

天然气水合物

# 多孔介质中 $\text{CO}_2$ 水合物饱和度 与阻抗关系模拟实验研究

陈 强<sup>1,2</sup>, 业渝光<sup>1,2</sup>, 孟庆国<sup>3</sup>, 刘昌岭<sup>1,2</sup>

(1. 国土资源部青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;

2. 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 山东 青岛 266071;

3. 青岛大学化学化工与环境学院, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 确定沉积物中天然气水合物饱和度是评估水合物资源、开发利用天然气水合物工作中的一项基础而关键的工作。利用青岛海洋地质研究所自主设计、研制的天然气水合物阻抗监测模拟实验装置, 研究了  $\text{CO}_2$  气体与去离子水在多孔介质中天然气水合物的生成与分解过程。指出: 天然气水合物生成过程会使多孔介质阻抗增大; 天然气水合物分解过程导致多孔介质阻抗减小。并且多孔介质的阻抗变化与反应体系的温度压力变化相互对应, 能够体现天然气水合物生成与分解各阶段的特点。此外, 还利用 Archie 公式, 使用天然气水合物的阻抗值计算多孔介质中水合物的饱和度, 得到了多孔介质中天然气水合物饱和度随反应时间的增长曲线。

**关键词:**  $\text{CO}_2$  水合物; 多孔介质; 电阻监测技术; 饱和度计算

**中图分类号:** TE132.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-1926(2009)02-0249-05

## 0 引言

天然气水合物是由天然气和水在一定的温度、压力条件下生成的一种非化学计量笼型晶体。水合物中水分子通过氢键作用形成具有一定尺寸空穴的晶格主体, 较小的气体分子被包容在空穴中, 从而形成外观类似冰的固体。现在已经发现的气体水合物结构有 4 种: I 型、II 型、H 型和新发现的一种水合物, 由生物分子和水分子生成<sup>[1]</sup>。以甲烷为成分的天然气水合物具有分布面积广、储量规模大、能量密度高、燃烧后污染少的特点, 近年来逐渐成为新类型替代能源的重点研究领域<sup>[2-6]</sup>。2007 年我国在南海北部陆坡试验了天然气水合物钻探取样并获得成功, 使水合物研究工作取得了突破性进展<sup>[7]</sup>。

水合物极易分解, 样品经历从原位取样到室内分析的过程后其状态会发生改变<sup>[8-9]</sup>, 因此通过现有的水合物取样技术来估算海洋沉积物中水合物饱和度有相当大的困难。目前, 地球物理测井方法是估

算水合物饱和度普遍采用的方法, 其中包括电阻率测井<sup>[10]</sup>。

国内外许多学者都通过电阻变化对水合物的饱和度进行过研究。Pearson 等<sup>[11]</sup>对实验室内水合物样品的阻抗变化进行了研究, 发现水合物饱和度随阻抗的升高而增加。Nobes 等<sup>[12]</sup>使用深海电阻探测系统在含水合物区的深海中测量, 结果发现, 如果由沉积物性质改变引起的阻抗变化小于由水合物存在而引起的阻抗变化或由水合物引起的阻抗变化大于 25%, 电阻探测系统可以发现水合物。Paull 等<sup>[13]</sup>在布莱克海台 ODP 164 站通过电阻率测井估算水合物的饱和度在 5% 左右。Riedel 等<sup>[14]</sup>利用电阻监测手段估算了在含水合物的沉积层中原位水合物饱和度。Erik Spangenberg 等<sup>[15]</sup>研究了甲烷水合物含量对沉积物电学性质的影响。实验发现样品随含水量由 100% 降至 5%, 沉积物阻抗从 5.1  $\Omega$  升高至 265  $\Omega$ , 循环水的阻抗由 1.39  $\Omega$  降低至 1.08  $\Omega$ 。

收稿日期: 2008-10-08; 修回日期: 2009-01-08.

基金项目: 中国海域天然气水合物资源调查评价专项项目 (编号: G2H200200202); 国家重点基础研究发展计划项目 (编号: 2009CB219503) 联合资助.

第一作者 E-mail: denniseasy@yahoo. com. cn.

刁少波等<sup>[16]</sup>采用阻抗测量技术研究了多孔介质中  $\text{CO}_2$  水合物的生成和分解过程。陈强等<sup>[17]</sup>利用电阻法对多孔介质中  $\text{CO}_2$  水合物成核过程进行研究,实验表明,电阻法能够明显的反映水合物生成过程成核阶段的特征,并建立了  $\text{CO}_2$  水合物成核速率与阻抗关系的模型。周锡堂等<sup>[18]</sup>利用电导性监测研究了天然气水合物的生成和分解过程。

总之,研究含水合物沉积层的电学性质是了解沉积物中水合物的一种重要手段。本文利用水合物模拟实验方法,进行了多孔介质中水合物饱和度和阻抗关系研究,以求进一步明确阻抗与水合物饱和度之间的对应关系,初步建立较成熟的阻抗监测方法,更好地服务于海洋天然气水合物的勘探与开发工作。

## 1 实验原理

本次研究采用高纯  $\text{CO}_2$  气体和去离子水在天然海砂中进行水合物模拟合成和分解,利用  $\text{CO}_2$  气体在水中电离作用来监测沉积物阻抗。在自然条件下,天然气水合物主要从 2 个方面影响海洋沉积物阻抗:水合物形成过程的排盐效应和水合物对多孔介质空隙的填充作用。本次研究使用去离子水进行模拟实验,可忽略排盐效应的影响,系统阻抗变化主要是由于水合物形成后占据空隙体积,从而减少多孔介质的有效导电空隙。实验采用  $\text{CO}_2$  气体是因为  $\text{CO}_2$  水合物能够生成和甲烷水合物相同的晶体结构并且  $\text{CO}_2$  与水的混合物相图与甲烷与水的相图非常相似,可以非常好地模拟自然成因的天然气水合物<sup>[19]</sup>。

## 2 实验装置

图 1 是天然气水合物电阻监测装置示意图。本套装置是青岛海洋地质研究所自主设计、研制的一套天然气水合物实验模拟装置,包括 6 个主要组成部分:①高压气源输出;②气体传输及流量控制;③反应釜;④温压控制;⑤阻抗测试系统;⑥数据采集处理。

高压气源由  $\text{CO}_2$  高压气瓶、空气增压机和气驱增压稳压输出设备等组成。反应釜内装有绝缘内筒,筒壁内侧上下分别安装了 1 组铂电极并与恒定电位仪相连接,用于测量铂电极之间多孔介质的阻抗。还安装了 2 只热电阻温度计,分别用来测量 2 组电极之间的温度。反应釜外层有夹套,通过冷却液在其中循环达到釜内恒温条件。恒温控制器可保

证最高  $85^\circ\text{C}$ 、最低  $-30^\circ\text{C}$  的温度范围,最佳恒温波动度仅为  $0.05^\circ\text{C}$ 。

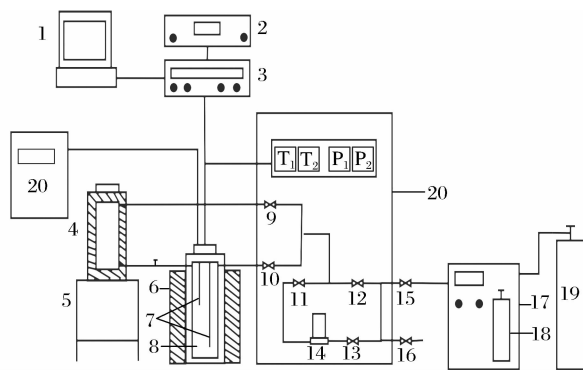


图 1 天然气水合物模拟实验装置示意

1 计算机;2 恒定电位仪;3 频响分析仪;4 饱含水制备釜;5 磁力搅拌器;6 水合物反应釜;7 热电阻温度计;8 反应釜内筒;9 饱含水制备釜进气口;10 反应釜进气口;11、12、13 气流控制阀;14 质量流量计;15 高压进气口;16 抽真空口;17 气驱增压稳压设备;18 稳压气瓶;19 高压气源;20 恒温控制器

## 3 实验方法与实验步骤

水合物成核实验中采用  $\text{CO}_2$  气体作为反应气,使用粒径为  $0.18\sim 0.25\text{ mm}$  的天然海砂作为多孔介质。 $\text{CO}_2$  水合物模拟实验过程主要有 5 个步骤:

(1)首先量取  $50\text{ mL}$  粒径为  $0.18\sim 0.25\text{ mm}$  的天然海砂装入反应釜内筒,然后向反应釜中加入  $20\text{ mL}$  去离子水。将温度探针插入内筒中的海砂中,同时将内筒上的电极连接到恒电位仪,最后把内筒放入反应釜中,封闭釜口。

(2)打开抽真空阀将整个水合物合成系统抽真空。待体系负压稳定后关闭抽真空口,打开气驱增压设备向反应釜内通入  $\text{CO}_2$  气体,使反应釜内压力增至实验设定值。

(3)启动恒温控制器使反应釜温度降至设定值。

(4)降温开始后启动恒电位仪和频响分析仪监测反应釜内筒的阻抗变化;使用温压传感器监测反应釜内温度压力变化。

(5)使用计算机中的数据采集监控软件对反应进行监控并收集数据。

## 4 结果与讨论

### 4.1 $\text{CO}_2$ 水合物生成和分解过程阻抗变化趋势

图 2 与图 3 分别是  $\text{CO}_2$  水合物生成过程与分解过程模拟实验得到的温压阻抗变化图。图 2 表明在水合物生成实验开始阶段,反应釜温度受恒温箱控制逐渐降低,受此影响釜内压力随之降低。实验

使用去离子水进行水合物合成,多孔介质的阻抗值主要受 CO<sub>2</sub> 在水中电离的离子浓度和活性影响。反应釜温度降低,CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度和离子活性都会减小,表现阻抗快速升高,这个阶段一直持续到水合物大量生成阶段,此时快速生成放出大量热能,引起釜内温度升高。受温度升高的影响,釜内多孔介质阻抗出现小幅降低。随后水合物合成增多,消耗多孔介质中的孔隙水,阻抗不断升高。从水合物合成图可以看出多孔介质的阻抗能够反映其中水合物含量的变化。

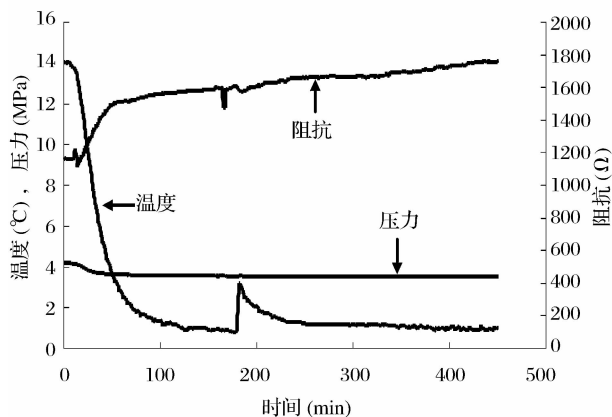


图 2 CO<sub>2</sub> 水合物合成过程温度、压力、阻抗变化曲线

图 3 是 CO<sub>2</sub> 水合物在多孔介质中分解过程的温压阻抗变化图。当反应釜内水合物饱和度很高时,多孔介质基本处于绝缘状态,阻抗值非常大。随着反应釜温度升高,阻抗开始降低,减小速率与温度变化有很好的对应关系,直至水合物分解开始。从图 3 的 A 区域表示的是水合物分解过程,可以看出此阶段温度升高速率减小,多孔介质阻抗降低速率增加。

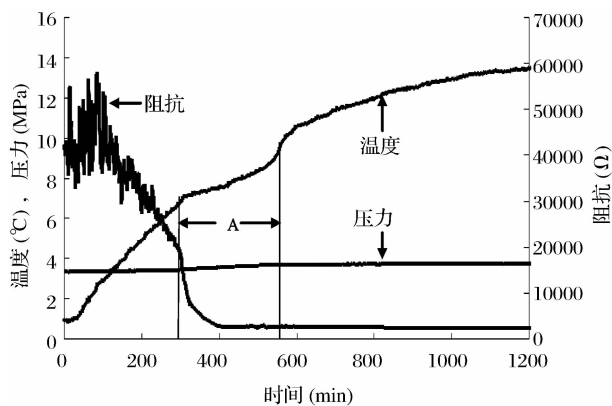


图 3 CO<sub>2</sub> 水合物分解过程温度、压力、阻抗变化曲线

图 4 给出了包含图 3 中 A 区域的水合物分解实际监测温度值和无水合物情况下温度自然变化值,两者差异很大,因此,可以确认这个阶段是水合

物分解阶段。CO<sub>2</sub> 气体在高压釜内会快速溶解入水合物分解产生的大量孔隙水中,造成阻抗快速降低。

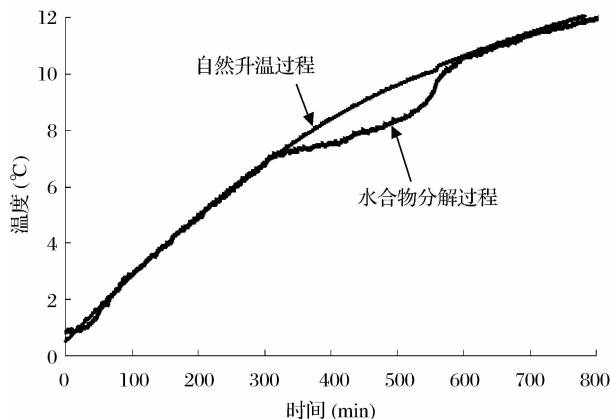


图 4 CO<sub>2</sub> 水合物分解过程实测温度与自然升温温度对比

#### 4.2 多孔介质中水合物阻抗计算方法

当被测量多孔介质孔隙度和含水饱和度已知时,通过 Archie 公式(式(1))可以通过实测的阻抗值计算多孔介质中孔隙水的阻抗。

$$R_t = a R_f S_w^{-n} \varphi^{-m} \quad (1)$$

式中: $R_t$  为实测多孔介质阻抗; $R_f$  为多孔介质孔隙水阻抗; $S_w$  为含水饱和度; $\varphi$  表示多孔介质孔隙度; $a$ 、 $m$ 、 $n$  均为 Archie 系数。对于海底以下 20 m 的沉积物来说, $a$ 、 $m$ 、 $n$  的取值分别为 0.967、2.81、1.96<sup>[15]</sup>;对于浅层沉积物,Archie 系数取值分别为  $a=1.35$ 、 $m=1.76$ <sup>[15]</sup>。

多孔介质中水合物形成时消耗孔隙水,在含盐量不变的情况下孔隙水的盐度逐渐增高。大多数情况下,填充多孔介质孔隙的只有孔隙水和水合物,孔隙水的饱和度减少量应等于水合物饱和度的增加量。因此,天然气水合物饱和度可以通过计算多孔介质孔隙水盐度的稀释倍数得到<sup>[10]</sup>。

$$S_h = 1 - \text{Salinity}_{\text{core}} / \text{Salinity}_{\text{reference}} \quad (2)$$

式中: $S_h$  为天然气水合物饱和度; $\text{Salinity}_{\text{core}}$  和  $\text{Salinity}_{\text{reference}}$  分别为实测孔隙水盐度和无水合物的孔隙水标准盐度。

因为孔隙水阻抗  $R_f$  与孔隙水盐度成反比,因此式(2)可写成:

$$S_h = 1 - R_{f(\text{seawater})} / R_f \quad (3)$$

式中: $R_{f(\text{seawater})}$  为孔隙水在不含水合物情况下的标准阻抗。

本次实验中,采用去离子水作为反应物,孔隙水导电能力主要靠 CO<sub>2</sub> 溶解气的电离离子提供。在水合物合成过程中,反应釜温度压力变化幅度不大,

可以认为  $\text{CO}_2$  气体的溶解度是不变的,在这种情况下,  $R_t$  不变,阻抗变化是由于多孔介质孔隙度变化引起的,两者成反比关系,孔隙度减小阻抗增大。而多孔介质孔隙度减小表明水合物饱和度增高,因此多孔介质实测阻抗值应与形成于其中的水合物饱和度成反比。如下式表示:

$$S_h = 1 - R_t / R_{t(\text{reference})} \quad (4)$$

式中:  $S_h$  为多孔介质水合物饱和度;  $R_t$  为多孔介质实测阻抗;  $R_{t(\text{reference})}$  为未生成水合物时多孔介质阻抗。

#### 4.3 $\text{CO}_2$ 水合物生成过程饱和度研究

通过以上分析可知多孔介质阻抗可以计算水合物饱和度。我们利用模拟实验所获得的数据进行了水合物生成各阶段饱和度值的试算。模拟实验实测到的多孔介质阻抗由两部分组成,即温度因素产生的阻抗和水合物生成产生的阻抗:  $R = R_t + R_h$  [17], 要计算水合物饱和度必须使用去掉温度因素影响的阻抗值。通过研究知道,反应釜内降温幅度与阻抗变化有一定的函数关系(图 5),在本次研究中  $R_t = -0.569 \cdot 9T^3 + 20.75T^2 - 279.34T + 3155.2$ 。因此,  $R_h = R - R_t$ , 其中  $R$  为实测值,  $R_t$  可通过拟合方程算出。

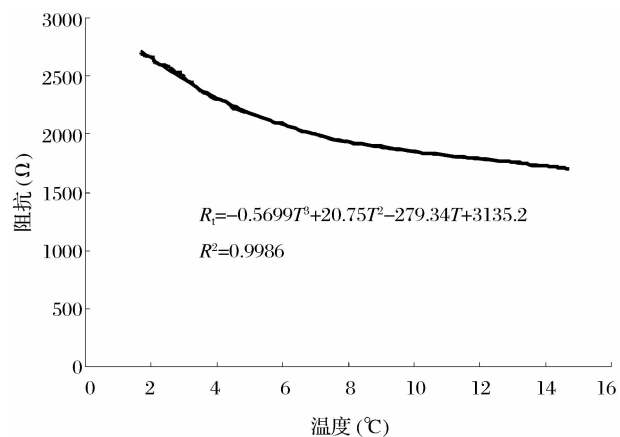


图 5 水合物降温合成过程多孔介质阻抗与温度关系

将计算出的  $R_h$  代入式(4)即可计算出在反应各时刻水合物饱和度大小,结果见图 6 所示。

图 6 表明反应釜开始降温阶段没有水合物生成,饱和度为零,到温度异常升高过程,水合物饱和度开始快速增大。而且,饱和度升高点在温度升高之前,我们认为是水合物成核过程所致 [17], 此时孔隙水中大量晶核聚集,因此阻抗已开始变大。随后,伴随着水合物大量生成,其饱和度值也快速增大,直至反应进行到 200 min 左右时水合物饱和度达到 30%,第一阶段的水合物反应结束。此时的饱和度

应保持平稳不变,但图中所示的曲线有下降趋势。我们认为这是因为水合物合成过程消耗了发生反应的孔隙中大量孔隙水,而周围的孔隙水会少量补充到反应部位,引起阻抗降低。这种现象与模拟实验后期饱和度长期保持稳定相对应,当大部分孔隙水都形成水合物后,没有自由水向孔隙中补充,使实验结束阶段饱和度比较稳定。从饱和度变化曲线还可以看出,在第一阶段水合物快速生成后,还有部分水合物继续合成,由于此前热电阻温度计周围已合成水合物,所以实验设备没有监测到随后合成的水合物温度变化,不过多孔介质的阻抗确有非常明显的升高。实验的后期,水合物饱和度长时间稳定在 58% 左右,我们认为此时水合物反应基本结束。

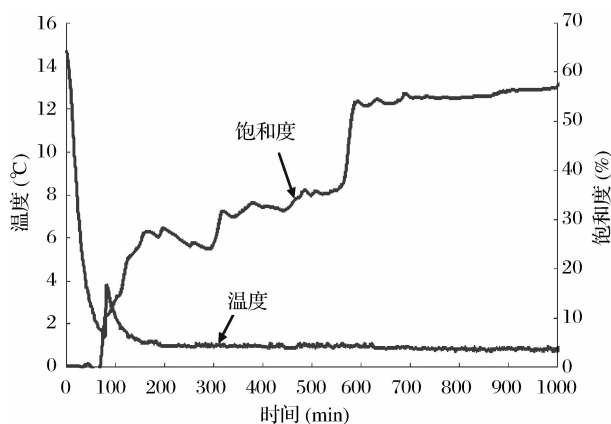


图 6 水合物生成过程饱和度及温度随时间变化特征

## 5 结论

本次研究采用电阻监测技术研究了  $\text{CO}_2$  气体与去离子水进行水合物合成的饱和度变化。结果表明阻抗监测技术在水合物合成与分解过程中的应用是灵敏有效的,水合物反应的各阶段阻抗变化与温度等其他指示参数能够很好的对应。研究基于 Archie 公式,建立了通过多孔介质阻抗计算  $\text{CO}_2$  水合物饱和度的理论模型,并将模拟实验所获数据应用于此模型,计算出  $\text{CO}_2$  水合物生成过程饱和度值。

#### 参考文献:

- [1] Konstantin A, Uchadin K A, Ripmeester J A. A complex clathrate hydrate structure showing bimodal guest hydration[J]. Nature, 1999, 397(6178): 420-423.
- [2] Makogon Y F, Holditch S A. Natural gas-hydrates—A potential energy source for the 21st century[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2007, 56: 14-31.
- [3] 王宏斌, 张光学, 梁劲, 等. 南海北部陆坡构造坡折带中的天然气水合物[J]. 沉积学报, 2008, 26(2): 283-293.

[4] 张树林. 中国海域天然气水合物勘探研究新进展[J]. 天然气工业, 2008, 28(1): 154-158.

[5] 张洪涛, 张海启, 祝有海. 中国天然气水合物调查研究现状及其进展[J]. 中国地质, 2007, 34(6): 953-961.

[6] 栾锡武, 赵克斌, 孙冬胜, 等. 天然气水合物的开采——以马利克钻井为例[J]. 地球物理学进展, 2007, 22(4): 1295-1304.

[7] 中国地质调查局办公室. 我国成功钻取天然气水合物[EB/OL]. 2007-06-05. <http://www.cgs.gov.cn/dzgs/NEWS/Geology%20News/2007/20070605/20070605005.htm>.

[8] 樊栓狮, 刘锋, 陈多福. 海洋天然气水合物的形成机理探讨[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(5): 524-530.

[9] 吴时国, 徐宁. 加拿大马更些三角洲天然气水合物物化特性和含量[J]. 天然气地球科学, 2003, 14(6): 506-511.

[10] Hyndman R D, Yuan T, Moran K. The concentration of deep sea gas hydrates from downhole electrical resistivity logs and laboratory data[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1999, 172: 167-177.

[11] Pearson C F, Halleck P M, McGuire P L. Natural gas hydrate: a review of in situ properties[J]. Journal of Physical Chemistry, 1983, 87: 4180-4185.

[12] Nobes D C, Villinger H, Davis E E. Estimation of marine sediment bulk physical properties at depth from seafloor geophysical measurements[J]. Geophysical Research, 1986, 91: 14033-14043.

[13] Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program[R]. Initial. Reports. Leg164. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 1996.

[14] Riedel M, Collett T S, Hyndman R D. Gas hydrate concentration estimates from chlorinity, electrical resistivity and seismic velocity[J]. Geological Survey of Canada, 2005, 4934: 28-32.

[15] Spangenberg E, Kulenkampff J. Influence of methane hydrate content on electrical sediment properties[J]. Geophysical Research Letters, 2006, 33: 243-251.

[16] 赵宏伟, 刁少波, 业渝光, 等. 多孔介质中水合物阻抗探测技术[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2005, 25(1): 137-142.

[17] 陈强, 刘昌岭, 业渝光. 多孔介质中气体水合物的成核研究[J]. 石油学报: 石油加工, 2008, 24(3): 345-349.

[18] 周锡堂, 樊栓狮, 梁德青. 用电导性监测天然气水合物的形成和分解[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(4): 593-595.

[19] Buffett B A, Zatsepina O Y. Experiment study of the stability of CO<sub>2</sub> hydrate in a porous medium[J]. Fluid Phase Equilibria, 2001, 192: 85-102.

Simulation Experiment of the Relationship between CO<sub>2</sub> Hydrate Saturation and Resistance in Porous Media

CHEN Qiang<sup>1,2</sup>, YE Yu-guang<sup>1,2</sup>, MENG Qingguo<sup>3</sup>, LIU Chang-ling<sup>1,2</sup>

(1. Qingdao Institute of Marine Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China;

2. The key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China; 3. College of Chemical Engineering and Environment, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** In this paper, a gas hydrate electrical resistance monitor apparatus, which is designed by Qingdao Institute of Marine Geology, is used to analyze the CO<sub>2</sub> gas hydrate formation and dissociation process. It is found that the electrical resistance of the porous media increases with hydrates formation and decreases with hydrate dissociation. The variation of electrical resistance is in good correlation with the temperature and pressure variation of the reaction system which can show the characteristics of the gas hydrate formation and dissociation process. Besides, the Archie's law is introduced to calculate the hydrate saturation in porous media through the electrical resistance, and a graph of hydrates saturation versus reaction time is shown.

**Key words:** CO<sub>2</sub> gas; Porous medium; Electrical resistance detection; Hydrate saturation.