

# 天然气水合物孔底冷冻取样器室内冷冻试验 能量计算与分析

赵建国, 孙友宏, 王海亮

(吉林大学建设工程学院, 吉林 长春 130026)

**摘要:**针对以干冰作为冷冻剂、酒精作为载冷剂的天然气水合物孔底冷冻取样方法, 提出干冰与酒精用量的计算方法。计算出在干冰双层保冷的方式下, 干冰与酒精的用量。通过实验与计算机模拟分析, 验证该计算方法的可行性。针对试验过程中出现的问题, 提出对试验装置的改进, 为取样器的设计提供参考。

**关键词:**天然气水合物; 干冰; 冷量计算; 冷冻试验; 计算机模拟

**中图分类号:** P634.5    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1672-7428(2010)01-0008-05

**Energy Calculation and Analysis on Laboratory Freezing Experiment of Freezing Sampler for Gas Hydrate/ZHAO Jian-guo, SUN You-hong, WANG Hai-liang** (College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun Jilin 130026, China)

**Abstract:** According to freezing sampling method of gas hydrate with dry ice as refrigerant and alcohol as cooling agent, calculation was given for dry ice and alcohol consumption, and the consumption of dry ice and alcohol with the double-layer insulation were calculated out. The feasibility of the calculation method was verified through experiments and computer simulations. Considering the problems in the experiment, some improvement was suggested to the experimental device to provide a reference to sampler design.

**Key words:** gas hydrate; dry ice; cold calculation; freezing experiment; computer simulation

## 0 引言

FCS型天然气水合物孔底冷冻取样器, 是利用外部冷源(干冰)在孔底降低水合物岩心温度, 采用主动式降温的方法降低水合物的临界分解压力, 达到被动式降压来抑制水合物的分解, 以此来获得高保真的水合物样品。

取样器冷源——干冰的保冷采用双层保冷的方法, 保冷层内层为硬质聚氨酯泡沫塑料, 外层为聚氨酯泡沫塑料。按照允许最大冷损失量的原则, 设计内层保冷层的厚度为15 mm, 外层保冷层厚度为3 mm。通过对比试验, 可知采用聚氨酯泡沫塑料与硬质聚氨酯塑料的双层保冷方法可以大幅度提高干冰在井下的保存时间。但该保冷层厚度是在最大允许冷损失量的前提下设计的, 干冰必定会有所损耗。

在孔内, 只有岩心冷冻到一定的温度, 才能实现被动式降压的效果。因此, 在考虑最大冷损失量的前提下, 必须对干冰的冷量进行进一步的分析计算。

## 1 取样器冷冻方式原理

利用干冰的低温特性( $-78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和升华时强大的制冷能力( $636\text{ kJ/kg}$ ), 为试样的冷冻提供冷源。利用酒精的大的导热系数[ $0.185\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]和低的凝固点( $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$ )的特性, 作为载冷剂。

如图1所示, 钻进过程中, 酒精腔体2下部阀体关闭。回次结束后, 投球, 冲洗液改变流向, 将酒精腔体2下部阀体打开, 推动活塞1, 将酒精压入到干冰腔体4中。由于酒精的催化作用, 干冰6迅速升华吸热, 酒精被迅速降到极低的温度。随着反应的进行, 被降温后的酒精沿着酒精通道8进入到冷冻腔体9中, 通过铜质岩心管与岩心发生冷交换, 最终将岩心冷冻到一定的温度。

## 2 干冰冷冻能量计算

### 2.1 理想状态干冰能量计算

根据能量守恒原理, 设计的干冰量能够提供的冷量为将岩心、岩心管以及酒精冷冻一定温度的冷

收稿日期: 2009-11-16

基金项目: 科技部国际合作与交流专项“天然气水合物孔底冷冻取样方法及取样器的研究”(项目编号: 2007DFR60100); 中国地质调查局项目“青藏高原冻土带天然气水合物调查评价”(项目编号: 1212010818055)

作者简介: 赵建国(1983-), 男(汉族), 河南孟州人, 吉林大学硕士研究生, 地质工程专业, 从事天然气水合物勘探技术的研究, 吉林省长春市西民主大街6号, jgzha07@mails.jlu.edu.cn.

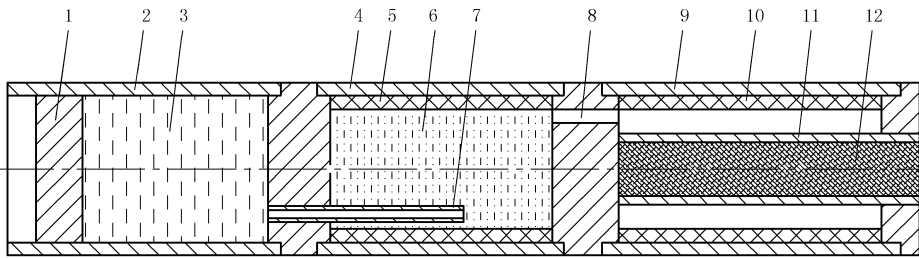


图 1 取样器冷冻方式原理示意图

1—活塞;2—酒精腔体;3—酒精;4—干冰腔体;5—干冰腔体保温层;6—干冰;7—酒精导流管;8—酒精通道;9—冷冻腔;10—冷冻腔保温层;11—铜质岩心管;12—岩心

量。

根据这一原理,首先不考虑保冷结构表面换热系数,忽略最大允许干冰冷损失量,计算出在理想状态下所需干冰用量。

干冰升华吸热总量等于将岩心、岩心管以及酒精冷却到一定温度所需冷量之和,即:

$$Q_{\text{干冰}} = Q_{\text{岩心}} + Q_{\text{岩心管}} + Q_{\text{酒精}} \quad (1)$$

设计取样器需酒精体积为干冰体积与冷冻腔体积之和,于是有:

$$q_v V_{\text{干冰}} = K [ V_{\text{岩心}} C_{\text{岩心}} + V_{\text{岩心管}} C_{\text{岩心管}} + (V_{\text{干冰}} + V_{\text{冷冻腔}}) C_{\text{酒精}} ] \quad (2)$$

解得干冰体积:

$$V_{\text{干冰}} = \frac{V_{\text{岩心}} C_{\text{岩心}} + V_{\text{岩心管}} C_{\text{岩心管}} + V_{\text{冷冻腔}} C_{\text{酒精}}}{(q_v/K) - C_{\text{酒精}}} \quad (3)$$

式中: $V_{\text{岩心}}$ 、 $V_{\text{岩心管}}$ 、 $V_{\text{冷冻腔}}$ ——分别为岩心、岩心管和冷冻腔的体积; $C_{\text{岩心}}$ 、 $C_{\text{岩心管}}$ 、 $C_{\text{酒精}}$ ——分别为岩心、岩心管和酒精的体积比热; $q_v$ ——干冰体积升华热,按密度  $\rho = 600 \text{ kg/m}^3$  计算,取  $3.81 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ ;  $K$ ——岩心冷冻温度差。

干冰物理性质为:升华点  $-78.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,密度  $600 \text{ kg/m}^3$ ,升华热  $6.35 \times 10^5 \text{ J/kg}$ ,体积升华热  $3.81 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 。

实验设计取心直径为  $0.05 \text{ m}$ ,取心长度  $0.2 \text{ m}$ ,岩心管外径  $0.06 \text{ m}$ ,冷冻腔内径为  $0.074 \text{ m}$ ,冷冻温差  $K$  取  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,岩心、岩心管和酒精物理性质以及冷冻腔体积见表 1。

表 1 岩心、岩心管和酒精物理性质以及冷冻腔体体积

性质	体积/ $\text{m}^3$	密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	比热/ $[\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}]$	体积比热/ $[\text{J} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{K})^{-1}]$
岩心(砂岩)	$0.39 \times 10^{-3}$	2000	880	$1.76 \times 10^6$
岩心管	$0.17 \times 10^{-3}$	7840	377	$2.96 \times 10^6$
冷冻腔	$0.29 \times 10^{-3}$			
酒精		800	2400	$1.92 \times 10^6$

将以上数据带入式(3),经计算得所需干冰体积为  $V = 0.17 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,也就是  $0.10 \text{ kg}$ 。

## 2.2 最大允许冷损失量计算

最大允许冷损失量是指以每平方米保冷层外表面积为单位的冷损失量,其单位为  $\text{W/m}^2$ 。在实际井下钻进过程中,冷损失的主要原因为流动的冲洗液与保冷结构外表面存在着冷交换,因此,计算冷损失量首先需要确定保冷结构外表面换热系数  $\alpha$ ,  $\alpha$  的取值按照下式计算:

$$\alpha = 1.163(10 + 6\sqrt{v}) \quad (4)$$

式中: $v$ ——保冷结构表面流体流速,对于金刚石钻进,取最大上返流速  $0.6 \text{ m/s}$ 。

最大允许冷损失量为:

$$Q = -4.5\alpha \quad (5)$$

经计算,允许最大冷损失量为  $76.7 \text{ W/m}^2$ 。

## 2.3 冷冻过程中损失量计算

冷冻腔内部为  $3 \text{ mm}$  厚的硬质聚氨酯泡沫绝热层对低温酒精进行保冷,但仍会有部分冷量的散失,需要对这部分散失的冷量进行计算。根据《工业设备及管道绝热工程设计规范》(GB/T 50264-97),圆筒形单层绝热结构冷损失量应按下式计算:

$$Q = \frac{T_0 - T_\alpha}{\frac{D_1}{2\lambda} \ln \frac{D_1}{D_0} + \frac{1}{\alpha}} \quad (6)$$

式中: $Q$ ——以每平方米绝热层外表面积表示的热损失量,  $\text{W/m}^2$ ;  $T_0 - T_\alpha$ ——温度差  $K$ ,取  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $D_1$ ——保冷层外径,取  $0.079 \text{ m}$ ;  $D_0$ ——保冷层内径,取  $0.073 \text{ m}$ ;  $\lambda$ ——硬质聚氨酯导热系数,取  $0.025 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ;  $\alpha$ ——表面传热系数,按式(4)计算,  $v$  取  $0 \text{ m/s}$ 。

将已知量代入式(6)中可算得冷冻腔体内冷损失量为  $143 \text{ W/m}^2$ 。

## 2.4 考虑冷损失量后干冰量计算

以  $600 \text{ m}$  深钻孔为例,考虑下钻时间  $1 \text{ h}$ ,钻进时间  $0.5 \text{ h}$ ,提钻时间也为  $1 \text{ h}$ ,则冷冻介质干冰需保存时间为  $1.5 \text{ h}$ 。设计所需干冰冷量为最大允许损

失冷量、理论计算需干冰冷量之与冷冻过程中冷损失量之和,即:

$$Q_{\text{设计}} = Q_{\text{损失1}} + Q_{\text{理论}} + Q_{\text{损失2}} \quad (7)$$

$$Q_{\text{设计}} = V_{\text{设计}} C_v = \pi D_0^2 H_1 q_v / 4 \quad (8)$$

$$Q_{\text{损失1}} = Q_1 S_1 t_1 = \pi Q_1 D_1 H_1 t_1 \quad (9)$$

$$Q_{\text{损失2}} = Q_2 S_2 t_2 = \pi Q_2 D_2 H_2 t_2 \quad (10)$$

$$Q_{\text{理论}} = V_{\text{理论}} q_v \quad (11)$$

将式(8)~(11)代入式(7)有:

$$\pi D_0^2 H_1 q_v / 4 = \pi Q_1 D_1 H_1 t_1 + \pi Q_2 D_2 H_2 t_2 + V_{\text{理论}} q_v \quad (12)$$

式中: $D_0$ ——保冷层内径,0.049 m; $D_1$ ——干冰腔保冷层外径,0.079 m; $D_2$ ——冷冻腔保冷层外径; $t_1$ ——干冰保存时间,1×3600 s; $t_2$ ——提钻时间,1×3600 s; $Q_1$ ——干冰腔保冷层外表面单位面积冷损失量,76.7 W/m<sup>2</sup>; $Q_2$ ——冷冻腔保冷层外表面单位面积冷损失量,143 W/m<sup>2</sup>; $H_2$ ——冷冻腔高度; $q_v$ ——干冰体积升华热,3.81×10<sup>8</sup> J/m<sup>3</sup>; $V_{\text{理论}}$ ——理论干冰计算量,0.17×10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>。

将以上数据代入式(12)可算出干冰腔体高度  $H_1 = 0.54$  m。

实际所需要干冰体积为:

$$V_{\text{实际}} = \pi D_0^2 H / 4 \quad (13)$$

将  $D_0$  与  $H$  代入(11)可以算出  $V_{\text{实际}} = 1.0 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>,即0.6 kg。

### 3 室内冷冻试验

#### 3.1 实验装置结构原理

室内冷冻试验采用图2所示冷冻装置。整个试验装置主要由酒精腔、干冰腔上接手、干冰腔、干冰腔下接手、冷冻腔组成。干冰被放置在岩心管上方的双层保温干冰腔内。实验开始后,向干冰腔倒入酒精。酒精与干冰热交换后,成为低温液体,沿着接手通道流入冷冻腔中,即岩心管和衬管环状间隙。然后通过岩心管向内部模拟岩心传递冷量,最后完成对岩心的冷冻。

天然气水合物主要赋存于泥质砂岩、细砂岩、粉

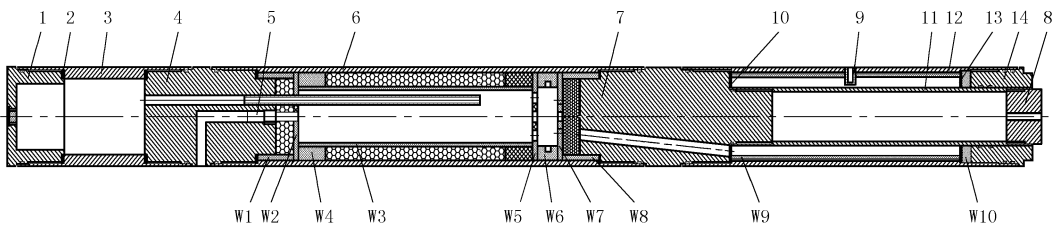


图2 冷冻试验装置结构图

1—上盖;2—橡胶垫1;3—连接管;4—干冰腔体上接手;5—排气阀;6—干冰腔体;7—干冰腔体下接手;8—岩心管下端盖;9—测温管;10—橡胶垫2;11—岩心管;12—衬管;13—橡胶垫3;14—底盖;W1—上套;W2—上盖;W3—干冰衬管;W4—连接管;W5—底盖;W6—底套;W7—下盖;W8—下套;W9—冷冻衬管;W10—底部盖

砂岩、石灰岩等沉积层中,以细脉状充填于沉积物或岩石的裂隙中。天然气水合物与冰有明显的相似性,其性质比较见表2。因此,可以通过冷冻含冰的沉积层样品来模拟实际天然气水合物地层。试验所用冷冻样品为砂土样。

表2 天然气水合物和冰的性质比较

性质	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	热容量/[kJ·(cm <sup>3</sup> ·°C) <sup>-1</sup> ]	热传导率/[W·(m·K) <sup>-1</sup> ]
甲烷天然气水合物	0.910	2.3	0.5
沙质沉积物中天然气水合物	>1	≈2	0.5
冰	0.917	2.3	2.3

经过前面冷冻能量计算可知,要使模拟岩心达到50℃的降温,需要干冰0.6 kg,酒精1.4 L。试验开始之前首先测量岩心样品的初始温度为16.5℃,酒精的初始温度为11.8℃。试验中每隔2 min记录一次温度数据,待样品温度恢复至零度时停止记

录数据。

#### 3.2 实验结果与分析

试验开始2 min后酒精温度开始骤然下降,说明此时低温酒精已经进入冷冻腔,此时样品温度开始降低。通过测温系统测量模拟岩样及酒精温度变化情况,图3为岩样和酒精温度变化曲线图,图4为冷冻岩样实物照片。

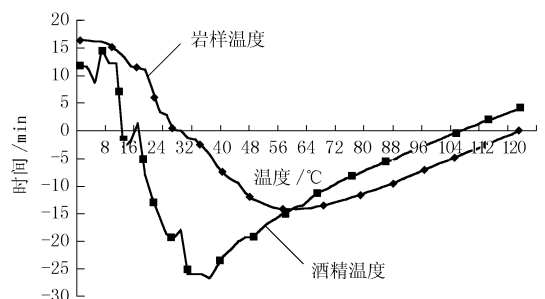


图3 岩样和酒精温度变化曲线图



图 4 冷冻岩样实物照片

由图 3 分析可知,酒精在 36 min 的时候温度降至最低为  $-26.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右,因而确定酒精与干冰充分反应的时间为 36 min。而模拟岩心在这段时间内降温速度最快,由  $16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  降到  $-4.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,平均温降约为  $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。之后温降逐渐趋于缓慢,大约 60 min 的时候降到最低的  $-14.82\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,然后温度开始上升。岩心的温度降幅为  $30.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

同时可以看到,岩心的降温曲线出现轻微的波动,这是由于实际实验过程中,酒精的注入速率会影响干冰升华的剧烈程度,从而导致酒精温度变化的波动,而酒精温度的变化直接影响到岩心冷冻的速率。

模拟岩心在 60 min 以后升温过程中,温度要低于载冷剂酒精  $3\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,这是因为载冷剂酒精与模拟岩心温度达到平衡之后,停止向岩心传递冷量。但由于受外界环境的影响,使低温酒精通过冷冻腔外壁大量散失冷量,而此时模拟岩心由于周围低温酒精的保冷作用,冷量的散失要相对滞后,所以载冷剂酒精的温度在 60 min 后高于土样温度。

#### 4 冷冻试验有限元模拟分析

##### 4.1 模型的建立

首先对于模拟岩心的传冷是轴对称的,径向的温度梯度远远大于轴向的温度梯度,所以我们将实际的三维岩心简化为二维的模型;其次铜质的岩心管导热率与模拟岩心和酒精相比要大得多,其对实验结果的影响非常微小,所以在模拟过程中忽略岩心管对传热的影响。

##### 4.2 降温过程模拟分析

计算结果可用温度分布云图和具体温度值显示,我们分析所得冻结 60 min 之后的温度梯度图见

图 5,温度变化曲线图见图 6。

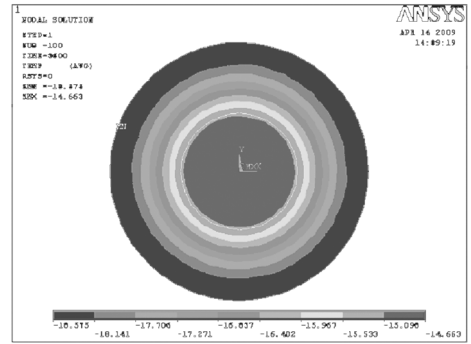


图 5 降温过程温度分布图

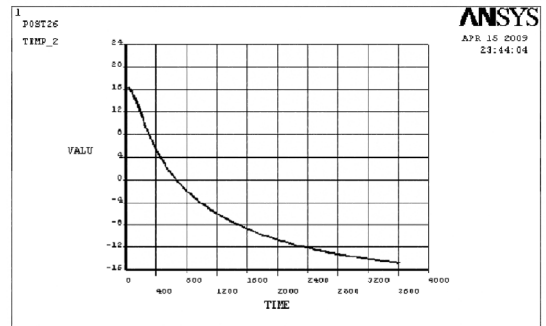


图 6 降温过程温度变化曲线图

由图 6 分析可知,岩心的温度在前 20 min 降低很快,降温幅度达到了  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,后 40 min 温度降低较慢,降温幅度为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。岩心中心点在冷冻至第 12 min 时温度降至  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,岩样计时结束时的温度为  $-14.633\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

##### 4.3 升温过程的模拟分析

计算结果可用温度分布云图和具体温度值显示,我们模拟得温度升到  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度梯度图见图 7,温度变化曲线图见图 8。

由图 8 分析可知,岩心升温过程的温度曲线较平缓,接近于直线,说明在升温过程中岩心向外散热比较均匀,且岩心周围的低温酒精对岩心也有一定的保冷作用。

#### 5 结论与改进

(1)通过模拟分析与试验结果对比可知,模拟岩心体积中心点温度变化基本一致。说明建立的二维岩心模型可以真实地反映岩心冷冻温度的变化。从最后获得的冷冻样品可以看出,采用该冷冻方法可以成功地获取冷冻岩心。

(2)实验结果与理论计算结果存在很大误差,理论计算的岩心温降为  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而实验过程中模拟岩心温度只降到  $-14.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,其温度降与理论计算相差

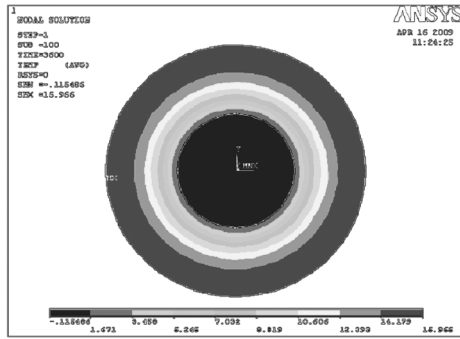


图7 升温过程温度分布图

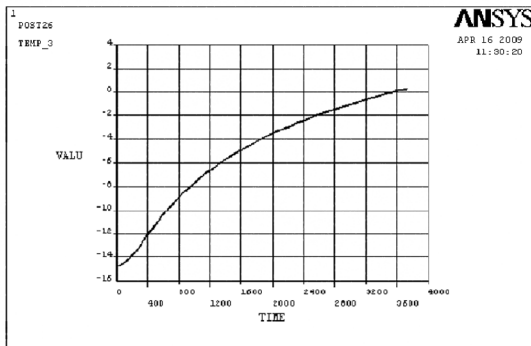


图8 升温过程温度分布图

一部分酒精还未来得及与干冰充分反应便通过干冰腔下接手的酒精通道进入干冰腔内部,等到干冰充分反应升华之后,冷冻腔内已充满酒精。与干冰充分反应的酒精则留在干冰腔体内部,无法进入冷冻腔。

②由于受到尺寸的限制,酒精通道直径只有10 mm,大大限制了干冰腔体与冷冻腔体内酒精的冷传递速度,导致没有持续的冷源补给冷冻腔体内酒精,这样也就无法对岩心持续冷冻。

所以,在今后的试验中,需要对实验装置进一步改进,首先在酒精进入冷冻腔之前,使其能够与干冰充分反应,其次在干冰腔与冷冻腔之间增加类似于热管的传热装置,加快干冰腔与冷冻腔之间的热传导,保证对冷冻腔冷源的持续补给。

#### 参考文献:

- [1] 郭威,孙友宏.天然气水合物孔底冷冻取样方法的室内试验研究[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2009,36(5).
- [2] 郭威,孙友宏,等.干冰升华式孔底冷冻取样器冷源保冷方法的实验研究[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2009,36(9).
- [3] 王海亮.FCS-108型天然气水合物空地冷冻取样器的研制及实验研究[D].吉林大学,2009.
- [4] GB/T 50264-97,工业设备及管道绝热工程设计规范[S].

近20℃。经过分析可能存在以下几点原因:

①酒精注入干冰腔后,与干冰反应。与此同时,

## 中国地质学会评选出2009年度十大地质科技成果和十大地质找矿成果

**中国地质调查局网站消息** 1月3日,中国地质学会组织召开会议,评选产生2009年度十大地质科技成果和十大地质找矿成果。

评选产生的十大地质科技成果为:鸟类起源研究取得重大进展、祁连山冻土区发现天然气水合物、大型气田天然气成藏机理与富集规律研究、矿产勘查中地球化学异常评价新指标及其应用研究、西藏冈底斯东段铜多金属资源评价与新方法技术研究、基于北斗一号卫星系统的地质灾害监测技术研究、新型节水钻探工艺与设备研究、鄂尔多斯盆地北部地浸砂岩型铀矿时空定位和成矿机理研究、华北平原地下水污染调查与评价研究、南秦岭主要构造岩带形成时代研究新进展。

十大地质找矿成果是:山东省莱州市焦家金矿深部再现特大型金矿、河北省滦南县马城发现特大型铁矿、南海珠江口盆地深水天然气勘探获得重大发现、四川盆地新场气田须家河组二段探明千亿立方米大型整装气藏、鄂尔多斯盆地华庆低渗透大型整装油田勘探新突破、新疆塔中隆起发现大型油气田、内蒙古东胜艾来五库沟-台吉召地区发现超大型煤

田、新疆察布查尔县蒙其古尔铀矿床勘查取得重大突破、西藏墨竹工卡县甲玛探明铜金多金属矿床、河南省新安县郁山探明大型铝土矿床。

本届“双十”评选的评委会由来自国土资源部、教育部、中国科学院等部门,冶金、有色、核工业、地震、煤炭、化工等行业,中石油、中石化、中国水电工程等单位的23位两院院士、专家组成。中国地质学会常务副理事长孟宪来任评选委员会主任,武警黄金指挥部总工程师、少将阎凤增,国土资源部总工程师张洪涛等参加了评选。

本次评选结果是从地勘行业各单位推荐的115个申报项目中产生的。根据要求,参评的地质科技成果必须是年度取得的最新进展;地质找矿成果必须是本年度已经储量验收的重大找矿成果。有关负责人在接受记者采访时称,此次评选结果显示出2009年中国地勘行业工作成果的三大特点:第一,围绕国家紧缺矿种的找矿成果显著,特别是在深部找矿和油气勘查领域,成效显著;第二,基础地质研究领域瞄准世界前沿,成果累累;第三,金属矿产、油气资源、放射性矿产勘查评价方法技术,创新实用。