

文章编号: 10069798(2008)03001504

电阻探测技术在天然气水合物模拟实验中的应用*

孟庆国¹, 业渝光², 王士财¹, 陈强², 刘昌岭²

(1. 青岛大学化学化工与环境学院, 山东 青岛 266071; 2. 国土资源部青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 基于水合物储层电阻变化的测井技术已在水合物勘探领域广泛应用, 在水合物实验模拟研究中, 电阻法监测水合物生成与分解过程同样是一种有效的技术手段。文中介绍了以电阻法为核心监测手段的天然气水合物合成模拟实验装置在多孔介质体系中的应用。概述了阻抗测试系统的基本组成及工作原理, 并依据实验过程中体系阻抗和温度的变化将水合物生成过程分为5个阶段。分析结果表明, 在5个阶段的反应过程中, 阻抗的变化都能得到很好的解释。这说明电阻探测是天然气水合物模拟实验中的一项有效的探测技术。

关键词: 水合物; 成核; 模拟实验; 电阻探测技术

中图分类号: TE122.11

文献标识码: A

在能源危机的时代背景下, 天然气水合物作为一种潜在的未来能源其调查和研究已经成为近年来全球地球科学领域的热点^[1-3]。检验探测技术的有效性成为天然气水合物模拟实验这一基础性研究的关键^[4-6]。目前, 天然气水合物的探测手段有光学、超声波、电阻等方法^[7], 其中电阻法探测技术是其中非常重要的一种。海底沉积物中电阻率主要是由孔隙率和孔隙水成分决定的。在水合物稳定区, 孔隙水被绝缘的水合物替代, 因此, 电阻率会有明显的变化^[8]。Collett^[9]在阿拉斯加普拉德霍湾和库帕勒克河 N. W. Eileen State22 井勘探水合物过程中, 提出了含天然气水合物特殊层应具有高电阻率的特点。在水合物模拟实验研究领域, 电阻法也是探测水合物生成分解过程、研究水合物物性特点的一项有效技术手段, 通过模拟实验, 研究沉积物中水合物的生成/分解动力学, 了解水合物电学特性与饱和度之间的关系, 对水合物的勘探及储量估算都具有重要的意义。Zetsepina^[10]等利用电阻法研究了多孔介质中 CO₂ 水合物的成核过程。刘昌岭等^[11]利用水合物生成过程中的排盐效应, 对甲烷水合物的成核过程进行模拟实验。周锡唐等人^[12]研究了 CH₄ 水合物形成和分解过程中电导率的变化, 并用温度和压力的同步变化来证明电阻法监测指标的可靠性。青岛海洋地质研究所海洋天然气水合物模拟实验室根据自身研究的需要, 基于阻抗分析的原理, 自主研发设计了一套水合物成核监测设备, 其核心为阻抗测试系统。利用这套系统进行了多轮次的水合物合成与分解实验, 所得结果不仅表明了电阻法探测技术在水合物模拟实验中是可行和有效的, 也证明了该阻抗测试系统是稳定和可靠的。

1 水合物成核监测设备

天然气水合物成核监测设备是青岛海洋地质研究所自主设计和研制的天然气水合物实验模拟装置。整套装置包括6个主要组成部分, 即: 高压气源, 气体传输及流量控制, 反应釜, 温压控制, 阻抗测试系统以及数据采集处理。

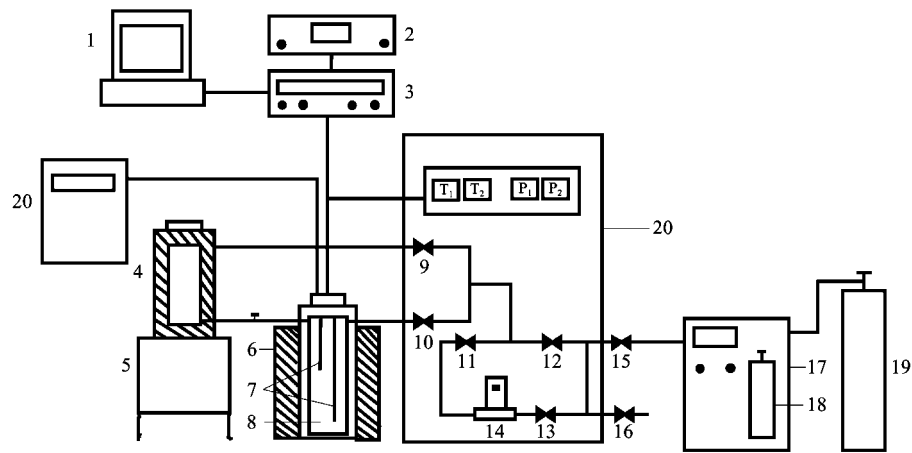
* 收稿日期: 200820529

基金项目: 国家海域天然气水合物资源调查与评价专项资助(GZH200200202)

作者简介: 孟庆国(1982), 男, 山东济南人, 硕士研究生, 主要研究方向为天然气水合物模拟实验研究。

通讯作者: 王士财. Email: wangshicai666@163.com

装置的核心部分是阻抗测试系统。此系统由天津市中环电子仪器公司生产的 TD3691 恒定电位仪和 TD1250 频响分析仪组成, 其中, TD1250 频响分析仪是系统的核心。



1. 电脑, 2. 恒定电位仪, 3. 频响分析仪, 4. 饱和水制备釜, 5. 磁力搅拌器, 6. 水合物反应釜, 7. 热电阻, 8. 反应内筒, 9. 饱和水釜进气口, 10. 反应釜进气口, 11~ 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

图 1 天然气水合物成核监测设备简图

TD1250 频响分析仪主要有三部分组成, 如图 2 所示。图 2 中, 发生器产生一个正弦波或方波电激励信号, 用于系统测试; 分析器是在系统的两个点上测量相对应于激励信号的响应, 实现下述方式之一的计算和显示, 即: 单点测量(任一通道的绝对电压及其相对于发生器的相位)和点2点测量(就增益和相位而言, 测量通道 2 相对于通道 1 的响应); 显示器是显示下述坐标之一的测量结果, 即: 直角坐标(a, jb), 极坐标(r, θ)和对数坐标(logr, θ)。

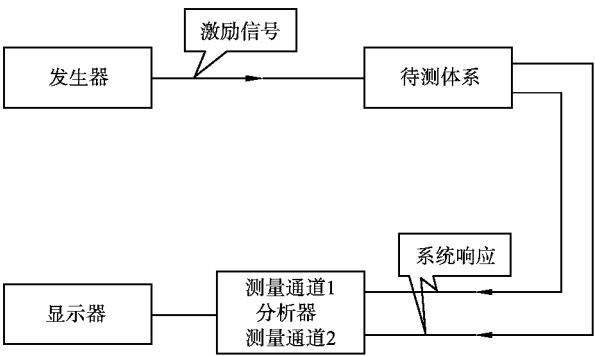


图 2 TD1250 频响分析仪基本测量配置

阻抗测量方法主要有恒流源法和恒压源法。为减少电化学和电极极化反应, 在水合物阻抗测试系统中, 电阻测量仪采用恒压源和交流信号作为测量信号, 这样可以使用较低电压对测量体系进行监测, 减少电化学和电极极化的反应。

水合物模拟实验中的阻抗信号是通过安装在反应釜内筒筒壁的两组铂电极获得的。两组铂电极分别安装在内筒的中部和底部, 每组电极由两片处于相同高度、形状面积完全相同的铂片组成。随着水合物模拟实验的进行, 电极之间的阻抗会随之发生变化, 进而提供水合物成核过程的相关信息。另外, 釜内还安装了两只热电阻, 分别用来测量两组电极之间的温度。

阻抗测试系统通过数据采集卡与计算机相连, 可以通过计算机远程控制阻抗测试系统并通过/ 水合物成核测试实验0专用数据采集软件将数据存放在 Access 数据库中。

2 实验原理与步骤

由于电阻法是基于溶液中离子含量的变化而引起电导率变化, 而甲烷在水溶液中很难电离, 离子变化太少不易检测, 故国内外水合物电学研究主要集中在 CO₂ 水合物方面^[13- 15]。此次实验采用二氧化碳气体作为反应气, 使用粒径为 355~ 500 Lm 的天然海沙组成多孔介质体系。二氧化碳水合物成核实验过程主要有 5 个步骤:

- 1) 首先量取 60 mL 粒径为 355~ 500 Lm 的天然海砂装入反应釜内筒, 然后将温度探针插入内筒中的海砂里, 同时将内筒上的电极连接到恒电位仪, 最后将内筒放入反应釜中, 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二氧化碳气体, 使反应釜内压力增至 3.25 MPa。
- 3) 打开连接饱和水制备釜与反应釜的阀门, 向反应釜中加入饱和和二氧化碳的水溶液。启动恒温控制器给反应釜降温, 反应温度设定为 3 e 。
- 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; 温压传感器监测反应釜内温度压力变化。
- 5) 用数据采集监控软件对反应进行监控并收集和贮存数据。

3 结果与讨论

图 3 是二氧化碳水合物成核过程阻抗与温度变化的典型曲线。图中, 阻抗和温度有 5 个相对应的变化阶段, 它们与水合物生成过程中体系内的变化相对应。

- 1) 第Ⅰ阶段开始时温度降低阻抗升高。体系温度降低, 溶液中自由离子的导电能力下降, 阻抗增大。
- 2) 第Ⅱ阶段阻抗和温度都相对稳定。这是水合物生成的诱导期, 反应体系相对稳定。
- 3) 第Ⅲ阶段温度稳定, 阻抗小幅度增大。这是水合物成核阶段的表现, 在这一阶段中水分子开始与二氧化碳分子形成微小晶核, 随着二氧化碳分子的消耗逐渐增加, 溶液中离子浓度逐渐下降, 阻抗从而增大。
- 4) 第Ⅳ阶段温度突然上升, 阻抗相应下降。这是水合物大量生成的阶段, 在这一阶段中水合物迅速生成并释放出热量, 导致温度升高。体系温度升高有助于二氧化碳气体在水中的溶解, 从而离子浓度也会增加, 导电能力增强。另外, 温度升高也会提高溶液本身的导电能力, 两者共同作用, 使得体系阻抗降低。
- 5) 第Ⅴ阶段反应结束, 体系保持稳定, 温度和阻抗基本不变。

通过上述对水合物成核各个阶段的分析, 反应过程中阻抗的变化都能够得到很好的解释, 这也说明电阻探测技术在水合物模拟实验中的应用是十分有效的。

4 结束语

- 1) 本文采用青岛海洋地质研究所自主研发开发的水合物电阻法成核监测设备对松散沉积物中二氧化碳水合物的生成过程进行了模拟实验研究。结果表明, 阻抗探测技术可以对二氧化碳水合物生成过程进行灵敏的监测。通过阻抗与温度的变化可以明显地判断出二氧化碳水合物生成的 5 个主要阶段。
- 2) 电阻探测技术在水合物模拟实验中是一种行之有效的探测手段, 可以准确地监测水合物的生成过程, 并为研究电阻与水合物的分布及其饱和度估算之间的关系, 以及进一步建立可靠的数学模型提供了实验依据。

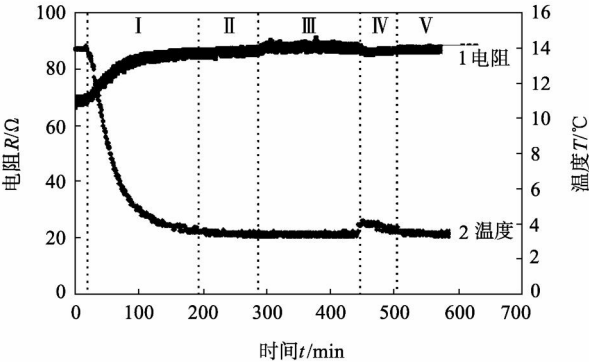


图 3 二氧化碳水合物成核过程阻抗与温度变化图

参考文献:

[1] Kvenvolden K A. Gas Hydrate2Geological Perspective and Global Change [J]. Reviews of Geophysics, 1993, 31(2): 172187.

[2] Gomitz V, Fung I. Potential Distribution of Methane Hydrates in the World s Oceans [J]. Global Biogeochemical Cy2cles, 1994, 8(3): 332347.

[3] 史斗, 郑军卫. 世界天然气水合物研究开发现状和前景 [J]. 地球科学进展, 1999, 14 (4): 332339.

[4] Yousif M H, Sloan E D. Experimental Investigation of Hydrate Formation and Dissociation in Consolidated Porous Media [J]. SPE Reservoir Engineering, 1991, 6(4): 452458.

[5] Buffett B A, Zatsepina O Y. Formation of Gas Hydrate from Dissolved Gas in Natural Porous Media [J]. Marine Geol2gy, 2000, 164(4): 69277.

[6] Booth J S, Winters W J, Dillon W P. Apparatus Invest igates Geological Aspect s of Gas Hydrates [J]. Oil & Gas Jour2nal, 1999(4): 63269.

[7] 张剑, 业渝光, 刁少波, 等. 超声探测技术在天然气水合物模拟实验中的应用 [J]. 现代地质, 2005, 19(1): 112118.

[8] Willoughby E C, Schwalenberg K, Edwards R N, et al. Assessment of Marine Gas Hydrate Deposits: A Comparative Study of Seismic, Electromagnetic and Seafloor Compliance Methods [C] // Anon. Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway: [s. n], 2005: 8022811.

[9] Timothy S Collett. Energy Resource Potential of Natural Gas Hydrates [J]. American Association of Petroleum Geol2gists, 2002, 86(11): 19721992.

[10] Zatsepina O Ye, Buffett B A. Nucleation of CO2 Hydrate in a Porous Medium [J]. Fluid Phase Equilibria, 2002, 200 (2): 262275.

[11] 刘昌岭, 陈强, 业渝光, 等. 多孔介质中甲烷水合物生成的排盐效应及其影响因素 [J]. 石油学报, 2006, 27(5): 5260.

[12] 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): 592595.

[13] 刘昌岭, 业渝光, 张剑, 等. 天然气水合物相平衡研究的实验技术与方法 [J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2004, 34(1): 152158.

[14] 张剑, 业渝光. 天然气水合物探测技术的模拟实验研究 [J]. 海洋地质动态, 2003, 19(6): 2230.

[15] 刘昌岭, 业渝光. 海洋天然气水合物生成机制的实验研究 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(2): 82296.

Application of Resistance Detecting Technology in the
Experimental Study of Gas Hydrate

MENG Qing2guo¹, YE Yu2guang², WANG Shi2cai¹,
CHEN Qiang², LIU Chang2ling²

(1. College of Chemical Engineering and Environment of Qingdao University,
Qingdao 266071, China; 2. The Ministry of Land and Resources Qingdao
Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

Abstract: Because of the broad application of the well logging based on the change of electrical resistance in the hydrate reservoir, the resistance detecting technology used to study of the formation and decomposition of the hydrate is also an effective means. In this paper, a suit of resistance detecting device is applied to the experimental study of the nucleation process of hydrate in porous media. The basic constitution and mecha2nism of this device is summarized, and according to the change of the resistance and temperature, the hy2drate formation process can be divided into five stages. All the experimental results reveal that the change of the resistance in the five stages can be successfully explained and the resistance detecting technology is effective when it is applied to the experimental study of gas hydrate.

Key words: gas hydrate; nucleation; simulating experiment; resistance detecting technology