

# 天然气水合物化学试剂-CO<sub>2</sub> 置换开采实验研究与认识

张海翔<sup>1,2,3</sup> 吕鑫<sup>1</sup> 李丽<sup>4</sup> 刘淑芬<sup>1</sup> 李吉<sup>1</sup>

<sup>1</sup>天然气水合物国家重点实验室, 北京 100089 <sup>2</sup>东北石油大学 海洋油气工程学院, 黑龙江 大庆 163318 <sup>3</sup>东北石油大学 三亚海洋油气研究院, 海南 三亚 572025 <sup>4</sup>廊坊师范学院 河北 廊坊 065000

**摘要** 为了解决 CO<sub>2</sub> 置换法开采天然气水合物过程中出现的置换速度慢、置换效率低等问题, 提出了化学试剂-CO<sub>2</sub> 置换结合开采试验的措施。实验表明: (1) 甲醇溶液分解水合物的过程大致可以分为以下三个阶段: 快速分解初始阶段、水合物分解与稳定转变的竞相作用阶段和分解稳定阶段。通过实验模拟得出, 地层压力直接影响到甲醇试剂对水合物的分解能力, 改变地层压力能够提高 CH<sub>4</sub> 水合物开采速率。(2) 基于甲醇试剂+CO<sub>2</sub> 置换开采方法可获较高的水合物分解率。在甲醇试剂作用, 后续注入的 CO<sub>2</sub> 仍然促进了 CH<sub>4</sub> 分解即基于甲醇试剂分解水合物后进行 CO<sub>2</sub> 水合物的置换开采是可行的。研究成果对天然气水合物化学试剂法矿场试采具有重要的意义。

**摘要** 降压开采法; 加热开采法; 笼形结构; 化学试剂; 天然气水合物

**基金项目** 天然气水合物国家重点实验室基金项目(CCL2020RCPS0215ZQN)资助。

**作者简介** 张海翔, 男, 1985 年 2 月, 黑龙江省佳木斯人, 东北石油大学海洋油气工程学院副主任, 研究方向为海洋油气工程教学与科研工作。通讯地址: 黑龙江省大庆市学府路 99 号东北石油大学海洋油气工程学院, 邮政编码: 163318, Email:[haixiangzhang1225@163.com](mailto:haixiangzhang1225@163.com)。

**收文日期** 2022 年 2 月 16 日

**本文引用格式** 张海翔, 吕鑫, 李丽, 刘淑芬, 李吉. 天然气水合物化学试剂-CO<sub>2</sub> 置换开采实验研究与认识[J]. 产教融合研究, 2022, 4(1): 17-25, <https://doi.org/10.6938/iie.040103>

产教融合研究, ISSN 2664-5327(print), ISSN 2664-5335(online), 第 4 卷第 1 期, 2022 年 2 月 28 日出版。

©Creative Publishing Co., Limited 开元出版有限公司, 投稿邮箱: [ssci@ssci.cc](mailto:ssci@ssci.cc)

## Experimental study and recognition of natural gas hydrate chemical reagent - CO<sub>2</sub> exploitation

Haixiang ZHANG<sup>1,2,3</sup>, Xin LV<sup>1</sup>, Li LI<sup>4</sup>, Shufen LIU<sup>2</sup>, Ji LI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, Beijing 100018, China   <sup>2</sup>College of offshore oil & gas engineering, Northeast Petroleum University, Heilongjiang Daqing 163318, China   <sup>3</sup>Sanya Offshore Oil & Gas Research Institute, Northeast Petroleum University, Hainan Sanya 572025, China   <sup>4</sup>Langfang Normal University, Hebei Langfang, 065000, China

**Abstract** In order to solve the problems of slow replacement rate and low degree of substitution in the process of CO<sub>2</sub> displacement by natural gas hydrate, a method of chemical reagent-CO<sub>2</sub> displacement combined mining experiment was proposed. Taking the thermodynamic methanol inhibitor as an example, three groups of experiments were carried out: critical temperature pressure condition for CH<sub>4</sub> decomposition at different methanol concentrations, CH<sub>4</sub> hydrate decomposition under the condition of methanol reagent at 30% concentration, and methanol reagent-CO<sub>2</sub> combined mining. Experiments show that: (1) The concentration of methanol plays a decisive role in hydrate recovery. Methanol reagent has the property of highly reducing the formation temperature of hydrate. Methanol solution concentration is positively correlated with the critical temperature drop of hydrate decomposition and formation pressure. (2) The methanol solution decomposition of hydrate can be roughly divided into three stages: the initial stage of rapid decomposition, the competitive stage of hydrate decomposition and stable transformation, and the stable stage of decomposition. Through experimental simulation, it is concluded that formation pressure is a direct factor affecting the decomposition ability of methanol reagent to hydrate. By changing formation pressure, the rate of CH<sub>4</sub> hydrate recovery can be improved. (3) A higher hydrate decomposition rate can be obtained based on the methanol reagent-CO<sub>2</sub> displacement mining method. In the action of the methanol reagent, the subsequent injection of CO<sub>2</sub> still promotes the decomposition of CH<sub>4</sub>, that is, the displacement of CO<sub>2</sub> hydrate after the decomposition of the hydrate based on the methanol reagent is feasible. The research results are of great significance especially for large-scale mine test mining of permafrost natural gas hydrate chemical reagent method.

**Keywords** depressurizing method; Heat method; Cage structure; Chemical reagents; Gas hydrates

## 一、前言

天然气水合物（俗称可燃冰、气冰、固体瓦斯，简称水合物）具有污染小、储量大、分布广、能量密度高等独特的资源优势（1m<sup>3</sup>水合物分解 164m<sup>3</sup>天然气和 0.8m<sup>3</sup>水），被誉为未来的战略接替能源，在不远的将来将会是全球性能源动力发展的战略决策<sup>[1-2]</sup>，引起了世界各国的高度重视。天然气水合物有机碳储量大约是全球已探明的矿物燃料储量（煤炭、石油和天然气等）的 2 倍，其中甲烷的储量是全球常规天然气储量的 60 倍，主要分为海域天然气水合物和永久冻土型天然气水合物<sup>[3]</sup>。2017 年和 2019 年两次试采，中国南海神狐海域天然气水合物开采获得了历史性的突破，标志着我国天然气水合物试采已经进入实质性阶段。

目前，对于天然气水合物开采方法主要总结为 4 类：热激法、降压法、化学试剂法和 CO<sub>2</sub> 置换法，各种开采方法都有各自的局限性所在，制约了水合物高效开发进程<sup>[4-6]</sup>。热激法的原理主要是运用不同加热的方法，使水合物所在储层的温度高于其分解温度，从而使水合物进行分解。该方法的能量消耗大，成本较昂贵且效率低。降压法的原理是在某一温度下，使水合物所在储层的压力低于其相平衡的压力，进而促使水合物分解。Kono 等<sup>[7-9]</sup>在沉积物中进行天然气水合物降压分解实验，并得出水合物分解的表观动力学参数。该方法不需昂贵的连续激发，但水合物分解较慢。化学试剂法的原理是向水合物中添加一些化学试剂来降低其相平衡条件下的稳定温度，使水合物进行分解，但该方法的缺点是成本高，造成污染大，远远不具备经济效益<sup>[10-12]</sup>。CO<sub>2</sub> 置换法是利用 CO<sub>2</sub> 比 CH<sub>4</sub> 更易溶于水这一机理，该方法潜力较大，能有效补充地层能量，但缺点是置换效率低<sup>[13-17]</sup>。这表明，虽然天然气水合物试采取得实质性进展，但要使天然气水合物实行商业化开采依然是任重道远。是否能够突破这种僵局是值得深思和钻研的课题。

综上，单一方法难以取得实质性突破，目前，无论是室内还是矿场试验，天然气水合物开采技术的研讨仍处于起步阶段。因此，笔者在梳理国内外的相关研究成果的基础上<sup>[18-22]</sup>，提出了一套基于甲醇试剂-CO<sub>2</sub> 正序联合开采方法，通过室内物理模拟，以期可以对推进天然气水合物高效开发理论研讨进行深化的了解，将对高效开发天然气水合物提供助益。

## 二、实验方法

### （一）实验设计

整个设备由 5 个部分组成：供气系统，温度控制系统，反应系统，动力系统

和数据采集系统(图1)。供气系统供应实验过程中所需特定条件下的流体。动力系统为实验提供真空环境并确保后续气体可以平稳地在实验装置内循环流动。数据采集系统可以在实验过程中实时收集,记录和处理实验数据。温控系统主要包括水浴恒温箱(控温范围为 $-20\sim 90^{\circ}\text{C}$ )、测温模块和控温模块,温控系统主要是利用冷却液对水箱中的主体进行循环冷却,以此达到较好的水浴环境。反应系统是本实验的核心,系统的主体是一个反应釜,高400mm、内径80mm、可耐高压35MPa的反应容器。反应釜材质为哈氏合金,5组长条视窗,2个圆形可视窗,2个内置鱼眼摄像头,12个测点。为了方便观察试验期间水合物的合成和分解的状态,在釜体的一侧安装玻璃窗和冷光源,另一侧安装温度和电阻率传感器来实时监测实验过程中的温度和电阻率的变化,进出口端放置压力压差传感器。温控系统模拟水合物在低温下储存条件,对冷却液降温,在仪表盘的控制下在实验仪器内循环,从而降低整个实验的温度。在实验过程中,液体通过高压泵形成雾状液体与天然气进行充分混合形成气水混合物。

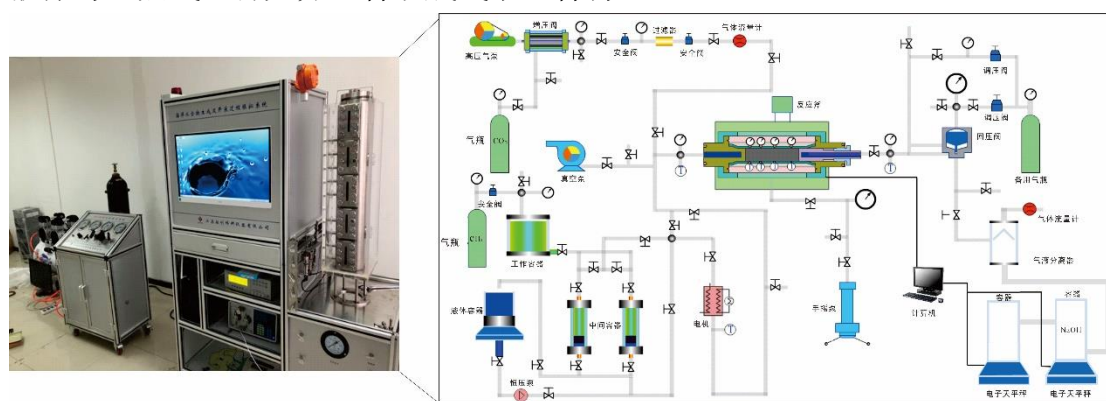


图1 天然气水合物过程开采系统

Figure 1. Natural gas hydrate process exploitation system

## (二) 实验过程

实验材料主要包括石英砂、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、蒸馏水、甲醇试剂等。主体实验分为两部分即甲醇试剂对水合物分解和后续 $\text{CO}_2$ 置换天然气水合物。①实验前准备。用蒸馏水多次洗涤高压反应釜并烘干,选取已干燥后的石英砂作为模拟地层原料,加入少量水并密封。启动温控系统,通过恒温装置降低水浴温度,达到所预定的低温环境后。在冷凝装置与空压机控制下,向高压反应釜中缓慢注入 $\text{CH}_4$ ,根据反应釜内的电阻率变化情况判断水合物生成状况。持续注入 $\text{CH}_4$ ,当电阻率升至某一恒定数值不再变化时,即可定性判断反应釜内水合物已生成,并记录注入 $\text{CH}_4$ 的量和地层模型的压力;②配置一定浓度的甲醇试剂溶液,注入到反应釜内的水合物储层,分解反应釜进气端 $\text{CH}_4$ 水合物塞块,观察并记录水合物分解过

程；③待甲醇试剂实验结束后，通过气体增压泵向反应釜内注入 CO<sub>2</sub> 气体，模拟甲醇试剂分解水合物后续 CO<sub>2</sub> 置换开采实验。反应釜另一端为气体流出口，流出气体进装有 NaOH 溶液量杯内，量杯置于电子天平上。NaOH 溶液可以吸附 CO<sub>2</sub> 气体，增大溶液内的质量，分离 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气体，分离出的 CH<sub>4</sub> 气体输出到回收气体装置并称重。

### （三）数据数据采集

实验过程监测与数据采集主要通过观察窗观察和温压等测点采集数据两种途径。通过这两种途径来观察多孔介质中水合物的胶结变化，记录温度、压力、气体流量等实验数据，为之后的实验结果提供科学的依据分析，深化认识天然气水合物开采规律。气体流量计测量采出气体流量，电子天平测量吸收 CO<sub>2</sub> 增加的质量和产液质量。

## 三、结果与讨论

### （一）甲醇溶液 CH<sub>4</sub> 水合物分解规律

在恒定低温水浴的作用下，甲醇试剂的分解能力主要取决于地层压力。整个实验过程持续缓慢注入浓度为 30% 甲醇溶液试剂，模拟 CH<sub>4</sub> 水合物低温条件下分解实验。实验总体划分为三个阶段。第一阶段为 CH<sub>4</sub> 水合物快速分解的初始阶段，水合物分解反应较为剧烈，甲醇试剂促进 CH<sub>4</sub> 水合物的分解，分解产生的 CH<sub>4</sub> 气体，导致模拟地层压力增大；第二阶段为水合物分解与稳定转变的竞相作用阶段。随着一定浓度的甲醇溶液的缓慢持续注入，釜内压力回升，在甲醇试剂作用下，CH<sub>4</sub> 气体从模型中被驱替出来，随着压力降低，同时，产生自由水对甲醇的稀释作用，导致水合物分解效率下降，致使 CH<sub>4</sub> 水合物分解缓慢，这是 CH<sub>4</sub> 水合物分解的第二阶段，该阶段总体表现出了向趋于水合物稳定分解方向的转变；第三阶段为水合物分解速度稳定阶段。随着甲醇溶液注入量增加，在釜内形成前缘腔体，甲醇溶液在釜内缓慢锥进，地层中甲醇溶液与 CH<sub>4</sub> 气体形成大量气水混合物，最终突破地层模型，在反应釜出口聚集少量液体（图 2）。且当驱替压差达到最大值后，随着甲醇溶液的注入，压降持续减小，CH<sub>4</sub> 分解量呈上升趋势，该阶段表现为水合物分解区域平衡阶段。综上所述，地层压力是影响甲醇试剂对水合物分解能力的直接因素，通过改变地层压力可以提高甲醇试剂对 CH<sub>4</sub> 水合物开采速度。通过记录 CH<sub>4</sub> 水合物分解时间与产气量，进而推算 CH<sub>4</sub> 水合物产气速度和产气效率。

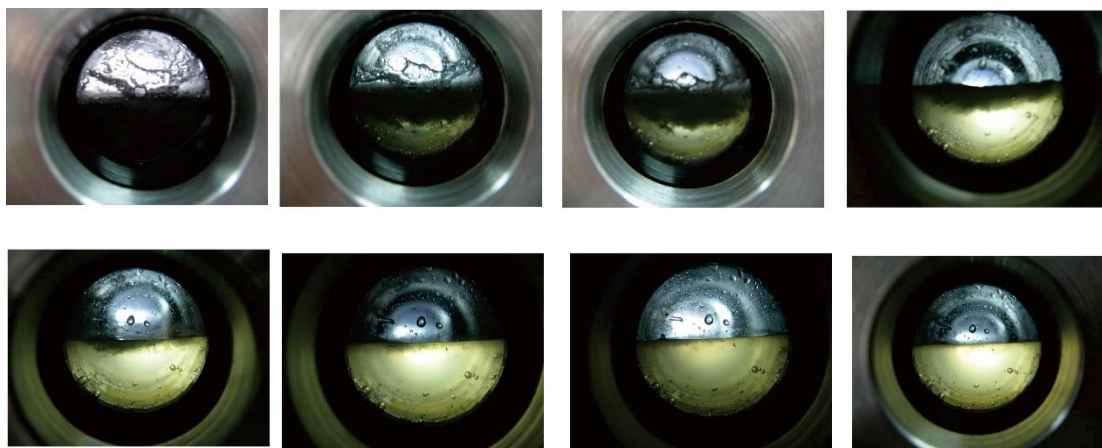


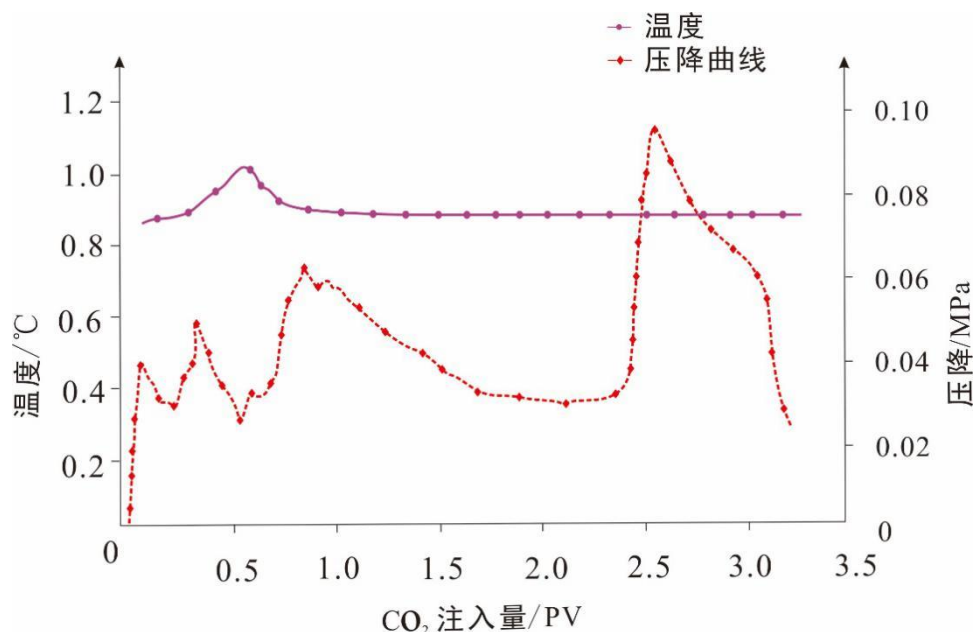
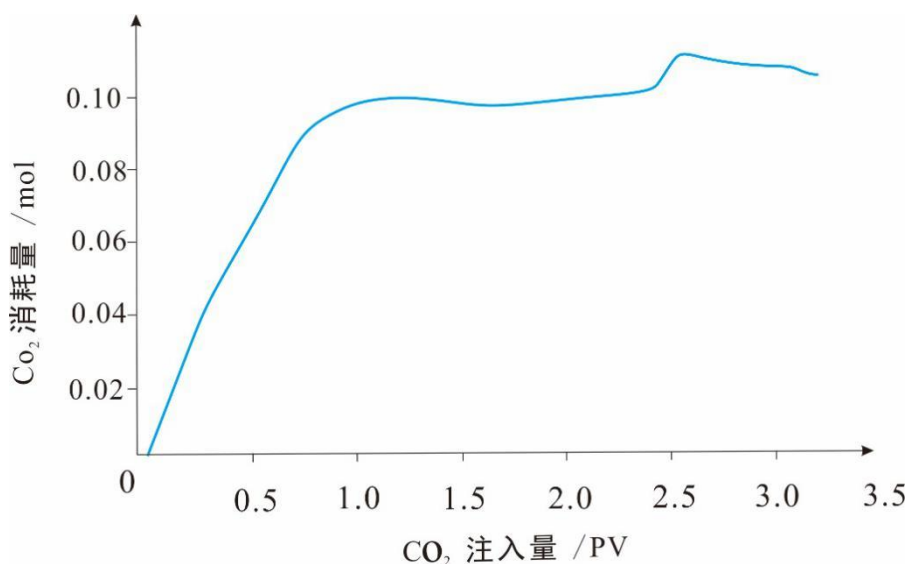
图2 基于甲醇试剂条件下天然气水合物分解过程

Figure 2. Decomposition process of natural gas hydrate based on methanol reagent

## (二) CO<sub>2</sub> 置换开采实验

热力学抑制剂存在的条件下 CO<sub>2</sub> 水合物比 CH<sub>4</sub> 水合物具备更高的稳定性<sup>[23-25]</sup>。基于这一结论，为了提高 CH<sub>4</sub> 水合物开采效率，采用甲醇试剂-CO<sub>2</sub> 置换联合开采的实验思路，以此达到充分挖潜剩余气的目的。在上述 CH<sub>4</sub> 水合物分解实验的基础上，通过气体增压系统向反应釜体注入连续 CO<sub>2</sub>。由于 CH<sub>4</sub> 水合物地层存在一定浓度的甲醇试剂，从而加速了 CO<sub>2</sub> 水合物的生成。这是因为：①CO<sub>2</sub> 气体较 CH<sub>4</sub> 气体的更易溶于水，在一定的温度和压力条件下，CO<sub>2</sub> 更易于形成水合物；②早期 CH<sub>4</sub> 水合物分解产生的自由水是 CO<sub>2</sub> 水合物形成的诱因，为 CO<sub>2</sub> 水合物形成提供了必要条件；③CH<sub>4</sub> 水合物分解是吸热过程，生成 CO<sub>2</sub> 水合物反应是放热反应过程，二者互为补偿，有效地解决了温度降低造成的产气效率降低的难题；④高浓度甲醇试剂与 CO<sub>2</sub> 联合作用促进 CH<sub>4</sub> 水合物分解，其产生自由水对甲醇试剂起到稀释作用，一定程度上延迟了水合物分解时间。

在注入 CO<sub>2</sub> 时要确保注气速度大于产气速度，实验初始，部分 CO<sub>2</sub> 被地层模型吸收，釜体内地层温度升高，此时 CO<sub>2</sub> 水合物开始生成，共注入 CO<sub>2</sub> 为 0.0948mol，地层吸收 0.0446mol。由于甲醇溶液的存在，CO<sub>2</sub> 水合物生成速度较快。而水合物的生成消耗了一部分自由水，使得甲醇溶液的浓度发生改变。从而影响了 CO<sub>2</sub> 水合物生成和分解的动态，导致压降曲线不断跳跃（图 4）。当地层模型压力增到一定程度时，模型末端会出现液体。关闭模型后，水合物会在流体流动时间内生成直至流动停止。造成这一现象的原因是合成 CO<sub>2</sub> 水合物消耗模型内自由水，使得甲醇溶液浓度升高。在关闭模型期间消耗 CO<sub>2</sub> 的量为 0.0201mol，地层模型吸收 CO<sub>2</sub> 的量为 0.0106mol。

图 3 CO<sub>2</sub> 置换开采温度与压降曲线图Figure 3. The seepage curve of CO<sub>2</sub> replacement mining图 4 水合物分解 CO<sub>2</sub> 注入量与消耗量曲线Figure 4. CO<sub>2</sub> injection and CO<sub>2</sub> consumption during hydrate dissociation

最后通过加热使模型中的水合物分解,最终得到的气体小于向模型中注入的气体量,因为部分CO<sub>2</sub>已经被模型和分离器中的溶液吸收。实验过程中向地层注入气体总量为0.4373 mol,而采出0.3848mol。模型地层中的气体从0.0509mol增加到0.0625mol,气体饱和度从43.9%增至53.9%。最终得出气体物料平衡和置换的效率分别为90.6%和17%。溶于模型中CO<sub>2</sub>的量可以忽略。

实验结果表明,热力学抑制剂可以较好的促进水合物的分解。在抑制剂存在的情况下,加入 CO<sub>2</sub> 依然可以生成 CO<sub>2</sub> 水合物<sup>[26]</sup>。与甲烷水合物相比,加入抑制剂后生成的 CO<sub>2</sub> 水合物相对较少。但也以此说明,甲醇抑制剂-CO<sub>2</sub> 置换联合开

采是可以采纳的。

## 四、结论

### (一) 分解水合物时的临界温度越小

快速分解初始阶段、水合物分解与稳定转变的竞相作用阶段和分解稳定阶段。通过实验模拟得出,地层压力直接影响到甲醇试剂对水合物的分解能力,改变地层压力能够提高 CH<sub>4</sub> 水合物开采速率。

### (二) 基于甲醇试剂+CO<sub>2</sub> 置换开采方法可获较高的水合物分解率, 总体置换率在 90%以上

在甲醇试剂作用, 后续注入的 CO<sub>2</sub> 仍然促进了 CH<sub>4</sub> 分解, CO<sub>2</sub> 置换效率平均在 17%左右。这充分说明, 基于甲醇试剂分解水合物后进行 CO<sub>2</sub> 水合物的置换开采是可行的。

编辑: 宋志永

## 参考文献

- [1] 陈忠, 颜文, 陈木宏, 等. 海底天然气水合物分解与甲烷归宿研究进展[J]. 地球科学进展, 2006, 21(4): 394-400.
- [2] Chen Zhong, Yan Wen, Chen Mu-hong, et al. Advances in Gas Hydrate Dissociation and Fate of Methane in Marine Sediment[J]. Advances in Earth Science, 2006, 21(4): 394-400.
- [3] Jeffery, B. Klauda.; Sandler, S I. Global Distribution of Methane Hydrate in Ocean Sediment. Energy & Fuels. An American Chemical Society Journal, 2005, 19(2): 459-470.
- [4] 徐纯刚, 李小森, 蔡晶, 等. 二氧化碳置换法模拟开采天然气水合物的研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(07): 2309-2315.
- [5] Xu Chun-gang, Li Xiao-sen, Cai Jing, et al. Advance on Simulation Exploitation of Nature Gas Hydrate by Replacement with CO<sub>2</sub>[J]. 2013, 64(07):2309-2315.
- [6] Li, S.; Zheng, R.; Xu, X. et al. Natural gas hydrate dissociation by hot brine injection. Liquid Fuels Technology, 2016, 34(5):422-428.
- [7] Wang Jin-bao, Guo Xu-qiang, Chen Guang-jin, et al. Experimental Research on Methane Recovery from Natural Gas Hydrate by Carbon Dioxide Replacement[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, 21(04): 715-719.



- [8] Kim, H. C.; Bishnoi, P. R.; Heidemann, R. A. et al. Kinetics of methane hydrate decomposition. *Chemical Engineering Science*, 1987, 42(7): 1645-1653.
- [9] 金发扬, 郭勇, 蒲万芬, 等. CO<sub>2</sub>置换法开采天然气水合物反应动力学研究[J]. *西南石油大学学报*, 2013, 35(03):91-97.
- [10] Zhou, X.; Fan, S.; Liang, D. et al. Replacement of Methane from Quartz Sand-Bearing Hydrate with Carbon Dioxide-in-Water Emulsion. *Energy & Fuels*, 2008, 22(3):1759-1764.
- [11] Qiang, Baoyong.; Zhang. Memory effect on the pressure-temperature condition and induction time of gas hydrate nucleation. *Journal of Energy Chemistry*, 2010, 19(4):446-451.
- [12] Kono, H. O.; Narasimhan, S.; Song, F. et al. *Powder Technology*. 2002, 122-239.
- [13] 王金宝, 郭绪强, 陈光进, 等. 二氧化碳置换法开发天然气水合物的实验研究[J]. *高校化学工程学报*, 2007, 21(04):715-719.
- [14] Khlebnikov, V.N., Antonov, S.V., Mishin, A.S., 等. 一种新型 CO<sub>2</sub> 置换 CH<sub>4</sub> 水合物的开采方法[J]. *天然气工业*, 2016, 36(7): 40-47.
- [15] Khlebnikov, V.N., Antonov, S.V., Mishin, A.S., et al. A new method for the replacement of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> in natural gas[J]. *Natural gas Industry*, 2016, 36(7): 40-47.
- [16] Bai, D.; Zhang, X.; Chen, G. et al. Replacement mechanism of methane hydrate with carbon dioxide from microsecond molecular dynamics simulations. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5):7033-7041.
- [17] Li, G.; Moridis, G. J.; Zhang, K. et al. Evaluation of Gas Production Potential from Marine Gas Hydrate Deposits in Shenhu Area of South China Sea. *Energy & Fuels*, 2010, 24(11):6018-6033.
- [18] Kurihara, M. Investigation on Applicability of Methane Hydrate Production Methods to Reservoirs with Diverse Characteristics. *International Conference on Gas Hydrate*, Trondheim, 2005.
- [19] Yuan, Q.; Sun, C. Y.; Yang, X. et al. Recovery of methane from hydrate reservoir with gaseous carbon dioxide using a three-dimensional middle-size reactor. *Energy*, 2012, 40(1):47-58.
- [20] Ota, M.; Abe, Y.; Watanabe, M. et al. Methane recovery from methane hydrate using pressurized CO<sub>2</sub>. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 228-229(3):553-559.
- [21] Zunzhao, L. I.; Guo, X.; Chen, G. et al. Experimental and kinetic studies on methane replacement from methane hydrate formed in SDS system by using

- pressurized CO<sub>2</sub>. *Journal of Chemical Industry & Engineering*, 2007, 58(5):1197-1203.
- [22] Lu, H.; Hu, G.; Vanderveen, J. et al. Factors affecting the process of CO<sub>2</sub> replacement of CH<sub>4</sub> from methane hydrate in sediments - Constrained from experimental results. American Geophysical Union, 2011.
- [23] Dornan, P.; Alavi, S.; Woo, T. K. Free energies of carbon dioxide sequestration and methane recovery in clathrate hydrates. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(12):124510.
- [24] Geng, C. Y.; Wen, H.; Zhou, H. Molecular simulation of the potential of methane reoccupation during the replacement of methane hydrate by CO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(18):5463.
- [25] Horvat, K.; Kerkar, P.; Jones, K. et al. Kinetics of the Formation and Dissociation of Gas Hydrates from CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Mixtures. *Energies*, 2012, 5(7):2248-2262.
- [26] Khlebnikov V N , Vinokurov V A , Gushchin P A , et al. Simultaneous injection of thermodynamic inhibitors and CO<sub>2</sub> to exploit natural gas hydrate: An experimental study[J]. *Natural gas Industry*, 2017, 37(12): 40-46.