

# 采空区对CO<sub>2</sub>置换开采海域天然气水合物 置换效果影响的实验研究

李子涵<sup>1,2</sup>, 潘栋彬<sup>3</sup>, 陈晨<sup>\*1,2</sup>, 钟秀平<sup>1,2</sup>, 聂帅帅<sup>1,2</sup>, 马英瑞<sup>1,2</sup>, 孟奕龙<sup>1,2</sup>

(1. 吉林大学建设工程学院, 吉林 长春 130026; 2. 自然资源部复杂条件钻采技术重点实验室, 吉林 长春 130026;  
3. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:**为揭示固体开采形成的采空区对CO<sub>2</sub>置换开采天然气水合物置换效果的影响,开展了含采空区储层与完整储层的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>置换开采不同天然气水合物饱和度对比实验研究。结果表明:对于水合物饱和度分别为30%和45%的试样,含采空区储层较完整储层的CH<sub>4</sub>置换率分别提高了5.5%和9%,单位体积CO<sub>2</sub>封存量分别提高了26.5%和39.8%。采空区的存在提高了置换介质与天然气水合物的摩尔比率,从而提供了更高的置换驱动力;且在较高水合物饱和度试样中采空区还会提高置换介质的扩散作用,导致含采空区储层的置换效果好于完整储层。因此,在固体开采后进一步进行CO<sub>2</sub>置换开采,可以提高置换开采效率,同时有助于碳封存与地层稳定,是一种潜在的海域天然气水合物安全、绿色开采模式。

**关键词:**海域天然气水合物;采空区;CH<sub>4</sub>置换率;CO<sub>2</sub>封存

**中图分类号:**TE53 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-9686(2022)01-0088-08

## Influence of mined-out areas on the replacement performance of marine gas hydrate CO<sub>2</sub> replacement mining

LI Zihan<sup>1,2</sup>, PAN Dongbin<sup>3</sup>, CHEN Chen<sup>\*1,2</sup>, ZHONG Xiuping<sup>1,2</sup>, NIE Shuaishuai<sup>1,2</sup>,  
MA Yingrui<sup>1,2</sup>, MENG Yilong<sup>1,2</sup>

(1. College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun Jilin 130026, China;

2. Key Laboratory of Drilling and Exploitation Technology in Complex Conditions  
of Ministry of Natural Resources, Changchun Jilin 130026, China;

3. College of Resource and Environment Engineering, Jiangxi University  
of Science and Technology, Ganzhou Jiangxi 341000, China)

**Abstract:** In order to reveal the influence of mined-out areas formed by solid mining on replacement performance of gas hydrate CO<sub>2</sub> replacement mining, the comparative experimental study on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> replacement mining of different gas hydrate saturations in mined-out area reservoirs and intact reservoirs was carried out. The results show that for the samples each with hydrate saturation of 30% and 45%, the CH<sub>4</sub> replacement rate of the mined-out area-reservoir is 5.5% and 9% higher than that of the intact reservoir, and the CO<sub>2</sub> storage per unit volume is increased by 26.5% and 39.8%, respectively. The existence of mined-out areas increases the molar ratio of the replacement medium to gas hydrate, thus providing a higher replacement driving force. Moreover, in the samples with high hydrate saturation, the

收稿日期:2021-10-14; 修回日期:2022-01-08 DOI:10.12143/j.ztgc.2022.01.012

基金项目:国家自然科学基金项目“高压低温水射流作用下海底天然气水合物储层破岩过程与机理研究”(编号:41672361);吉林省科技厅国际合作项目“海洋天然气水合物置换开采关键技术研究”(编号:20170414044GH)

第一作者:李子涵,男,汉族,1996年生,硕士研究生在读,地质工程专业,从事海洋天然气水合物钻采研究工作,吉林省长春市西民主大街938号,lzh19@mails.jlu.edu.cn。

通信作者:陈晨,男,汉族,1965年生,教授,博士生导师,主要从事地下非常规能源钻采理论与技术、岩石破碎新技术、极地钻探施工技术、岩土工程施工技术等方面的教学与科研工作,吉林省长春市西民主大街938号,chenchen@jlu.edu.cn。

引用格式:李子涵,潘栋彬,陈晨,等.采空区对CO<sub>2</sub>置换开采海域天然气水合物置换效果影响的实验研究[J].钻探工程,2022,49(1):88-95.

LI Zihan, PAN Dongbin, CHEN Chen, et al. Influence of mined-out areas on the replacement performance of marine gas hydrate CO<sub>2</sub> replacement mining[J]. Drilling Engineering, 2022, 49(1):88-95.

mined-out area will also improve the diffusion of the replacement medium, resulting in the greater replacement effect of the reservoir containing mined-out area over the intact reservoir. Therefore, CO<sub>2</sub> replacement mining after solid mining can improve replacement mining efficiency, and contribute to carbon sequestration and formation stability. It is a potential safe and green mining mode for marine hydrate.

**Key words:** marine gas hydrate; mined-out area; CH<sub>4</sub> replacement rate; CO<sub>2</sub> storage

## 0 引言

天然气水合物是在特定的环境条件下(通常为高压低温环境)由轻烃等小分子气体(自然界中以CH<sub>4</sub>为主)与水相互作用形成的白色固态结晶物质<sup>[1-2]</sup>。天然气水合物分布范围广阔,资源储量大,常见于大陆边缘海底沉积层与永久冻土层中。据估计,全球天然气水合物中的碳储量约为传统化石能源总和的2倍<sup>[3]</sup>。但是,约90%以上的天然气水合物赋存在海洋沉积物中<sup>[4]</sup>。因此,海域天然气水合物的开采对于能源的发展具有重要的意义。

当前提出的水合物开采方法主要有降压法<sup>[5-7]</sup>、热激法<sup>[8]</sup>、注化学试剂法<sup>[9]</sup>以及它们的组合方法<sup>[10]</sup>等。就原理而言,降压法和热激法是通过井孔改变地下原位天然气水合物储层的温压环境,使水合物发生分解进而采收CH<sub>4</sub>,注化学试剂法则是通过改变水合物自身的相平衡条件,从而使水合物在原有的温压条件下发生分解从而达到产气的目的<sup>[11]</sup>。然而,海洋水合物储层具有非成岩、胶结性质差的特点。在开采过程中水合物在储层中的大范围分解会大幅弱化储层的力学性质,具有引发工程地质灾害(地层失稳、海底滑坡等)的潜在风险<sup>[12-15]</sup>。CO<sub>2</sub>置换法<sup>[16-17]</sup>在开采过程中会重塑水合物的笼形结构,因此在开采过程中不会引起水合物储层力学性质的弱化,是一种相对安全的海洋水合物潜在开采方法;同时CO<sub>2</sub>置换法通过CO<sub>2</sub>水合物的形成实现了CO<sub>2</sub>的地下封存。因此,在我国碳达峰、碳中和要求的背景下,CO<sub>2</sub>置换法是我国海洋水合物开采的一种极具前景的开采方法。然而,CO<sub>2</sub>置换法的开采效率强烈依赖于CO<sub>2</sub>分子向储层的扩散能力。因此,增加CO<sub>2</sub>与储层的扩散能力对于海洋天然气水合物置换开采具有重要的意义。固体开采法<sup>[18-19]</sup>是通过力学手段将天然气水合物储层原位破碎成流态矿浆,随后采用管式输送将矿浆提升到开采平台进行气体收集。2017年5月,周守为院士提出的固态流化法<sup>[20]</sup>(隶属固体开采范畴,以水射流<sup>[21-22]</sup>作为水合物储层冲蚀、破碎媒介)在我国南海神狐荔湾三井成功

得到应用,证实了固体开采法在工程实施中的可行性<sup>[23]</sup>。

固体开采过程会在水合物储层形成具有一定体积的采空区,这样的采空区具有较大的内表面积<sup>[24-25]</sup>。如果在固体开采后进一步进行CO<sub>2</sub>置换开采,可以利用采空区的较大的内表面积提高CO<sub>2</sub>置换开采的开采效率,同时减少固体开采过程的资源余留。且已有研究表明,若采空区的直径不超过其临界值,采空区可稳定存在<sup>[26]</sup>。但是,采空区对CO<sub>2</sub>置换开采效率影响的研究尚未开展。因此,研究采空区对CO<sub>2</sub>置换开采过程中的置换效果的影响有助于推动海洋天然气水合物的安全高效开采。

鉴于此,本研究制备了不同饱和度的含水合物沉积物样品,开展了含采空区储层中CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>置换开采天然气水合物实验,同时与完整储层中CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>置换开采作为对比,分析了采空区对CH<sub>4</sub>产出与CO<sub>2</sub>封存置换效果的影响,揭示了采空区影响下CO<sub>2</sub>置换开采过程中CH<sub>4</sub>的增产及CO<sub>2</sub>封存效果。

## 1 实验装置及实验过程

### 1.1 实验装置

实验系统如图1所示。反应釜采用316L不锈钢材料,内径6 cm,高度20 cm,有效容积509 mL。在反应釜的法兰平面上固定了压力传感器。将2个温度探针插入内部沉积物中,其与反应釜内底的垂直距离分别为6 cm和12 cm。温度和压力的测量精度分别为±0.1 K和±25 kPa。储气室用于合成天然气水合物时补充CH<sub>4</sub>气体且在置换开采时补充CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气体。水浴用于调节温度。实验期间,计算机实时记录了温度和压力。气相色谱仪用于测量气体组分比例。

实验所使用的CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>由中国北方特种气体工业公司提供。这些气体的纯度均为99.99%。我国南海神狐海域含水合物沉积物主体为粉砂<sup>[27]</sup>,其粒径范围为4~63 μm,因此选取200~400目(38~75 μm)石英砂以模拟实际地层。

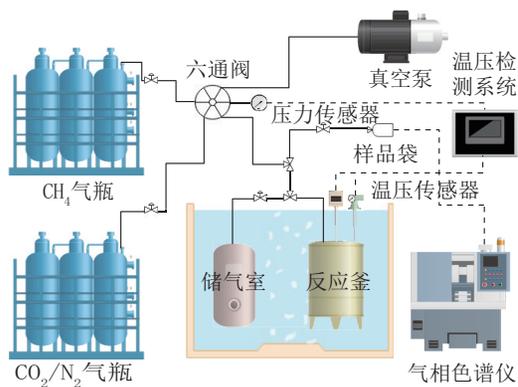


图1 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>置换开采天然气水合物实验系统

Fig.1 Schematic diagram of the experimental system for CH<sub>4</sub> hydrate recovery by CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> replacement

表1 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>置换开采天然气水合物实验方案设计

Table 1 Experimental design of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> replacement for CH<sub>4</sub> hydrate

序号	有无采空区	置换温度/K	置换压力/MPa	孔隙度/%	水合物饱和度/%	水饱和度/%
1	无	274.2	10.6	50	30	20
2	有	274.2	10.4	50	30	20
3	无	274.2	10.2	50	45	5
4	有	274.2	10.3	50	45	5

(2)装釜:将混合后的砂样填入反应釜中夯实,确保样品中不存在气泡与孔穴,得到样品孔隙度为50%。对含采空区样品进行预制采空区,预制采空区装置如图2所示,模拟的采空区尺寸为直径3 cm,长9 cm,掏空体积为63.6 cm<sup>3</sup>[21]。

(3)连接管路与注CH<sub>4</sub>:在法兰盘上连接压力传感器,将2个温度探针分别插入到样品中;在储气室内外部布置温度探针,在其端盖也连接压力传感器,随

## 1.2 实验设计

本研究分别制备了30%和45%水合物饱和度试样,模拟不同水合物饱和度条件下的置换过程。CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气(摩尔比例为1/4)是目前置换开采中常用的置换介质,置换压力约为10 MPa<sup>[28-29]</sup>;实验温度控制在274.2 K,274.2 K与10 MPa温压坐标点位于CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(1/4)混合气水合物与天然气水合物平衡曲线之上,因此选择该实验温度可以防止实验过程中向储层注入CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>后天然气水合物的分解。综上所述,实验方案设计如表1所示。

## 1.3 合成步骤

(1)烘砂:将200~400目石英砂放入干燥箱烘干24 h,然后将干燥的样品与定量的蒸馏水充分混合。

后将温压监测线路连接到计算机,将实验数据记录时间间隔设置为10 s,开始实时记录温压;连接反应釜与储气室,打开两者之间管线阀门;然后,用真空泵将反应釜与储气室抽真空;最后,注入CH<sub>4</sub>气体到反应釜与储气室内,直至达到预定压力。

(4)制备天然气水合物:待室温下压力稳定后,将反应釜与储气室放置在0℃的水浴中,静置24 h,待温压稳定后,表明天然气水合物合成完毕。

## 1.4 置换实验

(1)注入置换气体:将水浴温度降至-5℃,待反应釜内温度稳定在该温度时,放空储气室内的剩余CH<sub>4</sub>,并对其抽真空处理,然后注入CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>至预定压力;待储气室温压稳定后,迅速排空反应釜内部剩余CH<sub>4</sub>,然后打开两者之间的阀门,储气室内的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>迅速注入到反应釜中,且压力降低至置换压力(约10 MPa),然后将水浴温度调节至1℃(置换温度)。

(2)气袋取样:注入CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>后立即用气袋对反应釜与储气室分别进行第一次取气,气袋容积为50 mL;在随后的置换过程中,在指定的时间点对反应

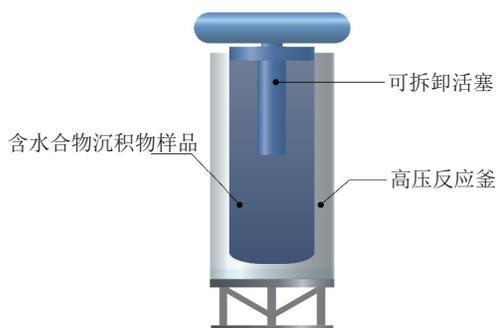


图2 高压反应釜预制采空区过程示意

Fig.2 Schematic diagram of the mined-out area prefabricating process by the high pressure reactor

釜与储气室进行取气。总置换时间为86 h;每次取气后用气相色谱仪分析气样中的气体组分,处理数据。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 置换开采过程中体系温压变化

实验1~4温压曲线变化趋势一致,因此本文仅以实验1的温压曲线为例进行分析,如图3所示。可以看出,不管是天然气水合物形成阶段还是置换反应阶段,温度与压力的整体变化趋势是一致的,在天然气水合物形成阶段,温度的迅速上升表明了天然气水合物的大量、大范围合成,随后合成速率迅速降低,温度开始下降,当体系压力逐渐趋于平缓,表明水合物合成完毕。

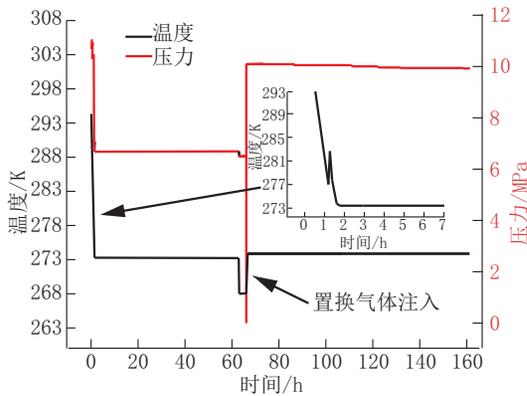


图3 实验1过程中的温压变化

Fig.3 Temperature and pressure changes in Experiment 1

### 2.2 水合物饱和度计算

根据物质质量守恒原则,反应釜内用于合成CH<sub>4</sub>水合物的量与CH<sub>4</sub>的消耗量是相等的,因此水合物合成量可根据合成前后CH<sub>4</sub>的变化量求得,CH<sub>4</sub>前后的摩尔量变化可由状态方程计算,其计算公式为:

$$\Delta n_{\text{CH}_4} = \frac{P_1 V_0}{Z_1 T_1 R} - \frac{P_2 V_0}{Z_2 T_2 R} \quad (1)$$

式中: $P_1$ 、 $P_2$ ——分别为反应釜中CH<sub>4</sub>水合物合成前与合成结束时的压力; $Z_1$ 、 $Z_2$ ——分别为CH<sub>4</sub>水合物合成前与合成后的压缩系数; $T_1$ 、 $T_2$ ——分别为CH<sub>4</sub>水合物合成前与合成后温度1与温度2的平均值; $R$ ——气体摩尔常数,8.314 J/(mol·K)。

CH<sub>4</sub>水合物饱和度为反应釜内沉积物孔隙中的水合物体积与孔隙体积之比,完整储层和含采空区

储层物饱和度计算公式为:

$$S_{\text{hyd1}} = \frac{V_{\text{hyd}}}{V_{\text{reactor}} - m_s / \rho_s} \quad (2)$$

$$S_{\text{hyd2}} = \frac{V_{\text{hyd}}}{V_{\text{reactor}} - (m_s / \rho_s) - V_{\text{chamber}}} \quad (3)$$

式中: $V_{\text{hyd}}$ ——合成的CH<sub>4</sub>水合物体积; $V_{\text{reactor}}$ ——反应釜的有效容积; $V_{\text{chamber}}$ ——模拟采空区体积; $m_s$ ——沉积物中石英砂的质量; $\rho_s$ ——石英砂的颗粒密度。

其中,合成的CH<sub>4</sub>水合物总体积计算公式为:

$$V_{\text{hyd}} = \frac{6M\Delta n_{\text{CH}_4}}{\rho_{\text{water}}} \quad (4)$$

式中: $M$ ——水的摩尔质量;6——选取的CH<sub>4</sub>水合物水合度(假设水分子笼中存在未被CH<sub>4</sub>填充的孔穴); $\rho_{\text{water}}$ ——水的密度。

### 2.3 气相、水合物相的多组分演化过程

实验1~4各相中CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>摩尔百分比的变化规律是相似的,因此本文仅以实验1的摩尔百分比变化为例进行分析。图4与图5所示分别为置换反应期间实验1中气相与水合物相中CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>摩尔百分比的变化过程。可以看到,气相中CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>含量都是随时间逐渐降低,CH<sub>4</sub>含量逐渐增大;与之对应的是,水合物相中CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>含量都是随时间逐渐增大,CH<sub>4</sub>含量逐渐减小。这说明不同体系中CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>与天然气水合物进行了分子交换。置换反应前期(前3 h)CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>含量迅速降低而后期缓慢递减,CH<sub>4</sub>含量前期迅速增大而后期缓慢递增。

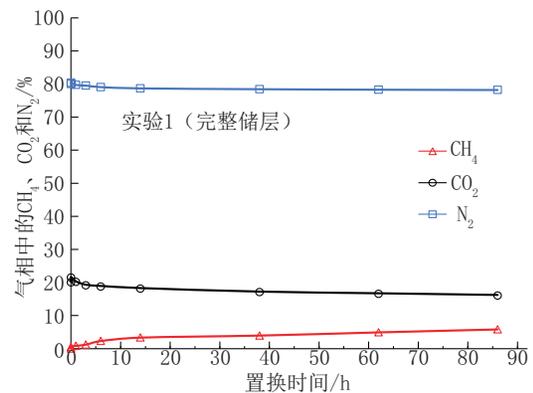


图4 置换反应期间气相中CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>的摩尔百分比变化曲线

Fig.4 Mole percentage change of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in the gas phase during replacement reaction

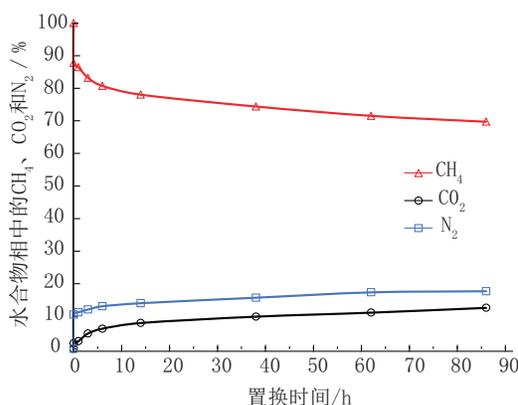


图5 置换过程水合物相中 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 与 $\text{N}_2$ 的摩尔百分比变化曲线  
Fig.5 Mole percentage change of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  in the hydrate phase during replacement

导致该现象的因素有2种,一是置换开采驱动力随时间不断降低,二是后期 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 与天然气水合物颗粒之间分子交换难度增大<sup>[30-31]</sup>。现有研究指出,水合物相与其周围流体(气体或者液体)之间的化学势之差是置换驱动力产生的根本原因<sup>[32]</sup>。随着 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 进入到水合物晶体结构中而 $\text{CH}_4$ 进入周围气相, $\text{CH}_4$ 会不断稀释体系中最初的 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ,因此导致了 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 置换开采水合物的驱动力降低。另一方面,可以肯定的是 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 注入到体系后首先接触到的是水合物颗粒表面(接触面),置换反应首先发生在这些接触面上;束缚 $\text{CH}_4$ 分子的水分子笼接触到 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 后发生破裂、融解,随后 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 和释放出的 $\text{CH}_4$ 与水合物颗粒表面的水重新作用,形成一层 $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$ 混合水合物层,随着置换过程的不断进行,混合水合物厚度增大,这就导致气相中 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 分子进入水合物颗粒内部的阻力增大,并且颗粒内部被水分子笼束缚的 $\text{CH}_4$ 分子运移穿透混合水合物层的阻碍也越来越大,致使置换反应速率逐渐降低。

#### 2.4 30%水合物饱和度试样的 $\text{CH}_4$ 产出与 $\text{CO}_2$ 封存

以 $\text{CH}_4$ 置换率与 $\text{CO}_2$ 封存量为指标,分析 $\text{CH}_4$ 产出及 $\text{CO}_2$ 封存的置换过程。其中,定义 $\text{CH}_4$ 置换率为置换反应期间气相中的 $\text{CH}_4$ 摩尔量与合成的天然气水合物总摩尔量的比值;单位体积 $\text{CO}_2$ 封存量被定义为置换反应期间单位试样体积消耗的 $\text{CO}_2$ 摩尔量,单位为 $\text{mol/L}$ 。

图6所示为30%水合物饱和度体系中 $\text{CH}_4$ 置换率及单位体积 $\text{CO}_2$ 封存量随时间变化过程。在完整

沉积物体系与含采空区体系中, $\text{CH}_4$ 置换率都是随着时间逐渐增大,置换反应前期(前3h)迅速增大,后期变化曲线逐渐趋于平缓。这主要是置换反应后期 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 运移入天然气水合物颗粒内部与 $\text{CH}_4$ 分子运移出颗粒受到阻碍导致的。

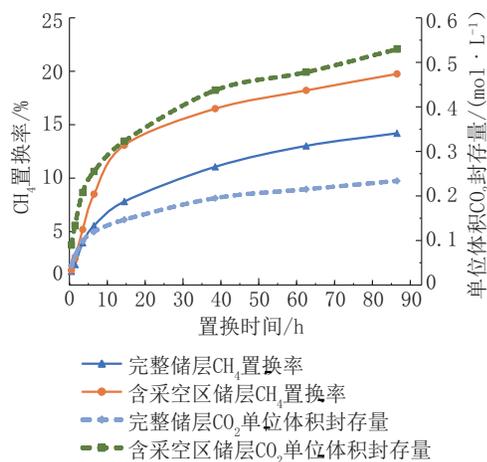


图6 30%水合物饱和度体系中 $\text{CH}_4$ 置换率及单位体积 $\text{CO}_2$ 封存量随时间变化曲线

Fig.6  $\text{CH}_4$  replacement rate versus time curve of the sandy system with lower hydrate saturation

需要注意的是,前期两者的置换率差别不大,几乎同步同量递增,但随着置换的进行,同一时刻含采空区储层的 $\text{CH}_4$ 置换率大于完整储层,并且两者差距逐渐增大。如表2所示,完整储层与含采空区储层中摩尔比率分别为3.26与3.78。在置换反应前期,完整储层与含采空区储层中 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 的含量都较为充足,能够保持较大的置换驱动力,因此两者的 $\text{CH}_4$ 置换率同步同量增长;随着置换的进行,天然气水合物颗粒表面形成混合水合物层会阻碍分子交换,但相较而言,高的 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 含量能够保持更大的置换驱动力, $\text{CH}_4$ 置换率增长速率降低得更加缓慢,因此,后期含采空区储层的 $\text{CH}_4$ 置换率高于完整储层。

完整储层与含采空区储层最终的 $\text{CH}_4$ 置换率分别为14.2%和19.7%。相比于完整储层,含采空区储层的置换率提高了5.5%。这表明在30%水合物饱和度体系中,采空区的存在能够有效改善置换开采的 $\text{CH}_4$ 产出程度。

从图6可以看到,在完整储层与含采空区储层

表2 置换反应前期与后期CH<sub>4</sub>产出速率及体系中初始CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>与初始天然气水合物摩尔比率

Table 2 CH<sub>4</sub> production rate in the early and late stages of replacement reaction and the molar ratio of initial CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> to initial CH<sub>4</sub> hydrate in the system

实验序号	体系	初始CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 与初始天然气水合物摩尔比率	反应阶段	CH <sub>4</sub> 平均产出速率/(10 <sup>-4</sup> mol·h <sup>-1</sup> )
1	完整储层	3.26	前期	102.4
			后期	8.4
2	含采空区	3.78	前期	99.2
			后期	9.4

中,单位体积CO<sub>2</sub>封存量都是随着时间逐渐增大,置换反应前期(前3 h)迅速增大,后期曲线逐渐趋于平缓。单位体积CO<sub>2</sub>封存量的变化与置换率变化类似,对比完整储层与含采空区储层的单位体积CO<sub>2</sub>封存量可以发现,完整储层与含采空区储层最终的单位体积CO<sub>2</sub>封存量分别为0.234 mol/L和0.296 mol/L,相比于完整储层,含采空区储层的单位体积CO<sub>2</sub>封存量提高了26.5%。因此,采空区的存在可以明显提高CO<sub>2</sub>的封存效果。

综上所述,对低水合物饱和度储层而言,采空区的存在能够提升CH<sub>4</sub>产出和CO<sub>2</sub>封存效率。由于置换流体在这种储层中的扩散受到阻碍不大(前期CH<sub>4</sub>平均产出速率接近),采空区的作用主要体现在提升水合物开采期间置换介质的注入量上。

### 2.5 45%水合物饱和度试样的CH<sub>4</sub>产出与CO<sub>2</sub>封存

图7所示为45%水合物饱和度体系中CH<sub>4</sub>置换率及单位体积CO<sub>2</sub>封存量随时间变化过程。与30%水合物饱和度体系相似,在完整储层与含采空区储层中,CH<sub>4</sub>置换率随时间逐渐增大,置换反应前期(前3 h)迅速增大,后期变化曲线逐渐趋于平缓。而且,在整个置换反应期间,2两条曲线之间的差距一直较大,随之置换的进行,同一时刻含采空区储层的CH<sub>4</sub>置换率始终大于完整储层,并且两者差距逐渐增大;对于含采空区储层,在3 h与置换反应结束后的CH<sub>4</sub>置换率分别为5.1%与24.3%,而对于完整储层,在3 h与置换反应结束的CH<sub>4</sub>置换率分别为1.8%与15.3%。

以上现象表明,在较高水合物饱和度体系中,采

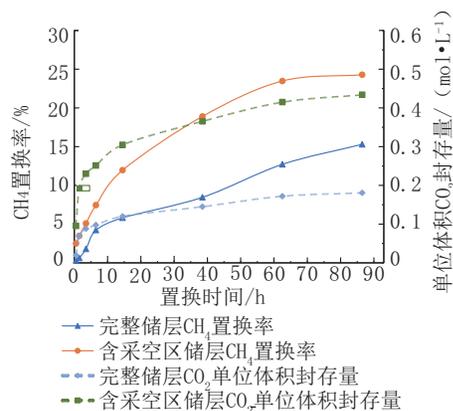


图7 45%水合物饱和度体系中CH<sub>4</sub>置换率及单位体积CO<sub>2</sub>封存量随时间变化曲线

Fig.7 CH<sub>4</sub> replacement rate versus time curve of the sandy system with higher hydrate saturation

空区的存在能够明显改善整个置换开采期间的CH<sub>4</sub>产出程度。该现象也是不同储层中CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>水合物摩尔比率不同和CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>扩散程度不同综合作用的结果。一方面,在45%水合物饱和度体系中,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>从储气室注入反应釜进行置换反应后,置换介质的扩散会受到阻碍(与30%水合物饱和度储层不同,45%水合物饱和度储层中孔隙空间较小),但对于含采空区储层,采空区的存在扩大了CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>与储层的接触面积,一定程度上能够提高其在水合物储层中的扩散程度,表现为置换反应前期含采空区储层CH<sub>4</sub>置换率明显高于完整储层。另一方面,如表3所示,该体系的完整储层与含采空区储层中CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>水合物摩尔比率分别为2.73与3.33,相对高的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>含量能够保持更大的置换驱动力,对CH<sub>4</sub>置换率增长更有利。因此,整个置换过程中含采空区储层的CH<sub>4</sub>置换率都高于完整储层。完整储层与含采空区储层最终的CH<sub>4</sub>置换率分别为15.3%和24.3%。相比于完整储层,含采空区储层的置换率提高了9%。这表明在45%水合物饱和度体系中,采空区的存在能够明显改善置换开采的CH<sub>4</sub>产出程度。

此外,表3所示还有45%水合物饱和度体系中置换反应前后期CH<sub>4</sub>产出速率,其中,前后期完整储层分别为108.6×10<sup>-4</sup> mol/h与15.8×10<sup>-4</sup> mol/h,前后期含采空区储层分别为135.1×10<sup>-4</sup> mol/h与17.4×10<sup>-4</sup> mol/h,可以看到,完整储层前期CH<sub>4</sub>产出速率略小于含采空区储层,与表2所示的30%水

表3 置换反应前期与后期CH<sub>4</sub>产出速率及体系中初始CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>与初始天然气水合物摩尔比率

Table 3 CH<sub>4</sub> production rate in the early and late stages of replacement reaction and the molar ratio of initial CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> to initial CH<sub>4</sub> hydrate in the system

实验序号	体系	初始CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 与初始天然气水合物摩尔比	反应阶段	CH <sub>4</sub> 平均产出速率/(10 <sup>-4</sup> mol·h <sup>-1</sup> )
1	完整储层	2.73	前期	108.6
			后期	15.8
2	含采空区	3.33	前期	135.1
			后期	17.4

合物饱和度体系完整储层与含采空区储层前期CH<sub>4</sub>产出速率对比结果不同。这说明对于该体系,前期含采空区储层中CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>在试样中的扩散速率也是大于完整储层的,证明了在45%水合物饱和度试样中采空区还对CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的扩散起到了促进作用。

图7所示可以看到,单位体积CO<sub>2</sub>封存量曲线变化趋势与30%水合物饱和度体系中的一致,都是随着时间逐渐增大,置换反应前期(前3 h)迅速增大,后期曲线逐一渐趋于平缓。完整储层与含采空区储层最终的单位体积CO<sub>2</sub>封存量分别为0.181 mol/L与0.253 mol/L,相比于完整储层,含采空区储层的单位体积CO<sub>2</sub>封存量提升率为39.8%。分析认为,在置换反应前期,含采空区储层中CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>扩散程度大于完整储层,导致其发生的置换反应面积大于后者,更有利于CO<sub>2</sub>封存。

考虑到2种体系中自由水的存在,分析认为,除了置换反应消耗气相中CO<sub>2</sub>之外,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>与储层中自由水作用形成混合水合物也对碳封存起到一定作用,由于30%水合物饱和度体系中自由水含量更高,因此,分别在2种储层条件下单位体积CO<sub>2</sub>封存量较45%水合物饱和度体系更高。

综上所述,对较高的水合物饱和度储层而言,在整个置换开采过程中,采空区的存在能够明显提升CH<sub>4</sub>产出与CO<sub>2</sub>封存效率,采空区的作用也是体现在提高置换介质扩散程度与提升水合物开采期间置换流体的注入量这2个方面。

### 3 结论

通过开展完整储层和含采空区储层CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>置

换开采天然气水合物对比实验,分析不同饱和度体系下的CH<sub>4</sub>置换率与单位体积CO<sub>2</sub>封存量,得到以下结论:

(1)采空区的存在提供了更高的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>水合物摩尔比率,从而提升了置换率,并且在较高水合物饱和度条件中,含采空区储层相对于完整储层还提高了CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>在储层中的扩散作用,因此置换率的提升更为显著。对于30%和45%水合物饱和度体系,含采空区储层置换率比完整储层置换率分别提升了5.5%和9%。

(2)采空区的存在可以明显提高单位体积CO<sub>2</sub>封存量,且在较高水合物饱和度条件下提升更明显。对于30%和45%的水合物饱和度体系,含采空区的单位体积CO<sub>2</sub>封存量比完整储层的分别提升26.5%和39.8%。

(3)固体开采后形成的采空区为CO<sub>2</sub>置换开采天然气水合物提供了有利的反应条件,从而显著提高了天然气水合物的开采程度。由于置换开采形成的CO<sub>2</sub>水合物在稳定地层的同时实现了CO<sub>2</sub>的封存,使得固体开采后进行CO<sub>2</sub>置换开采海域水合物藏是一种潜在的海域水合物安全、绿色的开采模式,因此,本研究结果对实际工程有重要的价值和意义。

(4)在现场条件下,由于超临界CO<sub>2</sub>的流体粘度低,温度高,更易扩散的同时还可以促进天然气水合物的分解。除此之外,高密度的特性还可以起到稳定采空区的作用。因此,若采用超临界CO<sub>2</sub>射流技术可进一步提高天然气水合物的置换效率。

### 参考文献(References):

- [1] Sloan E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases, thirded[M]. Taylor and Francis: CRC Press, 2007.
- [2] E Dendy S. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. Nature, 2013,426(6964):353-363.
- [3] D. max M, H. johnson A. Exploration and Production of Oceanic Natural Gas Hydrate[M]. Springer, Cham, 2019.
- [4] Chong Z R, Yang S H B, Babu P, et al. Review of natural gas hydrates as an energy resource: prospects and challenges[J]. Applied Energy, 2016,162:1633-1652.
- [5] Yang L, Chen C, Jia R, et al. Influence of reservoir stimulation on marine gas hydrate conversion efficiency in different accumulation conditions[J]. Energies, 2018,11(2):339.
- [6] Wu Z, Liu W, Zheng J, et al. Effect of methane hydrate dissociation and reformation on the permeability of clayey sediments[J]. Applied Energy, 2020,261:114479.
- [7] 齐赞,孙友宏,李冰,等.近井储层改造对天然气水合物藏降压开采特性影响的数值模拟研究[J].钻探工程,2021,48(4):85-96. QI Yun, SUN Youhong, LI Bing, et al. Numerical simulation

- of the influence of reservoir stimulation in the near wellbore area on the depressurization production characteristics of natural gas hydrate reservoir[J]. *Drilling Engineering*, 2021,48(4):85-96.
- [8] Bo Li, Shengdong Liu, Yunpei Liang, et al. The use of electrical heating for the enhancement of gas recovery from methane hydrate in porous media[J]. *Applied Energy*, 2017, 227:694-702.
- [9] Yin Z, Linga P. Methane hydrates: A future clean energy resource[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(9):2026-2036.
- [10] Xiuping Zhong, Dongbin Pan, Lianghao Zhai, et al. Evaluation of the gas production enhancement effect of hydraulic fracturing on combining depressurization with thermal stimulation from challenging ocean hydrate reservoirs[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020,83:103621.
- [11] Li X S, Xu C G, Zhang Y, et al. Investigation into gas production from natural gas hydrate: A review[J]. *Applied Energy*, 2016, 172:286-322.
- [12] Moridis G J, Collett T S, Pooladidarvish M, et al. Challenges, uncertainties and issues facing gas production from gas hydrate deposits [J]. *Spe Reservoir Evaluation & Engineering*, 2011, 14(1):76-112.
- [13] Sung W M, Lee H, Lee C. Numerical study for production performances of a methane hydrate reservoir stimulated by inhibitor injection[J]. *Energy Sources*, 2002,24(6):499-512.
- [14] 周守为,陈伟,李清平.深水浅层天然气水合物固态流化绿色开采技术[J].*中国海上油气*,2014,26(5):1-7.  
ZHOU Shouwei, CHEN Wei, LI Qingping. The green solid fluidization development principle of natural gas hydrate stored in shallow layers of deep water [J]. *China Offshore Oil and Gas*, 2014, 26(5):1-7.
- [15] 王志刚,李小洋,张永彬,等.海域非成岩天然气水合物储层改造方法分析[J].*钻探工程*,2021,48(6):32-38.  
WANG Zhigang, LI Xiaoyang, ZHANG Yongbin, et al. Analysis of the stimulation methods for marine non-diagenetic natural gas hydrate reservoirs[J]. *Drilling Engineering*, 2021, 48(6): 32-38.
- [16] Ohgaki K, Takano K, Sangawa H, et al. Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates—Phase equilibria for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixed hydrate system[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1996, 29(3):478-483.
- [17] Ota M, Abe Y, Watanabe M, et al. Methane recovery from methane hydrate using pressurized CO<sub>2</sub>[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005,228-229(3):553-559.
- [18] Chen C, Pan D, Yang L, et al. Investigation into the water jet erosion efficiency of hydrate-bearing sediments based on the arbitrary lagrangian-eulerian method[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(1):182.
- [19] Wang L, Wang G, Mao L, et al. Experimental research on the breaking effect of natural gas hydrate sediment for water jet and engineering applications[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019:106553.
- [20] 周守为,陈伟,李清平,等.深水浅层非成岩天然气水合物固态流化试采技术研究及进展[J].*中国海上油气*.2017,29(4):1-8.  
ZHOU Shouwei, CHEN Wei, LI Qingping, et al. Research on the solid fluidization well testing and production for shallow non-diagenetic natural gas hydrate in deep water area[J]. *China Offshore Oil and Gas*, 2017,29(4):1-8.
- [21] 杨林.海底水合物储层在高压水射流作用下的破碎过程及储层改造增产研究[D].长春:吉林大学,2018.  
YANG Lin. Study on the breaking process of marine hydrate reservoirs subjected to high pressure water jet and the production increase of marine hydrate reservoirs reconstruction [D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [22] 王国荣,王党飞,周守为,等.一种海底浅层非成岩天然气水合物机械射流联合开采方法及装置:CN107448176A[P].2017-12-08.  
WANG Guorong, WANG Dangfei, ZHOU Shouwei, et al. A mechanical jet combined mining method and device for shallow non-diagenetic gas hydrate in seabed: CN107448176A [P]. 2017-12-08.
- [23] Zhou S, Li Q, Wei C, et al. The world's first successful implementation of solid fluidization well testing and production for non-diagenetic natural gas hydrate buried in shallow layer in deep water[C]//*Proceedings of the Offshore Technology Conference, OTC 2018*. Houston, TX, United states, F, 2018.
- [24] Tang Y, Sun P, Wang G, et al. Rock-breaking mechanism and efficiency of straight-swirling mixed nozzle for the nondiagenetic natural gas hydrate in deep-sea shallow [J]. *Energy Science & Engineering*, 2020,
- [25] Wang L, Wang G. Experimental and theoretical study on the critical breaking velocity of marine natural gas hydrate sediments breaking by water jet[J]. *Energies*, 2020, 13(7):1725.
- [26] 伍开松,王燕楠,赵金洲,等.海洋非成岩天然气水合物藏固态流化采空区安全性评价[J].*天然气工业*.2017,37(12):81-86.  
WU Kaisong, WANG Yannan, ZHAO Jinzhou, et al. Safety evaluation on the solid fluidized goaf zone in marine non-diagenetic hydrate reservoirs [J]. *Natural Gas Industry*, 2017, 37(12):81-86.
- [27] 陆红锋,陈弘,陈芳,等.南海神狐海域天然气水合物钻孔沉积物矿物学特征[J].*南海地质研究*,2009(0):28-39.  
LU Hongfeng, CHEN Hong, CHEN Fang, et al. Mineralogy of the sediments from gas-hydrate drilling sites, Shenhu area, South China Sea [J]. *Georesearch of Ecological South China Sea*, 2009(0):28-39.
- [28] Dong Yeun Koh, Hyery Kang, Jong Won Lee, et al. Energy-efficient natural gas hydrate production using gas exchange[J]. *Applied Energy*, 2016,162: 114-130.
- [29] 张国彪.CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>置换开采天然气水合物动力学特性研究[D].长春:吉林大学,2019.  
ZHANG Guobiao. Investigation on the kinetics of natural gas hydrate replacement with CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas mixture [D]. Changchun: Jilin University, 2019.
- [30] Dongbin Pan, Xiuping Zhong, Ying Zhu, et al. CH<sub>4</sub> recovery and CO<sub>2</sub> sequestration from hydrate-bearing clayey sediments via CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> injection[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020,83.
- [31] 潘栋彬.海洋天然气水合物射流破碎与注CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>置换联合开采研究[D].长春:吉林大学,2021.  
PAN Dongbin. Investigation on exploitation of marine gas hydrate by water jetting combined with CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> replacement[D]. Changchun: Jilin University, 2021.
- [32] Sun Y H, Zhang G B, Carroll J J, et al. Experimental investigation into gas recovery from CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> hydrates by CO<sub>2</sub> replacement[J]. *Applied Energy*, 2018, 229:625-636.