第51卷第6期
2011年11月

大连理工大学学报
Journal of Dalian University of Technology

Vol. 51, No. 6
Nov. 2011

文章编号：1000-8608(2011)06-0793-05

# 含甲烷水合物沉积层渗透率特性实验与理论研究

刘　瑜[1]，陈　伟*[2]，宋永臣[1]，杨明军[1]，李清平[2]，喻西崇[2]

（1.大连理工大学 海洋能源利用与节能教育部重点实验室，辽宁 大连　116024；
2.中国海洋石油总公司研究中心，北京　100027）

**摘要：** 含水合物沉积层的饱和度与渗透率关系研究，是深水油气及海洋水合物资源勘探开发的基础性工作. 利用两种平均粒径分别为 0.110 和 0.210 mm 的玻璃砂模拟沉积层环境，通过体积测量法确定其孔隙度分别为 0.364 和 0.368. 测量甲烷水合物在沉积层中渗透率随饱和度的变化，并将得到的结果与平行毛细管模型、Kozeny 颗粒模型以及 Masuda 模型进行了比较. 结果表明：模拟的沉积层可以近似认为是等径球体颗粒堆积物，其渗透率与孔隙度基本符合修正的 Kozeny-Carman 公式关系；沉积层中甲烷水合物的存在使其渗透率急剧下降；与多个模型比较后发现水合物占据孔隙中心的平行毛细管模型与实验结果吻合得较好，说明实验中甲烷水合物主要是在沉积层的孔隙中生成而不是对玻璃砂颗粒形成包络；甲烷水合物饱和度低于 25%的沉积层渗透率与饱和度的关系成指数递减关系.

**关键词：** 甲烷水合物；模拟沉积层；饱和度；渗透率；Kozeny-Carman 公式；平行毛细管模型

**中图分类号：** TE311　　**文献标志码：** A

## 0　引　言

全球海上油气资源有 44%分布在 300 m 以下的深水区. 我国南海蕴藏的油气及天然气水合物资源占我国油气总资源量的 1/3，其中 70%蕴藏于深海区域. 随着全球能源消耗的不断增长，在加大现有资源开发力度的同时，加快深水油气的开发成为世界各国能源接替的重要战略[1]. 由于温度、压力条件适当，通常深水油气田会伴生天然气水合物矿藏，开发深水油气必然要考虑穿透天然气水合物层对沉积层造成的影响. 同时天然气水合物矿藏作为一种替代能源也显示出了巨大的资源潜力，开发天然气水合物资源也是 21 世纪世界能源发展的大势所趋[2~5]. 无论深水油气的开发还是海洋天然气水合物资源的开发都需要对含天然气水合物的海底沉积物层的资源条件进行评价，考虑在开发过程中天然气水合物饱和度发生变化对沉积层孔隙度、渗透率等储层参数的影响.

海洋天然气水合物矿藏大多数存在于深海沉积层中，对其储藏条件进行现场实验研究需要耗费大量人力物力，周期很长. 而在实验室用模拟沉积层的实验方法进行天然气水合物的相关研究能够接近自然界的真实状况，降低实验成本. 通过大量实验研究总结出天然气水合物分解对沉积层特性影响的相关模型或者经验公式，从而对深水油气和天然气水合物资源的开采进行模拟，为实际现场开采提供参考.

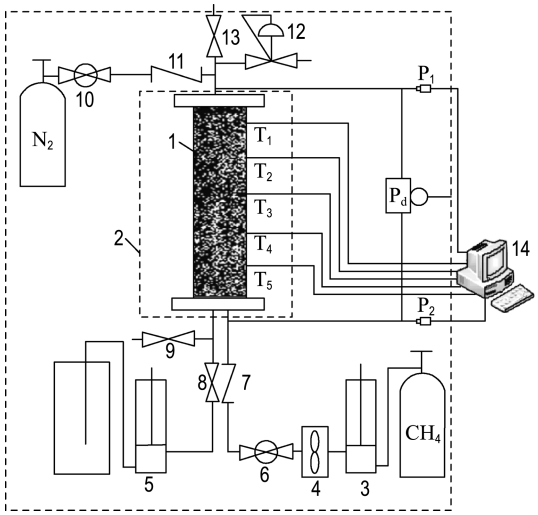
天然气水合物分解过程伴随着水合物饱和度的变化，导致储层孔隙空间发生变化进而绝对渗透率也随之变化，即储层的绝对渗透率是水合物饱和度的函数. 从实验上确定这个函数关系相当困难，目前大多数研究者都是从理论上对绝对渗透率与水合物饱和度的关系进行分析. Scheidegger[6] 提出了一种最简单的平行毛细管渗透率模型，将多孔介质看作由 $n$ 条孔径为 $a$ 的平行毛细管组成，水合物沿管壁生成，渗透率与饱和度的关系为简单的二次方关系. Lamb[7] 在等径毛细管模型的

**收稿日期：** 2009-11-05；　**修回日期：** 2011-07-28.
**基金项目：** 国家自然科学基金资助项目(重点项目 50736001)；“八六三”国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA09209-5)；“九七三”国家重点基础研究发展计划资助项目(2009CB219507).
**作者简介：** 刘　瑜(1977-)，男，讲师；陈　伟*(1958-)，男，高级工程师，E-mail：chenwei@cnooc.com.cn.

基础上又提出了水合物占据毛细管中心的绝对渗透率与饱和度的对数多项式关系. Kozeny 颗粒模型是一种等径圆球颗粒堆积物的渗透率模型,绝对渗透率与孔隙度 $\varphi$ 的三次方和颗粒的直径 $D$ 成一定的函数关系[8]. Spangenberg[9] 在 Kozeny 颗粒模型的基础上提出了水合物包络颗粒和占据颗粒间孔隙两种不同情形下绝对渗透率与饱和度的关系. 本文通过 Darcy 渗流实验的方法对两种平均粒径为 0.110 和 0.210 mm 的玻璃砂模拟的沉积层中生成不同饱和度甲烷水合物(methane hydrates,MH)时的渗透率进行测量并与几种模型进行比较,确定实验条件下甲烷水合物在玻璃砂中的生成模式以及饱和度与渗透率关系的经验公式,以期为更好地解明甲烷水合物在储层中的赋存状态及流体在沉积层中的流动特性提供理论支持,为深水油气及海洋水合物资源的开发提供参考.

## 1 实验装置

整个实验系统以及反应器的尺寸如图 1 所示. 实验系统包括填砂釜反应器、注水系统、注气系统、真空系统、数据记录系统等. 反应器采用不锈钢 SS316 加工,设计耐压 30 MPa,内径 49.5 mm,有效高度 250 mm,有效容积 459.7 mL. 在反应器的侧面以 35 mm 的间隔均匀安装了 5 个 K 型热电偶($T_1$～$T_5$),在进出口处安装了 2 个压力传感器($P_1$、$P_2$)和 1 个差压传感器($P_d$),对水合物的合成、分解过程进行温度、压力的监测. 恒温浴槽(CHD-1090 型低温浴槽,江苏金坛天宏实验仪器厂)温控范围为 −(15±0.5)～(60±0.5) ℃,容积 40 L. 水泵(JB-III 型手动泵,江苏华安科研仪器有限公司)最大工作压力 30 MPa,最大计量体积为(200±0.1) mL. 气体泵(HAD-300 型计量泵,江苏华安科研仪器有限公司)可以程序设定 15～200 mL/min 恒流或 0～30 MPa 恒压两种模式工作. 气体流量计(D07-11CM,北京七星华创电子股份有限公司)工作压力 10 MPa,测量范围 0～3 000 mL/min. 气体选用 99.999%纯度甲烷(大连光明特种气体有限公司). 用 BZ-01 型(平均粒径 0.110 mm)和 BZ-02 型(平均粒径 0.210 mm)玻璃砂(日本 ASONE 公司)来模拟沉积层. 整个实验系统除数据采集计算机外全部放置在一个面积为 15 $m^2$ 的冷库(大连三洋制冷设备公司)中,冷库的温度控制范围为 −(10±1)～(常温±1) ℃.




1 填砂釜; 2 恒温浴槽; 3 气体泵; 4 气体流量计; 5 水泵; 6,10 球阀; 7,11 单向阀; 8 针阀; 9 排水阀; 12 压力调节阀; 13 排气阀; 14 计算机

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experiment system

## 2 实验步骤

采用定容法进行水合物的生成与分解实验[10]. 首先将玻璃砂和去离子水分层交替充填到反应器中,竖直静置反应器 24 h 使玻璃砂充分沉降. 将反应器接入实验管路,用氮气吹扫整个管路,然后抽真空. 用水泵向反应器注入去离子水,使玻璃砂被水部分饱和. 用气体泵向反应器中注入气体达到实验设定压力,并记录流量传感器的气体流量. 开启恒温槽进行降温,观察数据采集计算机显示的压力和温度变化,当压力有较大降低并稳定后再次向反应器中注入气体,反复进行 3 次以提高甲烷水合物的饱和度. 通过流量传感器记录的甲烷气体流量和反应器中的温度、压力推断甲烷水合物生成的初始饱和度[11]. 升高恒温槽的温度稍高于甲烷水合物相平衡点温度,甲烷水合物发生分解后压力升高,开启压力调节阀 12 释放出部分气体,达到新的平衡点后水合物不再分解. 用水泵向反应器中以 16 mL/min 的恒流速注入去离子水,通过测量填砂釜两端压力差来计算含有甲烷水合物的玻璃砂的水绝对渗透率. 通过分解的气体量推算甲烷水合物饱和度的变化. 经过多次重新达到相平衡后,可以得到多个甲烷水

合物的饱和度.

## 3　结果与讨论

采用体积测量法确定实验所用玻璃砂的孔隙度，采用 Darcy 法测量不含甲烷水合物时玻璃砂的水绝对渗透率. 数据如表 1 所示.

表 1　玻璃砂的孔隙度数据

Tab. 1　Porosity data of glass beads

| 玻璃砂型号 | 平均粒径/mm | 孔隙度/% | 渗透率/$\mu m^2$ |
|---|---|---|---|
| BZ-01 | 0.110 | 36.4 | 7.8 |
| BZ-02 | 0.210 | 36.8 | 13.3 |

等径球体颗粒堆积物孔隙度只与颗粒的排列模式相关，理论上立方排列为 47.64%，斜方排列为 39.54%，菱形排列为 25.45%[12]，如图 2 所示. 从实验数据可见 BZ-01 和 BZ-02 两种玻璃砂模拟沉积物的孔隙度相差不大，从孔隙度数据可以推断大部分颗粒的排列处于斜方排列和菱形排列之间.

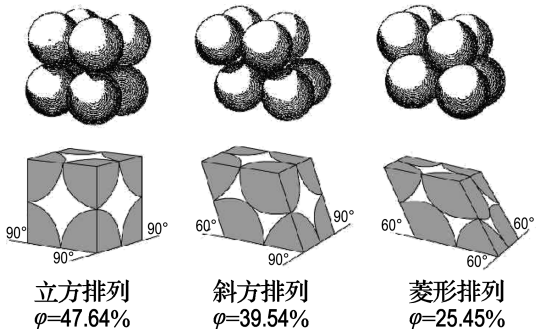



图 2　等径球体颗粒理论孔隙度与排列模式的关系

Fig. 2　Relationship between theoretical porosity and arrangement of constant diameter sphere

等径球体颗粒堆积物的渗透率模型可以用 Kozeny-Carman(K-C)公式来表述，即

$$K_0 = \frac{D^2}{180}\frac{\varphi^3}{(1-\varphi)^2}$$

式中：$K_0$ 为不含水合物堆积物的绝对渗透率；$D$ 为等径球体颗粒的直径；$\varphi$ 为堆积物的孔隙度. 理论上在等径球体颗粒堆积物孔隙度相差不大的条件下，绝对渗透率与颗粒直径的平方成正比. 但由于实际的沉积层渗透率受到孔隙孔道尺寸、迂回度等影响[13]，当玻璃砂粒径增大时绝对渗透率并不成二次方趋势增大. K-C 公式需要修正为

$$K_0 = \frac{D^N}{180}\frac{\varphi^3}{(1-\varphi)^2}$$

如图 3 所示，$N=2.00$ 的 K-C 公式与 BZ-01 玻璃砂的数据吻合较好，而对于 BZ-02 玻璃砂 K-C 公式需要修正为 $N=1.85$. K-C 公式是建立在 Navier-Stokes 方程基础上的，所以 $N=2.00$ 的 K-C 公式适用的范围为粒径在 100 μm 以下的等径圆球颗粒即粉体颗粒，而不适用于粒径大于 100 μm 的粒子颗粒.

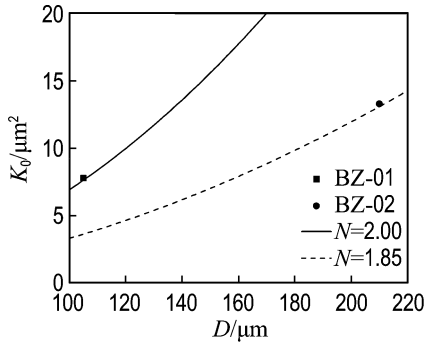



图 3　玻璃砂的渗透率与 Kozeny 理论值的比较

Fig. 3　Comparison of experimental and Kozeny theoretical permeability of glass beads

应用上述实验设备和方法进行含甲烷水合物的模拟沉积层渗透率测定. 甲烷水合物分解过程的残余饱和度通过相平衡时的残余甲烷气量进行推算，推算过程中假设没有冰生成，忽略游离甲烷气，即达到相平衡时甲烷全部生成了水合物，甲烷水合物为理想水合物(1 $m^3$ 体积的水合物包含标准状况下 164 $m^3$ 的甲烷气体)[14].

$$S_h = \frac{V_g - V_p}{164V}$$

式中：$S_h$ 为甲烷水合物残余饱和度；$V_g$ 为注入填砂釜的甲烷气体总量；$V_p$ 为分解释放出的甲烷气体量；$V$ 为堆积物孔隙体积.

在不同的甲烷水合物分解阶段采用稳态法测量水的绝对渗透率. 为了便于对比，用含水合物时的渗透率 $K$ 与不含水合物时的渗透率 $K_0$ 的比值作为比较结果，如表 2 所示.

为了得到饱和度与渗透率的关系函数，对 3 种模型进行了对比研究. 对于前两种模型分别考虑两种水合物的生成模式：(a)水合物包络孔隙骨架；(b)水合物占据孔隙中心. 模型的公式总结如表 3 所示.

表 2 沉积层绝对渗透率与甲烷水合物饱和度的数据

Tab. 2 Saturation of methane hydrate and permeability of sediments

| BZ-01 型玻璃砂(0.110 mm) | | BZ-02 型玻璃砂(0.210 mm) | |
|---|---|---|---|
| 饱和度 | $K/K_0$ | 饱和度 | $K/K_0$ |
| 0 | 1 | 0 | 1 |
| 0.060 | 0.388 | 0.060 | 0.376 |
| 0.131 | 0.202 | 0.124 | 0.220 |
| 0.206 | 0.186 | 0.208 | 0.144 |
| 0.298 | 0.096 | 0.287 | 0.096 |

表 3 不同模型甲烷水合物的生成模式[15]

Tab. 3 Formation pattern of methane hydrate of different models[15]

| 模型 | 甲烷水合物生成模式 | |
|---|---|---|
| | (a)包络骨架模式 | (b)占据孔隙中心模式 |
| 平行毛细管模型 | $K(S_h)/K_0 = (1-S_h)^2$ | $K(S_h)/K_0 = 1 - S_h^2 + \frac{2(1-S_h)^2}{\ln S_h}$ |
| Kozeny 颗粒模型 | $K(S_h)/K_0 = (1-S_h)^{n+1}$；当 $0 < S_h < 0.8$ 时，$n = 1.5$ | $K(S_h)/K_0 = \frac{(1-S_h)^{n+2}}{(1+S_h^{0.5})^2}$ 当 $S_h$ 在[0.1,1.0]时，$n$ 取值范围为[0.4,1.0]，本文取 0.6 |
| Masuda 模型 | $K(S_h)/K_0 = (1-S_h)^N$；$N = 10$ 或 $N = 15$ | — |

实验结果与模型计算数据对比如图 4 所示.

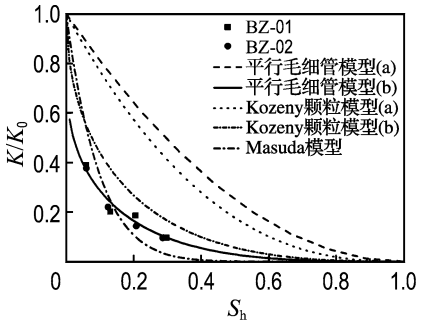



图 4 实验结果与渗透率模型计算数据对比

Fig. 4 Comparison of experimental result and permeability models

通过对比可以看出，水合物占据孔隙中心的平行毛细管模型计算结果与实验数据吻合较好. 含水合物沉积层的绝对渗透率与水合物的饱和度之间成指数递减关系，因此可以拟合一个指数经验公式来描述渗透率与饱和度之间的关系. 在实验段的饱和度范围内(0～0.3)拟合的指数公式为

$$K(S_h)/K_0 = 0.15 + 0.85e^{-20S_h}$$

如图 5 所示，根据拟合的指数经验公式在较低饱和度范围内得到的计算结果与实验值吻合较好，在 25%饱和度范围以内渗透率随饱和度急剧下降. 当饱和度大于 25%时渗透率与饱和度的关系不再符合指数关系，指数经验公式不再适用.

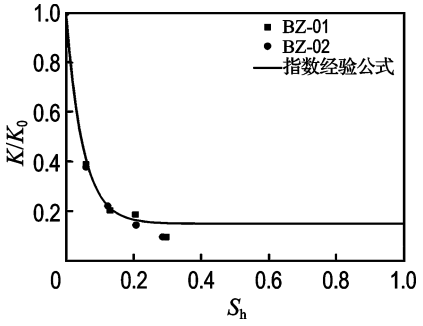



图 5 根据实验数据拟合的指数经验公式

Fig. 5 Empirical exponentially formula fitting from experimental result

## 4 结 论

(1)实验所采用的玻璃砂模拟沉积层可以看作是等径球体颗粒组成的堆积物，两种模拟沉积层的孔隙度大体相等，符合等径球体颗粒堆积物的理论孔隙度；

(2)Kozeny-Carman 公式适用于平均粒径小于 100 μm 的等径球体颗粒模拟沉积层的渗透率计算，对于平均粒径大于 100 μm 的粒子沉积层渗透率需要进行修正；

(3)水合物占据孔隙中心的平行毛细管模型模拟结果与实验数值吻合较好，说明实验中甲烷水合物在玻璃砂模拟沉积层中的生成模式主要是占据孔隙而不是包络骨架；

(4)含甲烷水合物的沉积层绝对渗透率随水合物的饱和度增大而急剧降低，在饱和度小于 25%范围内以指数递减规律变化，当饱和度大于 25%后渗透率降低趋势不再符合指数关系.

## 参考文献：

[1] 李清平. 我国海洋深水油气开发面临的挑战[J]. 中国海上油气，2006，**18**(2)：130-133

[2] SLOAN E D JR. **Clathrate Hydrates of Natural Gases** [M]. New York：Marcel Dekker，Inc.，1998

[3] MAKOGON Y F，HOLDITCH S A，MAKOGON T

Y. Natural gas hydrate — A potential energy source for the 21st Century [J]. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, 2007, **56**(1-3):14-31

[4] 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

[5] 陈光进，孙长宇，马庆兰. 气体水合物科学与技术[M]. 北京：化学工业出版社，2008

[6] SCHEIDEGGER A E. **The Physics of Flow Through Porous Media** [M]. New York :MacMillan, 1960

[7] LAMB H. **Hydrodynamics** [M]. New York: Dover, 1945

[8] MCCABE W L, SMITH J C, HARRIOT P. **Unit Operations of Chemical Engineering** [M]. 7th ed. New York:McGraw-Hill, 2005

[9] SPANGENBERG E. Modeling of the influence of gas hydrate content on the electrical properties of porous sediments [J]. **Journal of Geophysics Research**, 2001, **B106**:6535-6548

[10] 陈　强，业渝光，孟庆国，等. 甲烷水合物分解过程模拟实验研究[J]. 现代地质，2008，**22**(3):475-479

[11] 宋永臣，杨明军，刘　瑜. 天然气水合物生成与分解实验检测技术进展[J]. 天然气工业，2008，**28**(8):111-113

[12] TIAB D, DONALDSON E C. **Petrophysics** [M]. 2nd ed. Oxford:Butterworth-Heinemann, 2005

[13] 郭　琴，张金功. 泥质岩和砂岩渗透率特征及其影响因素初步分析[J]. 兰州大学学报(自然科学版)，2008，**44**(s1):46-53

[14] SLOAN E D. Introductory overview: Hydrate knowledge development [J]. **American Mineralogist**, 2004, **89**:1155-1161

[15] 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 Geophysics Research**, 2003, **108**(B10):2508-2576

# Experimental and theoretical study of permeability character of sediments containing methane hydrates

LIU Yu[1], CHEN Wei[*2], SONG Yong-chen[1], YANG Ming-jun[1], LI Qing-ping[2], YU Xi-chong[2]

(1. Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Research Center of China National Offshore Oil Corp., Beijing 100027, China)

**Abstract**: Study of the relationship between permeability and hydrates saturation in sediments is the basic work for exploration and exploitation of deep water oil, gas and gas hydrates. Sediments were simulated using two kinds of glass beads with mean diameters of 0.110 mm and 0.210 mm. Porosity of them was determined to 0.364 and 0.368 separately by volume measuring method. Water permeability was measured as methane hydrate saturation changed in sediments. The experimental data were compared with those of parallel capillary model, Kozeny grain model and Masuda model. Experimental results show that the simulated sediments can be considered to be packs of constant diameter spheres and the relationship between permeability and porosity agrees with revised Kozeny-Carman equation. Formation of methane hydrates in sediments induces distinguished decline of permeability and the parallel capillary model with hydrate forms in pore center is well fitted with experimental data. Methane hydrates mainly form in pores of sediments, but don't envelop the glass beads in the experiments. Permeability of sediments reduces exponentially with saturation of methane hydrates under a low saturation, less than 25%.

**Key words**: methane hydrates; simulated sediments; saturation; permeability; Kozeny-Carman equation; parallel capillary model