变化的曲线。环境温度 $8.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 所对应的甲烷水合物相平衡压力约为 5.8 MPa。通过储气罐向反应釜内注入足量的甲烷气体, 使釜内压力升高到 18.0 MPa, 该压力远高于甲烷水合物相平衡压力, 足以提供甲烷水合物合成所需要的驱动力。关闭反应釜进、出口阀门, 使甲烷水合物在定容条件下逐渐合成。如图 3 所示, 实验 6 的第 1 543 min 完成二次注水 3.85 g, 使出口压力从 13.8 MPa 显著增加到 20.3 MPa, S_A 从 54.62% 增加到 64.88%。与此同时, 甲烷水合物的饱和度逐渐增大。待系统压力降低到一定程度, 甲烷水合物饱和度达到预定值时, 停止合成甲烷水合物, 开始稳定注水测量渗透率。甲烷水合物合成过程持续时间一般为 2 ~ 5 d, 甚至更长, 取决于反应釜的体积、初始气液饱和度及气液分布等多种因素。

1.2.3 稳态法注水渗透率测定

如前文所述, 稳态法是常用、可靠的渗透率测量方法。应用稳态法进行水的有效渗透率测量, 在

表 1 甲烷水合物合成后饱和度、水的黏度和渗透率测量结果表

实验编号	液相饱和度	甲烷水合物饱和度	压力 /MPa	温度 /℃	水的动力黏度 / (Pa · s)	有效渗透率 /D	渗透率比
0	100.00%	0	15.4	8.52	1.347	52.32 (绝对)	1.000
1	80.58%	2.74%	15.2	8.20	1.360	31.54	0.603
2	75.87%	4.68%	16.0	8.60	1.343	28.23	0.540
3	72.92%	7.79%	15.4	8.63	1.345	22.48	0.430
4	62.48%	9.13%	17.3	8.37	1.351	11.57	0.221
5	55.72%	12.86%	15.1	8.70	1.340	13.00	0.248
6	62.44%	15.55%	15.4	8.48	1.348	5.45	0.104
7	62.62%	15.96%	15.0	8.86	1.334	7.69	0.147
8	52.20%	23.29%	15.4	8.38	1.352	1.01	0.019

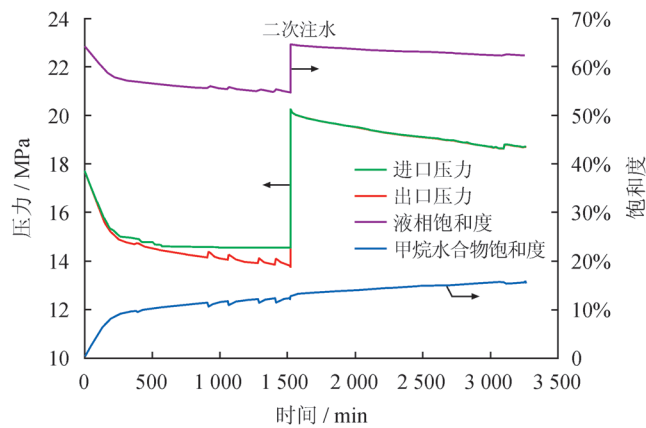


图 3 甲烷水合物合成过程压力和饱和度变化曲线图

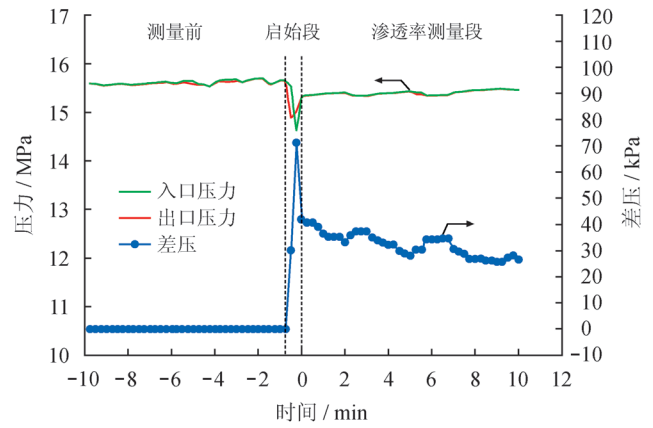


图 4 渗透率测量前、后压力和差压变化曲线图

实验过程中保持系统压力和注入流体流量稳定。通过回压阀控制出口压力为 15.5 MPa 左右，用恒速平流泵以 10 mL/min 左右的速率向反应釜注入工作温度下的去离子水。实验过程中记录反应釜两端差压，注水和产水速率，并利用达西定律计算水的渗透率。普遍的达西公式为：

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

式中 K 表示有效渗透率， D ； μ 表示流体的动力黏度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ； Q 表示流体流过反应釜的流量， m^3/s ； A 表示反应釜横截面积， m^2 ，反应釜内部有效长度 $L = 250 \text{ mm}$ ，内部半径 $r = 10 \text{ mm}$ ，其横截面积 $A = \pi r^2 = 3.14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ； Δp 表示反应釜两端差压， Pa 。

图 4 绘出了表 1 中的实验 6 含甲烷水合物石英砂水的渗透率测量前后，进口和出口压力以及差压变化过程。图 4 中 0 min 时刻前是测量前的准备阶段和起始段，0 min 时刻开始进行渗透率测量。如图 4 所示，在渗透率测量段（0 min 之后）系统压力始终维持在

15.4 MPa ($\pm 0.08 \text{ MPa}$)。同时，差压随着测量的进行略有下降，反应釜两端差压为 32.38 kPa，这主要是由于持续注入不含甲烷溶解气的去离子水，使得反应釜中有少量甲烷水合物分解，导致渗透率略有下降引起的，与 Minagawa 等^[26]的研究结果一致。渗透率测量过程中的平均注水速率和出水速率分别为 9.93 g/min 和 9.55 g/min，两者平均值为 9.74 g/min。假设去离子水的密度为 $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。由此可计算流体流过反应釜的流量为 $1.62 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ 。

表 1 给出了渗透率测量过程中的系统压力、温度、水的动力黏度、水的有效渗透率和渗透率比的计算结果。去离子水的动力黏度值 (μ) 根据 Meyer 等^[29]的黏度模型计算，表明是系统压力和温度的函数。当石英砂中不含甲烷水合物时，水的有效渗透率 ($S_H = 0$) 等于石英砂的绝对渗透率。有学者将含甲烷水合物与不含甲烷水合物多孔介质渗透率的比值定义为水相的相对渗透率，如 Delli 等^[17]、Dai 等^[21]、Kleinberg 等^[22]和 Johnson 等^[23]，然而，实际的测量过程仅采

用单一气相或者液相进行渗透率测量，直接定义为相对渗透率存在争议。Masuda 等^[19-20]、Kumar 等^[24]和 Sakamoto 等^[25]均直接将含甲烷水合物多孔介质中水的有效渗透率 (K_{SH}) 表达为不含甲烷水合物多孔介质的绝对渗透率和甲烷水合物饱和度 (S_H) 之间的关系式。笔者定义了渗透率比 (K_r) 为：

$$K_r = \frac{K_{SH}}{K_0} \quad (2)$$

式中 K_r 表示渗透率比，无量纲； K_{SH} 表示含甲烷水合物多孔介质中水的有效渗透率， D ； K_0 表示不含甲烷水合物多孔介质的绝对渗透率， D ，当石英砂中不含甲烷水合物时， $K_r = 1.0$ 。

2 数学模型验证

图 5 绘出了渗透率比随甲烷水合物饱和度的变化曲线，包含表 1 中的实验数据和几种常见数学模型的验证结果和参数取值。

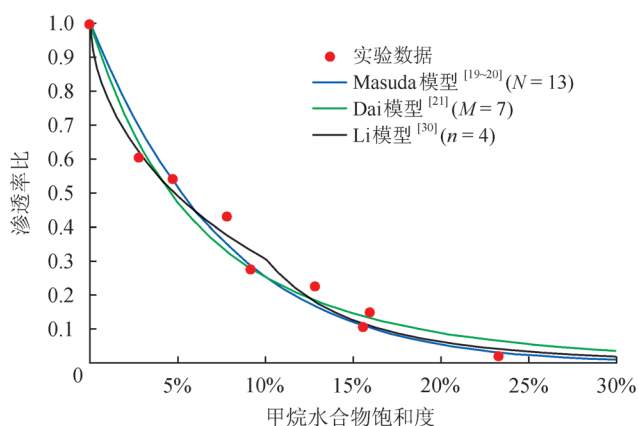


图 5 渗透率比随甲烷水合物饱和度变化曲线图

2.1 Masuda 模型

Masuda 等^[19-20]的数学模型直接将 K_r 表示成甲烷水合物饱和度 (S_H) 的函数，即

$$K_r = (1 - S_H)^N \quad (3)$$

式中 S_H 表示甲烷水合物饱和度，无量纲； N 表示渗透率下降指数 (Masuda 模型)，无量纲。

渗透率下降指数 (N) 的取值范围较广 (1 ~ 25)，影响因素非常复杂，选取依据存在较大的争议^[22,24-26]。Kleinberg 等^[22]认为，在考虑固态的甲烷水合物在孔隙喉道的情况下 N 值增大。Kumar 等^[24]的实验结果表明，甲烷水合物饱和度 (S_H) 从 35% 增大到 49% 时， N 值从 3 增大到 5。与之恰恰相反，Sakamoto 等^[25]认为随着 S_H 的增加 (如 1% ~ 50%)， N 值逐渐减小 (如

13.4 ~ 2.4)。Minagawa 等^[26]的实验结果显示对不同多孔介质， N 值从 2.5 ~ 9.8 变化。在本文的实验条件下， N 取值为 13 时与实验结果吻合较好。

2.2 Dai 模型

Dai 等^[21]提出的数学模型中有效渗透率与绝对渗透率的比值 (与本文所定义的 K_r 的物理意义相同) 的计算公式为：

$$K_r = \frac{(1 - S_H)^3}{(1 + MS_H)^2} \quad (4)$$

式中 M 表示渗透率参数 (Dai 模型)，无量纲。

其中， M 的取值取决于多孔介质的种类、颗粒分布、孔隙大小等影响迂曲度和比表面积等多种因素，他们给出的取值范围较广，介于 0.1 ~ 4 之间，一般来说，颗粒越小，所构成的孔隙空间也越小，同时迂曲度增大，比表面积也增大，因此 M 的取值也越大。基于本文所采用的石英砂及其填充方式所取得的实验结果，与上述模型对比发现 M 取值在 6 ~ 8 之间，其中以 $M = 7$ 时吻合较好。由此可见，不同多孔介质条件下，含甲烷水合物多孔介质渗透率的实验测量结果存在较大的差异。

2.3 Li 模型

Li 等^[30]在等径球体简单立方体堆积的基础上，分别推导出甲烷水合物饱和度低于和高于 10% 条件下，渗透率比和甲烷水合物饱和度的关联式。当 $S_H < 10\%$ 时，由于甲烷水合物晶体与孔隙体积之比较小，采用甲烷水合物在孔隙中心生长的圆柱体模型^[22]；当 $S_H > 10\%$ 时，随着甲烷水合物晶体不断长大，圆柱体模型预测结果不再适用，转而采用液相包裹多孔介质颗粒表面、甲烷水合物晶体占据剩余体积的模型。模拟和实验结果对比表明，多孔介质的孔隙度实验测量值与理论值 47.64% 非常接近，在 S_H 从 0 ~ 35% 条件下的实验测量结果与数学模型吻合良好，说明甲烷水合物晶体在孔隙中心形成并逐渐生长的假设条件成立，与前人的研究结果一致^[22,24]。更重要的是，在 $S_H < 35\%$ 的情况下， K_r 和 S_H 关联式和所采用的渗透率下降指数 (n) 的取值均是连续且一致的。对于更高的 S_H ，目前还缺乏相关的实验数据，有待于进一步研究。上述的数学模型如下：

$$K_r = \frac{(1 - S_H)^{n+2}}{(1 + S_H^{0.5})^2} \quad (S_H \leq 10\%) \quad (5)$$

$$K_r = \left[\frac{\pi(-2m^3 + 4.5m^2 - 2.5)}{6 - \pi} \right]^{n+2} \left(\frac{3\sqrt{2} - 4}{3m - 2m^2} \right)^2 \quad (S_H \geq 10\%) \quad (6)$$

式中 n 表示渗透率下降指数 (Li 模型), 无量纲; m 表示甲烷水合物晶体球形边界相对于多孔介质颗粒中心的半径与多孔介质颗粒半径之比。

其中, m 值介于 1 和 $2^{1/2}$ 之间, 所对应的 S_{H1} 分别为 1.00% ~ 7.33%, 而在模型计算过程中, 式 (6) 仅取 S_{H1} 高于 10% 的范围。 n 的取值取决于多孔介质的种类、颗粒粒径、颗粒表面光滑程度等诸多因素, 而且影响机制复杂, 一般取值范围介于 0.4 ~ 5.0 之间。总体来看, 多孔介质颗粒粒径越小, 表面越粗糙, n 的取值越大。如前文所述, 本文实验测量得出的孔隙度为 45.87%, 与 Li 模型^[30] 中的理论值 47.64% 接近。如图 5 所示, 当指数 n 值取为 4 时, 模型计算结果与本文实验结果吻合较好。

3 结 论

1) 在以石英砂为多孔介质的渗透率一维测试实验装置的基础上, 采用液态水分别进行甲烷水合物生成前后有效渗透率测试, 可以在稳定压力、温度的条件下获得稳定流体流量和压差, 满足达西定律的基本条件。整个渗透率测量过程维持几分钟, 既保证了足够时间的稳定测量, 也满足短时间内甲烷水合物微量分解的一般假设。说明本实验装置和测试手段的可靠性和准确性。

2) 通过气 / 液 / 甲烷水合物三相质量精确控制, 可在渗透率测量前有效控制甲烷水合物饱和度, 保证了含甲烷水合物石英砂的渗透率测量的可靠性和重复性。结果表明, 反应釜内孔隙度与等径球体简单立方体堆积方式的理论计算值非常接近, 由于甲烷水合物晶体的生长占据多孔介质孔隙空间和流动通道, 含甲烷水合物的石英砂的渗透率随着甲烷水合物饱和度的增加而迅速降低。

3) 常见的计算模型中渗透率下降指数的定义和取值各不相同, 由于多孔介质的复杂特性, 一般取值依赖于实验数据的积累。本文 30 ~ 40 目石英砂的实验结果表明, 甲烷水合物晶体在孔隙中心形成并逐渐生长, 与其他学者的研究结果一致。与 Masuda 模型、Dai 模型和 Li 模型对应的参数值分别为 13.0、7.0 和 4.0, 而且还分析了各个参数的主控因素、变化趋势和取值范围。

参 考 文 献

[1] Sloan ED Jr & Koh C. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

[2] Klauda JB & Sandler SI. Global distribution of methane hydrate in ocean sediment[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(2): 459-470.

[3] Collett T, Bahk JJ, Baker R, Boswell R, Divins D, Frye M, et al. Methane hydrates in nature—current knowledge and challenges[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2015, 60(2): 319-329.

[4] Makogon YF, Holditch SA & Makogon TY. Natural gas-hydrates—A potential energy source for the 21st Century[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56(1/3): 14-31.

[5] Li G, Li B, Li XS, Zhang Y & Wang Y. Experimental and numerical studies on gas production from methane hydrate in porous media by depressurization in pilot-scale hydrate simulator[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(10): 6300-6310.

[6] Heeschen KU, Abendroth S, Priegnitz M, Spangenberg E, Thaler J & Schicks JM. Gas production from methane hydrate: A laboratory simulation of the multistage depressurization test in Mallik, Northwest Territories, Canada[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(8): 6210-6219.

[7] Li G, Li XS, Wang Y & Zhang Y. Production behavior of methane hydrate in porous media using huff and puff method in a novel three-dimensional simulator[J]. Energy, 2011, 36(5): 3170-3178.

[8] Li G, Li XS, Li B & Wang Y. Methane hydrate dissociation using inverted five-spot water flooding method in cubic hydrate simulator[J]. Energy, 2014, 64: 298-306.

[9] Nair VC, Ramesh S, Ramadass GA & Sangwai JS. Influence of thermal stimulation on the methane hydrate dissociation in porous media under confined reservoir[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, 147: 547-559.

[10] Yousif MH. Effect of underinhibition with methanol and ethylene glycol on the hydrate-control process[J]. SPE Production & Facilities, 1998, 13(3): 184-189.

[11] Li G, Li XS, Tang LG & Zhang Y. Experimental investigation of production behavior of methane hydrate under ethylene glycol injection in unconsolidated sediment[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3388-3393.

[12] Li G, Wu DM, Li XS, Zhang Y, Lü QN & Wang Y. Experimental investigation into the production behavior of methane hydrate under methanol injection in quartz sand[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(5): 5411-5418.

[13] 孙建业, 刘乐乐, 王小文, 王菲菲, 刘昌岭. 沉积物中甲烷水合物的 CO₂ 置换实验 [J]. 天然气工业, 2015, 35(8): 56-62.
Sun Jianye, Liu Lele, Wang Xiaowen, Wang Feifei & Liu Changling. Experimental study on the replacement of methane hydrate in sediments with CO₂[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(8): 56-62.

[14] Khlebnikov VN, Antonov SV, Mishin AS, Bakulin DA, Khamidullina IV, 梁萌, 等. 一种新型 CO₂ 置换 CH₄ 水合物的开采方法 [J]. 天然气工业, 2016, 36(7): 40-47.
Khlebnikov VN, Antonov SV, Mishin AS, Bakulin DA, Khamidullina IV, Liang Meng, et al. A new method for the replacement of CH₄ with CO₂ in natural gas hydrate production[J]. Natural Gas Industry, 2016, 36(7): 40-47.

[15] 曾建邦, 胡高伟, 李隆键, 陈强, 吴能友, 王广君. 含天然气

- 水合物沉积物三维孔隙结构数值重建[J]. 天然气工业, 2016, 36(5): 128-135.
- Zeng Jianbang, Hu Gaowei, Li Longjian, Chen Qiang, Wu Nengyou & Wang Guangjun. Numerical reconstruction of 3D pore structure for gas hydrate bearing sediments[J]. Natural Gas Industry, 2016, 36(5): 128-135.
- [16] Jaiswal NJ. Measurement of gas-water relative permeabilities in hydrate systems[D]. Fairbanks: University of Alaska, 2004.
- [17] Delli ML & Grozic JLH. Experimental determination of permeability of porous media in the presence of gas hydrates[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014, 120: 1-9.
- [18] 宋永臣, 黄兴, 刘瑜, 杨明军. 含甲烷水合物多孔介质渗透性的实验研究[J]. 热科学与技术, 2010, 9(1): 51-57.
- Song Yongchen, Huang Xing, Liu Yu & Yang Mingjun. Experimental study of permeability of porous medium containing methane hydrate[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2010, 9(1): 51-57.
- [19] Masuda Y, Naganawa S, Ando S & Sato K. Numerical calculation of gas production performance from reservoirs containing natural gas hydrates[C]//Proceedings of the SPE Annual Technical Conference, 5-8 October 1997, San Antonio, Texas, USA.
- [20] Masuda Y, Fujinaga S, Naganawa S, Fujita K, Sato T & Hayashi Y. Modeling and experimental studies on dissociation of methane gas hydrates in Berea sandstone cores[C]//Proceedings of the 3rd International Conference on Gas Hydrates, 18-22 July 1999, Salt Lake City, Utah, USA.
- [21] Dai S & Seol Y. Water permeability in hydrate-bearing sediments: A pore-scale study[J]. Geophysical Research Letters, 2014, 41(12): 4176-4184.
- [22] Kleinberg RL, Flaum C, Griffin DD, Brewer PG, Malby GE, Peltzer ET, 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.
- [23] 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.
- [24] Kumar A, Maini B, Bishnoi PR, Clarke M, Zatsepina O & Srinivasan S. 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): 109-117.
- [25] Sakamoto Y, Komai T, Miyazaki K, Tenma N, Yamaguchi T & Zyvoloski G. 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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2010/452326>.
- [26] Minagawa H, Ohmura R, Kamata Y, Ebinuma T, Narita H & Masuda Y. Water permeability measurements of gas hydrate-bearing sediments[C]//Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates, 12-16 June 2005, Trondheim, Norway.
- [27] Minagawa H, Nishikawa Y, Ikeda I, Sakamoto Y, Miyazaki K, Takahara N, et al. Relation between permeability and pore-size distribution of methane-hydrate-bearing sediments[C]//Offshore Technology Conference, 5-8 May 2008, Houston, Texas, USA. DOI: <http://dx.doi.org/10.4043/19305-ms>.
- [28] Daigle H & Dugan B. Extending NMR data for permeability estimation in fine-grained sediments[J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(8): 1419-1427.
- [29] Meyer CA, McClintockm RB & Silvestrig 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.
- [30] Li G, Wu DM, Li XS, Lü QN, Li C & Zhang Y. Experimental measurement and mathematical model of permeability with methane hydrate in quartz sands[J]. Applied Energy, 2017, 202: 282-292.

(修改回稿日期 2017-10-17 编辑 韩晓渝)