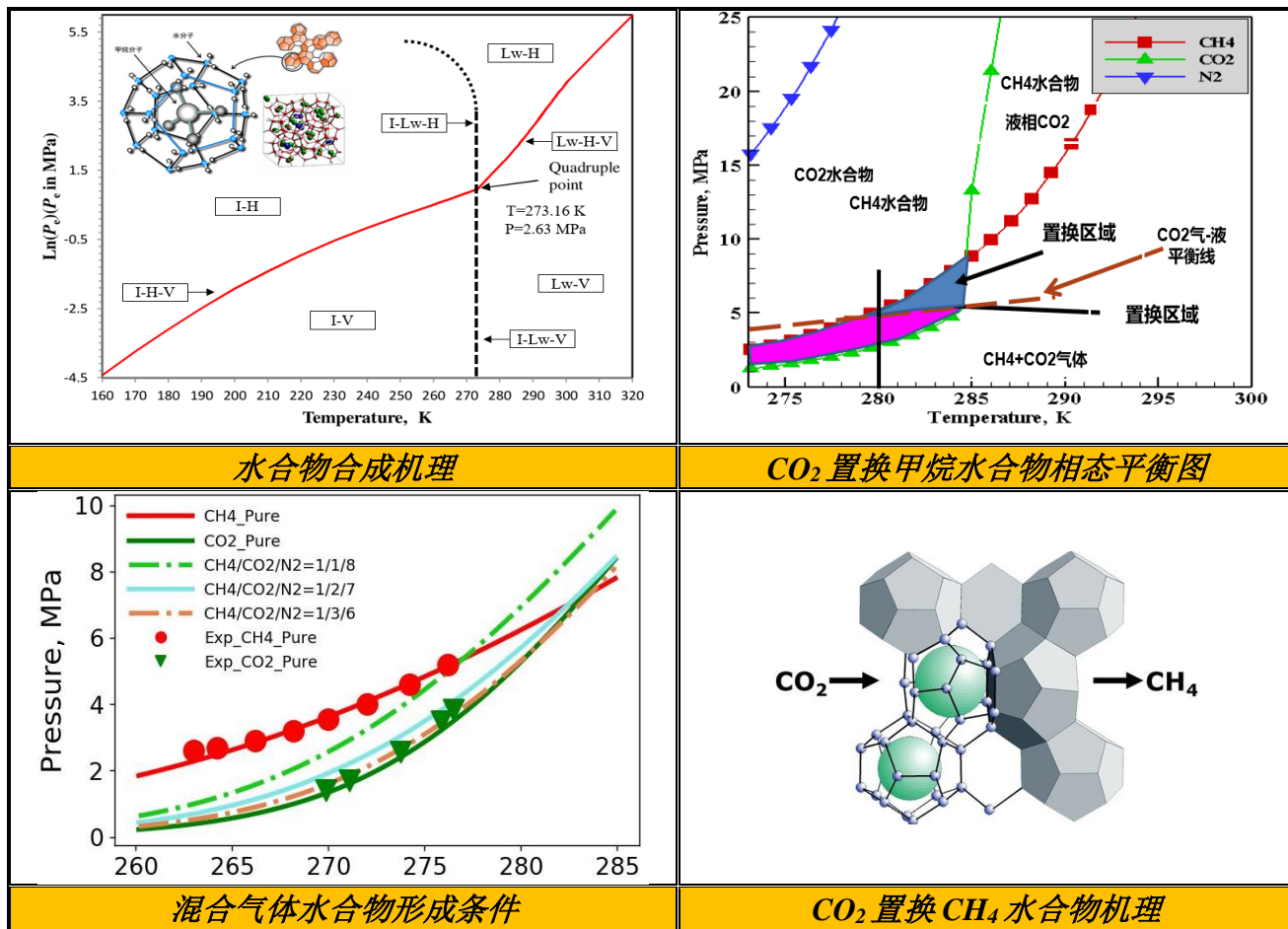




吉林大学

二氧化碳封存置换开采天然气水合物模拟软件

CO₂-EGHRSim V1.0 使用说明



吉林大学

吉林大学新能源与环境学院

吉林大学地下能源与废物处置研究所

二氧化碳地质封存置换开采天然气水合物模拟软件
CO₂-EGHRSim V1.0 使用说明

田海龙，邵子龙，许天福，俞梓萌，商松华

吉林大学

吉林大学新能源与环境学院

吉林大学地下能源与废物处置研究所

目 录

前 言.....	1
1. CO ₂ -EGHRSim V1.0 软件概述	3
1.1 软件的基本情况.....	3
1.2 软件的应用领域.....	3
1.3 软件的技术特点.....	4
1.4 可执行文件编译.....	4
2. CO ₂ -EGHRSim V1.0 基本结构和理论	5
2.1 基本结构.....	5
2.2 多相系统非等温多相流体渗流理论及控制方程.....	6
2.2.1 质量和能量守恒方程.....	6
2.2.2 流动及传输项计算.....	7
2.2.3 相对渗透率计算方法.....	8
2.2.4 毛细管力计算方法.....	9
2.3 多相多组分流体流动数值法求解.....	11
2.3.1 积分有限差基本原理.....	11
2.3.2 Newton 法迭代求解	13
2.3.3 数值模型求解.....	15
2.4 气体水合物相平衡热力学模型.....	17
2.4.1 水合物模型.....	17
2.4.2 立方型状态方程.....	20
2.5 相热力学性质的评估.....	20
2.5.1 液相的热力学性质.....	20
2.5.2 气相的热力学性质.....	22
2.5.3 水合物相的热力学性质.....	25
2.6 主要热力学变量.....	27
3. CO ₂ -EGHRSim V1.0 软件的使用说明	28

3.1 输入和输出文件.....	28
3.2 flow.inp 文件中相关内容说明	28
3.3 输出文件中相关内容说明.....	29
4. CO ₂ -EGHRSim V1.0 软件验证及算例	31
4.1 CO ₂ -EGHRSim V1.0 软件模拟验证	31
4.1.1 验证 Chen-Guo 耦合模型	31
4.1.2 相变验证.....	33
4.1.3 CO ₂ 和 N ₂ 替代水合物中 CH ₄ 过程的验证	36
4.2 利用 CO ₂ 置换天然气水合物开采实际场地应用	40
4.2.1 场地模型及条件设置.....	40
4.2.2 注入阶段模拟分析.....	42
4.2.3 开采阶段模拟分析.....	44

前 言

从长远来看, 常规能源(例如石油, 煤炭和天然气)的枯竭将会严重阻碍社会经济和工业的可持续发展。因此, 寻找和开发可替代的再生能源对于社会经济发展至关重要。最近, 天然气水合物(Natural Gas Hydrate, NGH) (一种冰状非化学计量的结晶化合物) 作为一种潜在的清洁能源引起了世界各个国家的极大关注, 被认为是 21 世纪的重要后续能源。在自然界中, NGH 大多存在于大陆永久冻土带和深海中。近 30 年来在海洋和冻土带发现的天然气水合物资源量特别巨大, 乐观估计水合甲烷的总资源量约为 $(1.8\sim 2.1) \times 10^{16} \text{ m}^3$ 或 $(18\sim 21) \times 10^{12}$ 油当量, 有机碳储量相当于全球已探明矿物燃料(煤、石油、天然气)的两倍。在标准压力和温度下分解, 1.0 体积的甲烷水合物可以释放出 160 体积的甲烷气体。由于其特殊的组成和大量的甲烷气体的存在, NGH 被认为是将来具有良好前景的、清洁的替代能源。由于水合物的不稳定性, 一旦水合物存在的环境条件发生变化, 如海底面抬升造成的温度上升、压力下降以及海水盐度的变化等, 都会破坏水合物稳定存在的条件, 发生分解释放甲烷、乙烷、丙烷等气体。据报道, 1 立方米的甲烷气体造成的温室效应是二氧化碳的 20 倍左右。

目前开采天然气水合物主要采用的方法主要分为外激发和 CO_2 置换法。外激发主要是改变水合物稳定存在的外部条件, 使水合物分解, 从而实现开采的目的。外激发主要包括热激法、降压法、注入抑制剂法。热激发是引起天然气水合物储层温度在生成与分解之间变化 (ΔT); 降压法是改变储层的压力使其低于天然气水合物生成压力 (ΔP); 抑制剂是改变天然气水合物的化学环境 ($\Delta \mu$) 通过注入化学物质改变水合物相平衡边界从而使水合物原位分解。热激法、降压法、注抑制剂法等外刺激法会使水合物分解, 由固体转变为水和气体, 会破坏水合物储层结构的力学稳定性, 容易引起海底坍塌和海底滑坡等地质灾害。 CO_2 置换法主要是将 CO_2 (或含 CO_2 的混合气体) 注入到天然气储层, 置换出水合物中的 CH_4 , 同时将 CO_2 埋存于海底。这样就可以实现既可以开采 CH_4 , 同时又封存 CO_2 的双目标。与其他开采方法相比, 置换开采法通过新形成 CO_2 水合物来维持沉积层的机械稳定性, 而且能够降低水合物储层气体通道堵塞的风险, 是一种潜在的无损开采方式。

然而，目前采用 CO₂ 置换法开采天然气水合物还处于研究阶段，操作流程基本上限制于室内开展，如王曦（2007）。世界上唯一开展 CO₂ 置换法开采天然气水合物的场地位于美国阿拉斯加北坡的 Igñik Sikumi 场地（Anderson et al., 2014）。虽然 CO₂ 置换 CH₄ 水合物开采实验和置换法实际场地开采结果均表明了该方法的可行性，但是由于场地规模和成本的限制，置换方法还有待于深入研究。数值模拟方法是开展 CO₂ 及其它气体（N₂、H₂ 等）置换天然气水合物的有效技术，可以设定不同的气体组合及比例，寻求最优的置换方案，为实际场地利用 CO₂ 封存置换甲烷水合物开采工程的实施提供设计方案。

根据调研，市场上可以开展 CO₂、CH₄、N₂ 等多元气体及其混合物形成水合物的模拟软件较少，且多为石油行业商业软件，购买价格和后期维护费用高昂。并且单独针对水合物尤其是利用 CO₂ 置换法开采水合物的模拟软件更加缺少。本软件“多元气体水合物成藏过程数值模拟软件（TOUGH+MultiGasHydrate V1.0）是在现有 TOUGH+Hydrate 的框架下，通过增加其他四种气体组分（CO₂、N₂、C₂H₆、C₃H₈）形成水合物过程的描述开发而成，可以模拟高达 5 种气体及其混合气体形成水合物的地质过程。开发的 TOUGH+MultiGasHydrate 通过与室内试验数据、实际场地数据进行对比，该软件表现出较高的准确性和计算精度，既可以单独模拟海洋封存过程中 CO₂ 全相态转化，也可以为 CO₂ 封存联合天然气水合物开采工程实施提供方案设计。

1. CO₂-EGHRSim V1.0 软件概述

1.1 软件的基本情况

CO₂-EGHRSim V1.0 全称为 CO₂ 增强气体水合物开采模拟软件 (CO₂ Enhanced Gas Hydrate Recovery) 是在 TOUGH +Hydrate 的框架下, 基于 Chen-Guo 两步法热力学平衡模型, 将原程序中纯 CH₄ 气体水合物稳定存在条件的判断方法用多元气体水合物稳定条件判断方法进行代替。本软件所能考虑的气体组分包括 CO₂、CH₄、C₂H₆、C₃H₈ 和 N₂。后期可以根据需要进行扩展, 增加其他的气体组分。在进行多组分气体与水合物、水三相判断时, 采用了气-液-水合物三相闪蒸计算模型。进行多组分混合气体计算时, 本软件采用的是 PR-EOS。该程序可以模拟实际情况下天然气水合物形成、分解以及含多组分气体的流体渗流的地质过程, 以便更加合理的模拟天然气水合物形成、分解以及聚集、成藏的地质过程。在国家“双碳目标”战略需求下, 由于可以刻画 CO₂ 水合物形成、分解过程, 本软件可以实现利用 CO₂ 海底封存置换天然气水合物中 CH₄ 过程的刻画, 评估场地级、规模化 CO₂ 置换水合物 CH₄ 的潜力, 开展场地规模化工程方案的优化设计, 助力为我国“碳减排”战略任务的完成。

1.2 软件的应用领域

CO₂-EGHRSim V1.0 是在 TOUGH+Hydrate 框架下, 利用标准 FORTRAN 90/95 编写而成, 该程序除了延承了原有软件的所有功能外, 新增加的功能是可以开展多组分混合气体水合物的形成、分解, 以及聚集成藏的地质过程模拟。该软件可应用于一维、二维以及三维均质和非均质模型, 根据需要通过设定不同的初始、边界条件可以模拟天然气水合物成藏过程以及开采过程。该程序由于增加了海底天然气水合物中常见的气体 (CH₄、C₂H₆ 和 C₃H₈ 等) 以及开展利用 CO₂ 海底封存置换水合物中 CH₄ 过程的模拟功能, 该模拟软件不仅可以应用于天然气水合物常规法 (加热法、降压法、抑制剂法) 优化开采研究, 还可以开展利用 CO₂ 置换法安全开采天然气水合物过程的研究。因此, 该软件可以应用于天然气水合物成藏及优化开采、CO₂ 地质利用及封存领域, 实现利用海底封存 CO₂ 置换天然气水合物的可行性分析、潜力评估等。

本软件的开发是在国家自然科学基金委“碳中和”专项项目“咸水层 CO₂ 封存盖层的力学-化学长期作用机制与安全风险评估方法研究”（项目编号：42141013）资助下完成的。

1.3 软件的技术特点

软件主要以 FORTRAN90/95 语言实现为主，兼容 FORTRAN 77 的一些语言约定。根据目前流行的操作平台，本软件分别在 Windows 10 及 Mac OS X 10.12 平台上进行了编译测试，形成可执行文件。该软件所需的运行环境为 64 位运算标准，在 64 位 Intel/AMD CPU 上成功执行。根据研究规模的大小所需的计算机内存不同，因此采用的计算机内存最好在 32G 以上，确保操作系统内存不被溢出。

CO₂-EGHRSim V1.0 是在 TOUGH+Hydrate v1.5 整体框架下完成的，因此获得此软件的版权同时首先取得这款软件的使用权。CO₂-EGHRSim V1.0 的输入、输出数据均以文本的形式储存。本软件可以实现 5 种气体（CH₄、CO₂、C₂H₆、C₃H₈、N₂）及 5 种气体任意组合混合气体水合物形成、分解过程的模拟功能，因此该软件可以用于单纯 CO₂ 海底封存过程模拟以及利用 CO₂ 海底封存置换天然气水合物安全开采过程模拟。

1.4 可执行文件编译

该软件是在 TOUGH+Hydrate V1.5 的基础上开展的功能拓展，因此在可执行文件的编译过程中需要的源文件包括水合物形成/分解部分以及多组分气体逸度计算、多元气体水合物稳定条件计算以及气-液-水合物三相闪蒸计算等过程的刻画代码。因此为了形成 CO₂-EGHRSim V1.0 的可执行文件，下列源码文件必须包括在内：

T_Allocate_Memory.f90 、 T_Executive.f90 、 T_H2O_Properties.f90 、 T_Hydrate_Definitions.f90 、 T_Hydrate_EOS.f90 、 T_Hydrate_Properties.f90 、 T_Hydrate_Specifics.f90 、 T_Inputs.f90 、 T_Main.f90 、 T_Matrix_Solvers.f90 、 T_Media_Properties.f90、T_RealGas_Properties.f90、T_ChenGuo_Module.f90 等源码文件。

2. CO₂-EGHRSim V1.0 基本结构和理论

2.1 基本结构

该软件从整体上讲主要分为三个部分，天然气水合物形成/分解、溶质和有机质运移以及生物地球化学过程。其中生物降解有机质产甲烷和烃源岩热解产甲烷耦合到生物地球化学部分。在整个软件的设计过程中，基于 TOUGH 家族软件的数值求解方式，采用全隐式积分有限差分法。溶质运移、有机质沉降与多相流体流动之间采用序列式耦合，在溶质运移和地球化学反应过程之间采用序列式或迭代式耦合，耦合方法见图 2-1。接下来将对软件采用的基本原理进行介绍。

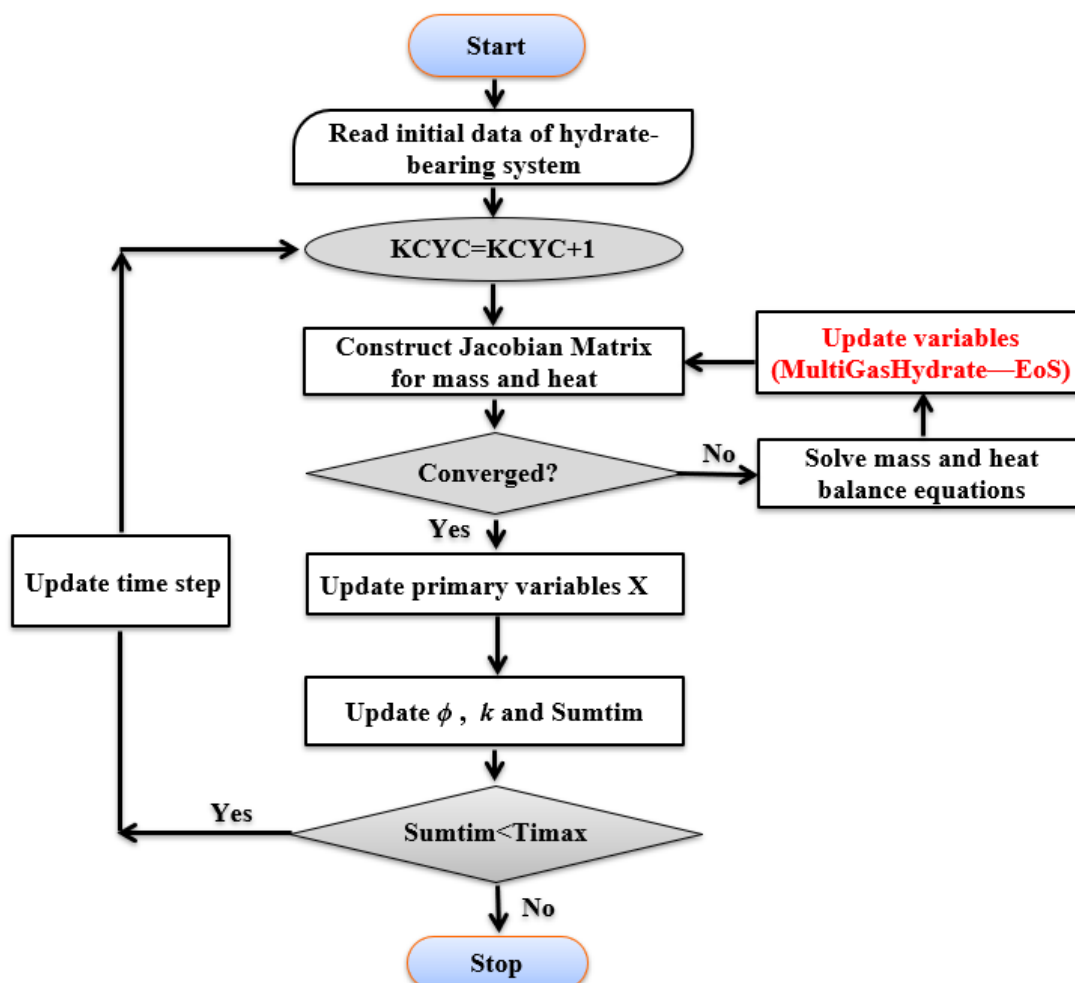


图 2-1 软件 CO₂-EGHRSim V1.0 开发流程图

2.2 多相系统非等温多相流体渗流理论及控制方程

2.2.1 质量和能量守恒方程

针对地下多相、多组分流体渗流过程的数值模拟，其最基本的控制方程为质量守恒和能量守恒方程。其广义的表达形式如公式 1 所示。

$$\frac{\partial M^k}{\partial t} = -\nabla \cdot F^k + q^k \quad (2-1)$$

其中， M^k 表示组分 k 的质量或能量累积项； F^k 表示组分或热量 k 进入或流出控制体的通量； q^k 表示组分或热量 k 的源汇项； ∇ 为向量微分算子。因此，公式（2-1）可表述为控制体内流体单位时间内质量的变化等于流动项和源汇项之和。如以地层内具有一定体积的地层网格为例，如图 2-2 所示， F^k 即为该单元体的所有与其它单元体接触表面上， k 组分通量的集合， q^k 即为其它外界或人为产生的源汇项的集合。

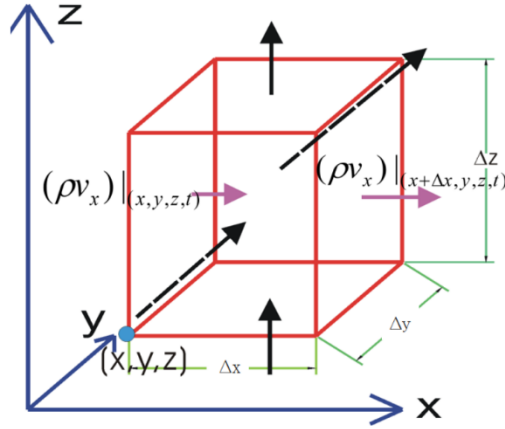


图 2-2 多孔介质单元体质量守恒

对于任意质量组分 k 的累积项 M^k 计算：

$$M^k = \sum_{\beta \equiv A, G, H, I} \phi S_{\beta} \rho_{\beta} X_{\beta}^k, \quad k \equiv w, g, i \quad (2-2)$$

其中， ρ_{β} ， S_{β} ， X_{β}^k 分别表示 β 相的密度、饱和度以及 k 组份在 β 相中的质量分数； ϕ 为孔隙度。对于多组分气体而言，组分 k 的质量通量 M^k 中的 β 相包括气相、水相（或液相）和水合物相，组分 k 包括 CH_4 、 CO_2 、 C_2H_6 、 C_3H_8 和 N_2 等。

由于气体的溶解或析出以及相变（如气体由气相变成液相、水由液相变成气相、气体由气相变成水合物相等过程）会产生温度的变化，即能量的转化。对于能量的累积项：

$M^{\kappa+1} = (1 - \phi)\rho_R C_R T + \sum_{\beta \equiv A, G, H, I} \phi S_\beta \rho_\beta U_\beta + Q_{diss}$ $Q_{diss} = \Delta(\phi \rho_H S_H \Delta H_D)$	(2-3)
---	-------

其中, $M^{\kappa+1}$ 表示能量项的累积, 一般将能量作为第 $\kappa + 1$ 个组分出现; ρ_R 为岩石密度, $kg \cdot m^{-3}$; C_R 为干岩比热容, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$; U_β 表示 β 相的比内能, $J \cdot kg^{-1}$; Q_{diss} 是水合物分解/生成的热量; Δ 表示在当前时间步内括号中的数量变化; ΔH_D 是水合物相的解离热, $J \cdot kg^{-1}$ 。

2.2.2 流动及传输项计算

在质量和能量控制方程 (2-1) 中, 等号左边项 (质量或能力对于时间的变化) 已经在利用公式 (2-2) 和公式 (2-3) 进行了计算。对于公式 (2-1) 等号右边第一项, 质量或能量的传输项采用公式 (2-4) 和 (2-5) 进行描述。

对于物质组分的通量项 F^κ , 对流贡献可表达为公式 (2-4) :

$$F^\kappa|_{Adv} = \sum_{\beta} \rho_\beta v_\beta X_\beta^\kappa \quad (2-4)$$

其中, F^κ 为 κ 组分的质量流量, 其余符号与上述相同。

由于分子扩散和机械弥散引起的水动力弥散项, 可以用公式 (2-5) 来计算:

$$F^\kappa|_{Dis} = - \sum_{\beta} \rho_\beta D_\beta^\kappa \nabla X_\beta^\kappa \quad (2-5)$$

式中: D_β^κ 为 κ 组分在 β 相中的水动力弥散系数; ∇X_β^κ 为 κ 组分在 β 相中质量分数的梯度。

对于能量流动项, 其表达式如公式 (2-5) 所示:

$$F^{\kappa+1} = -\lambda \nabla T + \sum_{\beta} h_\beta F_\beta \quad (2-6)$$

其中, h_β 为流体焓值, J/kg , 与质量流动项不同, 除对流项外, 还有热传导项 $-\lambda \nabla T$, λ 为热传导系数, 单位为 $W/m^\circ C$ 。

对于公式 (2-4) 中达西流速 v 采用广义达西公式计算:

$$v_\beta = -k \frac{k_{r\beta}}{\mu_\beta} (\nabla P_\beta - \rho_\beta g \cos \theta) \quad (2-7)$$

式中： k 为多孔介质绝对渗透率， $[m^2]$ ； $k_{r\beta}$ 为 β 相的相对渗透率， $[-]$ ； μ_β 为 β 相的动力粘滞系数， $[Pa \cdot s]$ ；

对公式（2-6）中 β 相的对流量 F_β 表示为：

$$F_\beta = \rho_\beta v_\beta \quad (2-8)$$

2.2.3 相对渗透率计算方法

在多元气体水合物形成、分解以及含气流体在多孔介质中运移过程中，根据地质环境的不同，会出现多相共存的情况，如气、液、固等两相或三相共同存在。不同的相态之间由于存在明显的界面，导致不同的相态流体的流动性不一致。在实际应用中，为了便于对比各相流动阻力的比例大小，引入相对渗透率的概念。某相流体的相对渗透率是指该相流体的有效渗透率与绝对渗透率的比值，它是衡量某种流体通过岩层能力大小的直接指标。

多相流体的相对渗透率和相饱和度之间存在着一定的关系，它们之间的关系通常由实验测出，并表示为相对渗透率和相饱和度之间的关系曲线——相对渗透率曲线。目前有很多实验+理论模型可以用来描述多相流体渗流过程中各相流体的相对渗透率变化，如 Core (1954)模型、Grant (1977)模型、Fatt and Klikoff (1959)模型以及 van-G (van Genuchten, 1980)模型等。而其中应用最为广泛的是 van-G 模型：

$k_{rl} = \begin{cases} \sqrt{S^*} \left\{ 1 - (1 - [S^*]^{1/\lambda})^\lambda \right\}^2, & \text{if } S_l < S_{ls} \\ 1, & \text{if } S_l \geq S_{ls} \end{cases}$	(2-9)
$k_{rg} = \begin{cases} 1 - k_{rl}, & \text{if } S_{gr} = 0 \\ (1 - \hat{S})^2 (1 - \hat{S}^2), & \text{if } S_{gr} > 0 \end{cases}$	(2-10)

其中， k_{rl} 和 k_{rg} 分别为液相和气相流体的相对渗透率； λ 是和孔隙度分布有关的参数，详细说明请参见 van Genuchten (1980)。 S^* 和 \hat{S} 可以用以下公式计算：

$S^* = (S_l - S_{lr}) / (S_{ls} - S_{lr})$	(2-11)
$\hat{S} = (S_l - S_{lr}) / (1 - S_{ls} - S_{gr})$	(2-12)

其中 S_l 为液相饱和度, S_{lr} 为液相残余饱和度; S_{ls} 为饱和情况下液相饱和度, 一般等于 1.0; S_{gr} 为气相残余饱和度。

S_{lr} 称为液相残余饱和度或束缚水饱和度、平衡饱和度、不能再减小含水饱和度 (小于此饱和度则不能再流动)、共存饱和度等。当液相饱和度小于或等于残余饱和度时, 液相的相对渗透率为零。 S_{gr} 称为气相残余饱和度, 属性和液相饱和度类似。图 2-3 为 v-G 模型计算的气相和液相相对渗透率跟液相饱和度之间的关系。

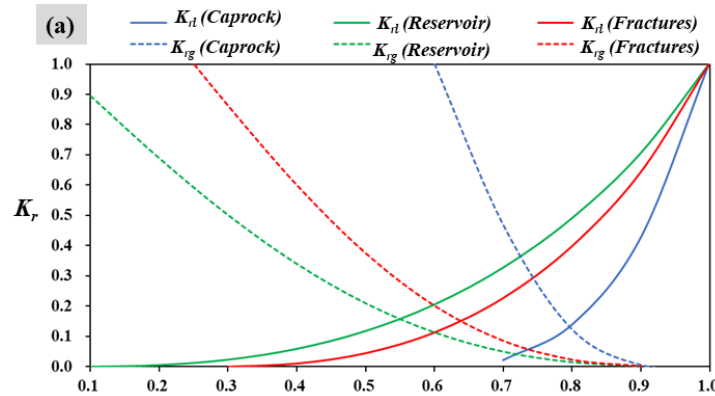


图 2-3 气相和液相相对渗透率曲线 (v-G 模型)

2.2.4 毛细管力计算方法

地层中流体流动的空间是一些弯弯曲曲、大小不等、彼此曲折相通的复杂小孔道, 这些孔道可单独看成是变断面、且表面粗糙的毛细管, 而储层岩石则可看成为一个多维的相互连通的毛细管网络。由于流体渗流的基本空间是毛管, 因此研究油、气、水在毛管中出现的特性就显得十分重要。

我们知道, 在一个大的容器中, 静止液体的表面一般是一个平面。但在某些特殊情况下, 例如毛管中, 由于液体和固体间的相互润湿, 液体会沿固体表面延展, 使液—气相间的界面是一个弯曲表面。由于表面张力的作用, 弯曲表面上的表面张力不是水平而是沿界面处与表面相切。对于凸面, 表面张力会有一指向液体内部的合力, 凸面好象绷紧在液体上一样, 液体内部的压力大于外部压力, 使它受到一个附加压力。凹面正好相反, 凹面好象要被拉出液面, 因而液体内部的压力小于外面的压力, 也受到一个附加压力 (实际为“压强”, 习惯上都叫“压力”, 或简称为“力”, 如将毛管压力简称为毛管力)。

用于计算液态水、气两相毛细管力的模型也很多，如 Pickens et al. (1978)、Narasimhan et al. (1978)、Milly (1982)、Leverett (1941)、Udell and Fitch (1985)以及 van Genuchten (1980)等。应用较多的当属 van Genuchten (1980)，表现形式如下：

$P_{cap} = -P_0([S^*]^{-1/\lambda} - 1)^{1-\lambda}$	(2-11)
--	--------

式中 P_{cap} 为毛管压力， P_0 为最小排替压力， λ ， S^* 与（2-11）中介绍的相同。图 2-4 为 v-G 模型计算的毛细压力与液相饱和度之间的关系。

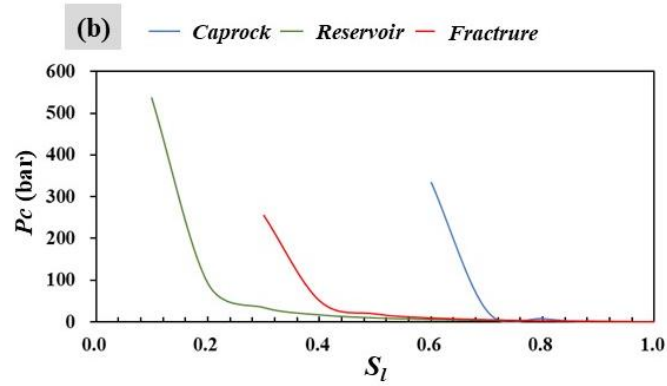


图 2-4 不同介质中毛细压力随液相饱和度变化曲线

2.3 多相多组分流体流动数值法求解

2.3.1 积分有限差基本原理

数学模型的建立均是基于一定的理想假设情况。而对于现实情况，实际问题的条件很难满足能够得到解析解的理想条件，如复杂的边界条件、相态的变化等诸多因素制约着解析表达式的应用。因此，需要将数学模型转化为数值模型，利用数值运算进行求解。按照空间离散、计算节点选取的不同，数值计算主要分为三种方法，有限差、有限元和边界元。针对上述所介绍的数学模型，本次研究主要采用的数值模型主要利用积分有限差方法，故在此将主要基于积分有限差分法阐述地热相关数值模型的建立过程。

上述方程的推导可以理解为是基于空间中任一点的。而有限差分法中的“有限”，意味着将空间中无限的点简化成有限个单元体，单元体内的所有性质均一，用研究区内有限个离散点的集合来表示整个研究区（图 2-5）。在时间上，将模拟时间拆分成有限多个微小时间段。每个小区域在每一个小时间段内均适用于之前推导的数学模型。将研究区和模拟时间离散成有限个微小单元的过程称之为时空离散。将微分方程及其定解条件转化为以未知函数在离散点上的近似值为未知量的差分方程，然后进行求解。

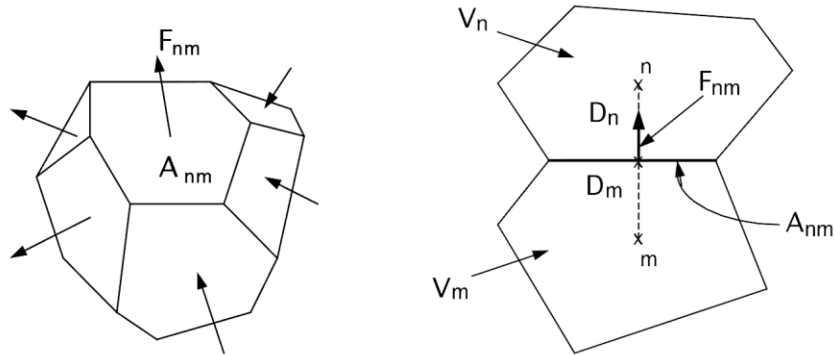


图 2-5 积分有限差分法空间离散示意图

将守恒方程的通用微分形式对于单元体进行积分，可以得到积分形式的守恒方程：

$\frac{d}{dt} \int M^{\kappa} dV = \int F^{\kappa} \cdot n d\Gamma + \int q^{\kappa} dV$	(2-12)
--	--------

首先进行空间离散，如图 2-5 所示，对于任意单元体 n ，其体积为 V_n ，并与若干个单元体相连，标号为 m ，连接面积为 A_{nm} ，则对于单元体 n 的质量或能量项的计算可以写作如下形式：

$\int M^\kappa dV = V_n M_n^\kappa$	(2-13)
-------------------------------------	--------

通量项的计算可以表示为：

$\int F^\kappa \cdot n d\Gamma = \sum_m A_{nm} F_{nm}^\kappa$	(2-14)
---	--------

源汇项可以表示为：

$\int q^\kappa dV = V_n q^\kappa$	(2-15)
-----------------------------------	--------

然后进行时间离散，将离散后的各项表达式带入方程（2-12）中，可以得到：

$\frac{(V_n M_n^{\kappa, k+1} - V_n M_n^{\kappa, k})}{\Delta t} = \sum_m A_{nm} F_{nm}^\kappa + V_n q^\kappa$	(2-16)
---	--------

式中： k 表示当前时间步， $k+1$ 表示下一个时间步，两个时间步之间时间差为 Δt 。

此时，质量累积项的时间与空间离散均已完成。而至于流量项，从 k 到 $k+1$ 时间步是连续的，无论采用 k 时间步或是 $k+1$ 时间步的基本变量从物理意义上均合理。若采用 k 时间步，这样的时间离散方式称之为显式差分。优点是除 $M_n^{\kappa, k+1}$ 外，其余均为已知项，对于单元体 n 可单独求解。但缺点在于显式差分在计算过程中容易出现不收敛的现象，也就是说，显示差分方式是有条件收敛的。

如果等式（2-16）右边项中的流动和源汇项的数值采用的是 $k+1$ 时间水平，此时（2-16）式的差分方式为隐式差分。该差分方式虽然是无条件收敛，但在求解的过程中不能逐次迭代求解即可获得数值解。从表达上看，除 $M_n^{\kappa, k+1}$ 外 $F_{nm}^{\kappa, k+1}$ 同样未知，而且涉及到与 n 相连的其他单元体 m 。无法单独求解，需要所有研究区所有单元体统一组建方程进行联立求解。由于隐式差分的无条件收敛性，此种方法在数值求解过程中常常被采用。

将式（2-16）进行隐式差分后，经整理可以得到：

$M_n^{\kappa, k+1} - M_n^{\kappa, k} - \frac{\Delta t}{V_n} \left\{ \sum_m A_{nm} F_{nm}^{\kappa, k+1} + V_n q_n^{\kappa, k+1} \right\} = 0$	(2-17)
--	--------

对于流动项，除时间上的显式或隐式差分的选取之外，空间上的离散也需要注意，将达西定律整理为差分格式，可以得到：

$F_{\beta, nm} = k_{nm} \left[\frac{k_{r\beta} \rho_\beta}{\mu_\beta} \right]_{nm} \left[\frac{P_{\beta, m} - P_{\beta, n}}{d_{nm}} - \rho_{\beta, nm} g \cos \theta \right]$	(2-18)
---	--------

式中： d_{nm} 表示两单元体的中心点距离； $P_{\beta, n}$ 和 $P_{\beta, m}$ 表示两单元体内 β 相的流体压力； θ 为两单元体中心点连线与重力方向的夹角。以上几个量的取值方式都是确定的，而 $k_{nm} \left[\frac{k_{r\beta} \rho_\beta}{\mu_\beta} \right]_{nm}$ 则均为两个网格的加权。加权的方式有很多种，对于渗透率 k_{nm} 一般采取距离加权，即单元体中心点距离连接面的距离越远，权重越高。而流体性质 $\left[\frac{k_{r\beta} \rho_\beta}{\mu_\beta} \right]_{nm}$ 一般采用上游加权，即上游网格权重为1。而实际上对于两个网格的渗透率以及流体性质差异较大，不连续而形成跳跃界面时，需要其他更为专业的处理方法进行计算，在此不在赘述。

每个网格有 NK 种组分，加上能量守恒，共有 $NK+1$ 个方程，因此数值每个网格待求解的基本变量为 $NK+1$ 个。但方程与变量并非一一对应，而是高度耦合（即每一个方程均为多变量的函数），方程中存在大量的待求解的基本变量的函数，如流体的密度、粘度、焓值、相对渗透率等均为待求未知变量的函数。方程组具有高度的非线性特征，通常无法直接求解。对于这种高度非线性方程一般采用迭代求解，这里我们介绍一种常用的迭代求解方法——*Newton-Raphson* 迭代。

2.3.2 *Newton* 法迭代求解

多数非线性方程很难求取其精确的解析解，采用数值法进行求取近似解。对于高度非线性的方程组，*Newton-Raphson* 迭代（*N-R* 迭代，也称牛顿迭代法）是求解方程“近似解”的有效方法之一。其原理是利用 *Taylor* 级数展开，将微分项转为差分项，将非线性问题转化为线性问题，将近似解在一定范围内无限逼近精确解。

设 x_k 是 $f(x) = 0$ 的一个近似根，则函数 $f(x)$ 在点 x_k 附近可用一阶 *Taylor* 多项式来近似：

$f(x) \approx f(x_k) + f'(x_k)(x - x_k)$	(2-19)
--	--------

于是 $f(x) = 0$ 可近似地表示为：

$f(x_k) + f'(x_k)(x - x_k) = 0$	(2-20)
---------------------------------	--------

公式 (2-20) 是一个线性方程，记其根为 x_{k+1} ，于是 x_{k+1} 的计算公式表示为

$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)}$ 或 $(x_{k+1} - x_k)f'(x_k) = -f(x_k), k = 0, 1, \dots$	(2-21)
--	--------

式 (2-21) 为 *Newton* 迭代格式，可以得到 $f(x)$ 的近似解为：

$x_{k+1} = - \sum_{i=0}^n \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} + x_0$	(2-22)
---	--------

为便于读者理解以上 *N-R* 迭代求解过程，现举例对方程 (68) 进行迭代求解说明：

$x(x + 1)^2 - 1 = 0$	(2-23)
----------------------	--------

将 (2-23) 式变成迭代的格式：

$f' = 3x^2 + 4x + 1$	(2-24)
----------------------	--------

$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)} = x_k - \frac{x_k(x_k + 1)^2 - 1}{3x_k^2 + 4x_k + 1}, k = 0, 1, \dots$	(2-25)
--	--------

取 $x_0 = 0.4$ 代入式 (2-25) 的迭代形式，可以得到每次获得的根：

表 5 利用 *Newton* 法算例

k	0	1	2	3
x_k	0.4	0.47013	0.46559	0.46557

牛顿法迭代求解过程的示意图 2-6 所示。从图中可以看出，初始点为 x_0 ，经过一次迭代后得到第 1 次近似值为 x_1 ，两次迭代后得到第 2 次近似值为 x_2 ，最终逐步逼近真实解 0.4656。

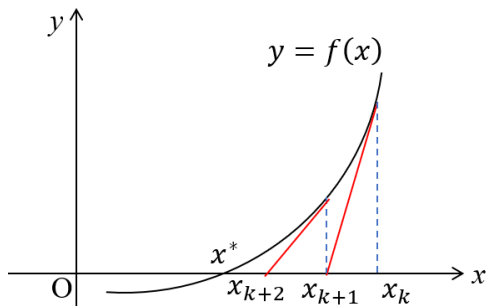


图 2-6 牛顿法求解示意图

对于一元方程的求解可直接用导数表示，而对于多元方程组，则需要对所有变量求偏导，例如式（69）所示方程组求解 x_1 、 x_2 ：

$\begin{aligned} y_1 &= x_1 + 2x_2 - 3 \\ y_2 &= 2x_1^2 + x_2^2 - 5 \end{aligned}$	(2-25)
--	--------

将方程组依次对未知量求取微分，并写入矩阵中，则该矩阵称之为 *Jacobian* 矩阵，也称之为 *Jacobian* 行列式。如式（70）所示：

$F'(x) = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial y_2}{\partial x_1} & \frac{\partial y_2}{\partial x_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 4x_1 & 2x_2 \end{pmatrix}$	(2-26)
---	--------

设当前为第 $k+1$ 次迭代，根据（2-22）式则可以写作如下格式（2-27），或写成矩阵形式（2-28）：

$\begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial y_2}{\partial x_1} & \frac{\partial y_2}{\partial x_2} \end{pmatrix} \bigg _k \cdot \begin{bmatrix} x_{1,k+1} - x_{1,k} \\ x_{2,k+1} - x_{2,k} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} y_1(x_{1,k}) \\ y_2(x_{2,k}) \end{bmatrix}$	(2-27)
$J \cdot \Delta X = -Y$	(2-28)

当式（2-27）中 y_1 、 y_2 满足一定收敛条件，如 $|F(x_k)| \leq \varepsilon = 10^{-5}$ ，表明迭代求解完毕。当没有满足收敛条件时，需要对式（2-28）中的 ΔX 进行求解。得到 ΔX 后便可以得到 x_{k+1} 的值。

这里需要注意的是，*N-R* 迭代适用的条件是在迭代初始值到真实解之间目标函数是单调的，因此进行 *N-R* 迭代的初始值的选取极为重要，初始值选取的是否合适将决定方程能否收敛及收敛速度。

2.3.3 数值模型求解

采用 Newton 迭代方法求解方程（2-28），首先需要构建一个目标函数，将方程质量（或能量）累积项、流动项及源汇项移到等号同一端，得到：

$R_n^\kappa(x_1, x_2, \dots, x_{NK+1}) = 0$	(2-29)
---	--------

式中， R 为残差项， $R=0$ 代表着方程收敛，在当前时间步上迭代计算完成。

仿照式 (2-27)，可得到式 (2-29) 残差的 N - R 迭代格式如下：

$\begin{bmatrix} -\frac{\partial R_n^\kappa}{\partial x_i^n} \Big _k & \cdots & -\frac{\partial R_n^\kappa}{\partial x_i^m} \Big _k \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ -\frac{\partial R_m^\kappa}{\partial x_i^n} \Big _k & \cdots & -\frac{\partial R_m^\kappa}{\partial x_i^m} \Big _k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{i,k+1}^n - x_{i,k}^n \\ \vdots \\ x_{i,k+1}^m - x_{i,k}^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_n^\kappa _k \\ \vdots \\ R_m^\kappa _k \end{bmatrix} \quad i, \kappa$ $= 1, 2, \dots, NK + 1$	(2-30)
--	--------

式中： i 为基本变量； κ 为组分。热量也可以作为一种组分建立方程。迭代求解过程中， k 时间步的基本变量值可作为 $k+1$ 时间步 N - R 迭代的初始值。

方程 (2-30) 中的系数矩阵里，对角项代表单元体质量（能量）守恒方程对自身基本变量的偏导；非对角项为单元体守恒方程对相邻单元体基本变量的偏导。因此，在系数矩阵中，第 n 行为第 n 个网格的守恒方程系数，在这一行中，只有第 n 列和第 m 列为非零项。由此可知，系数矩阵为对称大型稀疏矩阵。

对于组分数为 NK 的多相流体运移问题，加上能量守恒方程，则方程个数和基本变量均为 $NK+1$ ，因此上述矩阵中每一个元素均为 $-(NK+1) \times (NK+1)$ 的小矩阵。那么，对于离散为 NEL 个单元体的研究区，其系数矩阵规模为 $[NEL \times (NK+1)] \times [NEL \times (NK+1)]$ 的大型稀疏矩阵。在该矩阵中，对角元素 $\frac{\partial R_n^\kappa}{\partial x_i^n}$ 和非对角元素 $\frac{\partial R_n^\kappa}{\partial x_i^m}$ 的表达式如式 (2-31) 和式 (2-32) 所示：

$\frac{\partial R_n^\kappa}{\partial x_i^n} = \begin{bmatrix} \frac{\partial R_n^1}{\partial x_1^n} & \frac{\partial R_n^1}{\partial x_2^n} & \cdots & \frac{\partial R_n^1}{\partial x_{NK+1}^n} \\ \frac{\partial R_n^2}{\partial x_1^n} & \frac{\partial R_n^2}{\partial x_2^n} & \cdots & \frac{\partial R_n^2}{\partial x_{NK+1}^n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial R_n^{NK+1}}{\partial x_1^n} & \frac{\partial R_n^{NK+1}}{\partial x_2^n} & \cdots & \frac{\partial R_n^{NK+1}}{\partial x_{NK+1}^n} \end{bmatrix} \quad i, \kappa = 1, 2, \dots, NK + 1$	(2-31)
--	--------

$\frac{\partial R_n^\kappa}{\partial x_i^m} = \begin{vmatrix} \frac{\partial R_n^1}{\partial x_1^m} & \frac{\partial R_n^1}{\partial x_2^m} & \cdots & \frac{\partial R_n^1}{\partial x_{NK+1}^m} \\ \frac{\partial R_n^2}{\partial x_1^m} & \frac{\partial R_n^2}{\partial x_2^m} & \cdots & \frac{\partial R_n^2}{\partial x_{NK+1}^m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial R_n^{NK+1}}{\partial x_1^m} & \frac{\partial R_n^{NK+1}}{\partial x_2^m} & \cdots & \frac{\partial R_n^{NK+1}}{\partial x_{NK+1}^m} \end{vmatrix}$	$i, \kappa = 1, 2, \dots, NK + 1$	(2-32)
--	-----------------------------------	--------

对于以上数值求解的收敛判断，一般采用组分质量误差 R_n^κ 与组分质量 M_n^κ 的比值判断方程是否收敛，即当满足式 (77) 时，认为方程求解收敛：

$\frac{R_n^\kappa}{M_n^\kappa} \leq \varepsilon$	(2-33)
--	--------

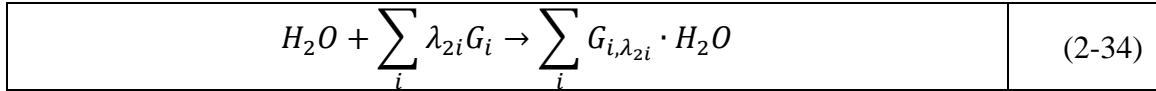
式中： ε 为一极小值，一般取 10^{-5} 或 10^{-6} 。另外，当组分质量 M_n^κ 小于 1 时，分母一般按 1 计算。

2.4 气体水合物相平衡热力学模型

2.4.1 水合物模型

T + H V1.5 包括平衡状态下考虑水合物生成和解离的热力学平衡模型和 Clarke 和 Bishnoi (Clarke and Bishnoi, 2001) 动力学方程所控制的动力学模型。CO₂-EGHRSim V1.0 采用 Chen-Guo 模型 (1998) 来确定多气体水合物的平衡条件。

根据双步骤动力学机理，首先通过准化学反应形成一个化学计量的基础水合物。所涉及的复杂化学反应可以表示为：



其中， G_i 表示气体物种 i ， λ_{2i} 表示气体物种 i 占据的每个水分子的大腔数。在此步骤中，空的小腔被包裹在基础水合物中。对于(2-34) 方程所示的反应应满足以下化学平衡约束：

$\mu_W + \sum_i \lambda_{2i} \mu_{g,i} = \sum_i x_i^* \mu_{B,i}$	(2-35)
--	--------

其中 $\mu_{B,i}$ 是基础水合物 i 的化学势； μ_W 和 $\mu_{g,i}$ 分别代表水和气体组分 i 的化学势。随后，溶解在水中的一些小气体分子 (例如：Ar, N₂, O₂, CH₄ 等) 可能被吸附

到空的小腔中，这导致了水合物的非化学计量性质。小气体分子吸附进入小空腔后基础水合物 i 的化学势 $\mu_{B,i}$ 可表示为：

$\mu_{B,i} = \mu_{B,i}^0 + \lambda_{1i} RT \ln \left(1 - \sum_j \theta_j \right)$	(2-36)
--	--------

其中， θ_j 表示气体组分 j 所占据的小空腔的分数， $\mu_{B,i}^0$ 表示孔隙未被充填满的基础水合物 i 的化学势 ($\sum \theta = 0$)， λ_{1i} 表示基础水合物 i 中每一个水分子的小空腔数。基于 *Langmuir* 吸附理论， θ_j 的计算如下：

$\theta_j = \frac{f_j C_j}{1 + \sum_k f_k C_k}$	(2-37)
---	--------

其中 *Langmuir* 常数 C_j 表示小笼子 (5^{12}) 中的客体 j 与周围笼子的水分子之间的相互作用：

$C_j = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R'} \exp \left(-\frac{w(r)}{kT} \right) r^2 dr$	(2-38)
---	--------

其中 w 为球对称晶胞电势， r 为客体分子离腔中心的距离， R' 为腔平均半径。对定积分进行数值计算是非常耗时的。因此，对于工程应用，将 *Langmuir* 常数与温度的函数进行关联是非常便利地。在 *Chen-Guo* 水合物模型中，选用 *Antoine-type* 方程进行关联：

$C_j = X_j \exp \left[\frac{Y_j}{T - Z_j} \right]$	(2-39)
---	--------

从基本的热力学关系来看，客体物种 i 在液相中的化学势 $\mu_{g,i}$ 可以表示为：

$\mu_{g,i} = \mu_{g,i}^0(T) + RT \ln f_i$	(2-40)
---	--------

其中， $\mu_{g,i}^0(T)$ 表示理想气体状态的化学势， f_i 表示由状态方程计算的气相或富烃液相中组分 i 的逸度。合并 (2-35) - (2-40) 方程给出下列表达式：

$\mu_{B,i}^0 + \lambda_{1i} RT \ln \left(1 + \sum_j \theta_j \right) = \mu_w + \lambda_{2,i} [\mu_{g,i}^0(T) + RT \ln f_i]$	(2-41)
--	--------

(2-41) 方程可以重新排列并表示为：

$f_i = x_i^* f_i^0 \left(1 - \sum_j \theta_j \right)^\alpha$	(2-42)
---	--------

$\sum_i x_i^* = 1.0$	(2-43)
----------------------	--------

其中 f_i 为客体气体 i 形成的基础水合物 i 的逸度，由(2-49) 方程计算。 x_i^* 表示气体 i 形成的基础水合物组分的摩尔分数。 $\alpha = \lambda_1/\lambda_2$ ， $\alpha = 1/3$ 用于结构 I 和 $\alpha = 2$ 用于结构 II， f_i^0 表示与未填充的纯基础水合物 i 平衡的水合物前体 i 的逸度。 f_i^0 不仅是 T 、 P 和水活度 α_w 的函数，而且还以基础水合物前体的性质为特征，因此可以表示为三个因素的乘积，分别代表了 T 、 P 和 α_w 的贡献。

$f_i^0 = f_i^0(T) \cdot f_i^0(P) \cdot f_i^0(\alpha_w)$	(2-44)
---	--------

其中 $f_i^0(T)$ 可通过下面的 Antoine-type 方程关联为 T 的函数：

$f_i^0(T) = \exp \left[\frac{-\sum_j A_{ij} \theta_j}{T} \right] \cdot \left[A'_i \exp \left(\frac{B'_i}{T - C'_i} \right) \right]$	(2-45)
--	--------

其中 A_{ij} 是描述小腔和大腔中客体分子间相互作用的二元相互作用参数（ $A_{ij} = A_{ji}$ 和 $A_{ii} = A_{jj} = 0$ ）。而客体-客体相互作用只考虑结构 II 水合物。对相应水合物生成数据进行回归确定二元对的 A_{ij} 值列于表 3 (Chen and Guo, 1998)。对于那些不具备 A_{ij} 值的对，设 $A_{ij} = 0$ 。

在(2-44) 方程中， $f_i^0(P)$ 可由下式估计：

$f_i^0(P) = \exp \left[\frac{\beta P}{T} \right]$	(2-46)
--	--------

其中 $\beta = \frac{\Delta V}{\lambda_2 R}$ 是未充水基相和水相的水摩尔体积差的函数，可取为常数，I 型水合物的 $\beta = 4.242 \text{ K MPa}^{-1}$ ，II 型水合物的 $\beta = 10.224 \text{ K MPa}^{-1}$ 。

在(2-44) 方程中， $f_i^0(\alpha_w)$ 通过下式计算：

$f_i^0(\alpha_w) = \alpha_w^{-1/\lambda_2}$	(2-47)
---	--------

其中对于结构 I λ_2 为 3/23，对于结构 II λ_2 为 1/17。Chen 和 Guo 的模型假设所有系统温度水的活度是统一体，不适用于海洋沉积物等多孔介质。

在本研究中，我们使用了 Barmavath 等人 (2014) 开发的新模式计算多孔介质中水的活度，(2-48)方程。模型考虑了不同温度条件下的孔隙尺寸、润湿角、表面张力、孔隙形状因子。

$\alpha_w = \exp\left(\frac{-\xi\sigma V\cos\gamma}{rRT}\right)$	(2-48)
--	--------

其中 ξ 为形状因子， r 为孔径， γ 为润湿角， σ 为水合物应变。(2-48) 方程中涉及的参数值可以在 Barmavath 等人 (2014) 的研究中发现。

2.4.2 立方型状态方程

在第一个著名的范德华状态方程之后，对实际气体混合物的研究导致了更准确但同时更复杂的实际气体状态方程，其中 Soave-Redlich-Kwong (SRK, Redlich and Kwong, 1949; Soave, 1972) 和 Peng-Robinson (Peng and Robinson, 1976) 状态方程是最常用的。使用 SRK-EOS 来计算实际气体混合物的逸度。

$\ln\left(\frac{f_i}{Py_i}\right) = (Z-1)\frac{B_i}{B} - \ln(Z-B) - \frac{A}{B}\left(\frac{2\sqrt{A_i}}{\sqrt{A}} - \frac{B_i}{B}\right)\ln\left(\frac{Z+B}{Z}\right)$	(2-49)
--	--------

其中 f_i 是气体 i 在气相中的逸度， y_i 表示气体 i 在气体混合物中的摩尔分数或体积分数。 P 是系统压力，单位为 Pa 。 Z 、 B 、 B_i 、 A 、 A_i 是 SRK EOS 中使用的派生参数。更多细节可以在相关文献中找到 (Redlich and Kwong, 1949; Soave, 1972)。

2.5 相热力学性质的评估

在含水合物体系中，定义了四相，即气相、液相、水合物相和冰相。在水合物的形成和解离过程中，只有两相被认为是可流动的：气相和液相。因此，需要获得的相的主要热力学性质是气相和液相的密度、比焓、比内能和粘度。特别是，由于水合物和冰的形成/分解，热量将被释放或吸收。需要估计水合物和冰的解离热。下面将介绍处理主要热力学性质的过程。

2.5.1 液相的热力学性质

2.5.1.1 液相密度

对于水相，密度受 P 、 T 和气体溶解的影响。指定 P 和 T 处的水相密度通过以下公式获得：

$\rho_{Aqu} = \frac{1}{x_{CO2}/\rho_{CO2} + (1-x_{CO2})/\rho_w}$	(2-50)
--	--------

其中 x_{CO2} 是液相中 CO_2 的质量分数, ρ_w 是纯水的密度, ρ_{CO2} 是 CO_2 的密度, 它是根据 Garcia (2001) 提出的无限稀释时溶解 CO_2 摩尔体积的相关性计算得出的温度函数。

$V_{MV} = a + bT + cT^2 + dT^3$	(2-51)
---------------------------------	--------

在 (2-51) 方程中, CO_2 的摩尔体积 V_{MV} 的单位是 $cm^3/gmol$, 温度 T 的单位是 $^{\circ}C$; a 、 b 、 c 和 d 是拟合参数, 列于表 2-1。

(2-50) 方程中溶解 CO_2 的密度 ρ_{CO2} 以 $kg \cdot m^{-3}$ 为单位, 通过以下公式获得:

$\rho_{CO2} = \frac{MW_{CO2}}{V_{MV}} \times 10^3$	(2-52)
--	--------

式中, MW_{CO2} 为 CO_2 的分子量, 单位为 g/mol 。忽略其他溶解组分对水相密度的影响。

表 2-1 溶解 CO_2 摩尔体积参数 (Garcia, 2001)

a	37.51
b	-9.585×10^{-2}
c	8.7×10^{-4}
d	-5.044×10^{-7}

在 (2-50) 方程中, 纯水的密度 ρ_w 使用修订后的 IAPWS 97 公式计算 (国际水和蒸汽特性协会, 可在 <http://www.iapws.org> 获得)。

2.5.1.2 液相的比焓和内能

液相的比焓用下式估算:

$h_{Aqu} = x_{H2O}h_{H2O} + x_{Gas}(h_{Gas} + h_{Gas}^{dis}) + x_{salt}(h_{salt} + h_{salt}^{dis})$	(2-53)
---	--------

其中 x_{H2O} 、 x_{Gas} 和 x_{salt} 分别是水相中水、总气体种类和盐的质量分数。 h_{H2O} 是纯水的比焓, 采用 IAPWS 97 公式计算, 单位为 $J \cdot kg^{-1}$ 。 h_{Gas} 是气体混合物的比焓, 在下一节通过 (2-35) 方程估算。 CH_4 、 CO_2 的溶解焓 h_{Gas}^{dis} 是使用 Cramer (1982) 提出的模型估算的。 C_2H_6 和 C_3H_8 的溶解焓使用 de Hempinne 等人 (2000) 报道的方法计算。对于 N_2 , 溶解焓是使用 d'Amore 和 Truesdell (1988) 和 Cygan (1991) 报告中的模型估算的。

为方便起见, 纯盐的焓由 Michaelides (1981) 提出的以下多项式计算:

$h_{salt} = [-0.83624 \times 10^{-3}T^3 + 0.16792T^2 - 25.9293T] \frac{4.184}{58.44}$	(2-54)
---	--------

盐溶解焓 h_{salt}^{dis} 是使用 Michaelides (1981) 中报道的模型估算的：

$h_{salt}^{dis} = \frac{4.184}{1000 + 58.44m_{salt}} \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^2 a_{ij} T^i m_{salt}^j$	(2-55)
---	--------

其中 a_{ij} 由 Michaelides (1981) 总结。

液相的比内能计算公式为：

$u_{Aqu} = h_{Aqu} - \frac{P}{\rho_{Aqu}}$	(2-56)
--	--------

2.5.1.3 液相粘度

使用来自 IAPWS 2008 (Cooper 和 Dooley, 2008) 的拟合方程 (2-33) 估计水相的粘度 $\bar{\mu}$ ，可在 <http://www.iapws.org> 获得。

$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0(\bar{T}) \times \bar{\mu}_1(\bar{T}, \bar{\rho}) \times \bar{\mu}_2(\bar{T}, \bar{\rho})$	(2-57)
--	--------

式程中涉及的参数可以在 <http://www.iapws.org> 找到。

2.5.2 气相的热力学性质

2.5.2.1 气相密度

气体混合物的密度估计通过以下公式获得：

$\rho_{mix} = \frac{P \cdot MW_{mix}}{Z_V \cdot R \cdot T}$	(2-58)
---	--------

其中 ρ_{mix} 是气体混合物的密度。混合气体分子量 $\cdot MW_{mix} = \sum_i y_i \cdot MW_i$ ，其中 MW_i 为各气体组分 i 的分子量。 Z_V 是使用 SRK EOS 计算的气相压缩系数。

2.5.2.2 液相的比焓和内能

通过将混合物的偏离函数与理想气体混合物的焓相结合，使用状态方程确定气相的焓。我们根据其组分比例（体积分数的摩尔分数）来考虑气体混合物系统的焓。焓模型由两部分组成 ((2-59)方程，Lee 和 Kesler, 1975)。第一部分是给定温度下各组分的理想焓模型；第二部分是焓偏差模型，它反映了相同温度和压力下理想气体和真实气体的焓差。

$h_{mix}^{real} = h_{mix}^{id} + h_{mix}^{Dep} + \sum y_i h_i^{ref}$	(2-59)
--	--------

其中 h_{mix}^{id} 是气体混合物的理想气体焓，单位为 J/mol，可表示为：

$h_{mix}^{id} = \sum y_i h_i^{id}$	(2-60)
------------------------------------	--------

在(2-59)方程中, h_{mix}^{Dep} 是分离焓。研究人员经常使用状态方程 (EOS) 来估计分离焓。SRK-EOS (Soave, 1972) 因其形式简单, 在工业和科学领域的广泛应用和验证而被普遍使用。我们将 SRK-EOS 推导出的焓偏差与理想气体焓结合起来计算气体系统的比焓。分离焓可以由一般函数确定:

$h_{mix}^{Dep} = h_{mix} - h_{mix}^{id} = RT(Z - 1) - \int_{\infty}^V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV$	(2-61)
---	--------

并且这里具体针对 SRK-EOS (Soave, 1995; Pruess and Battistelli, 2002):

$h_{mix}^{Dep} = RT(Z - 1) - \frac{a_{mix}}{b_{mix}} \left(1 - \frac{Ta'_{mix}}{a_{mix}} \right) \ln \frac{V + b_{mix}}{V}$	(2-62)
--	--------

其中 $a'_{mix} = da_{mix}/dT$ 可以通过以下方式获得:

$\left(\frac{da_{mix}}{dT} \right) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j (1 - k_{ij}) \left(\sqrt{\frac{a_j}{a_i}} \left(\frac{da_i}{dT} \right) + \sqrt{\frac{a_i}{a_j}} \left(\frac{da_j}{dT} \right) \right)$	(2-63)
--	--------

在(2-63)方程中:

$\frac{da_i}{dT} = \frac{-m_i a_i}{\sqrt{\alpha_i T T_{ci}}}$	(2-64)
---	--------

在 (2-59)方程中, y_i 是气体 i 在除水蒸气之外的气体混合物中的摩尔分数或体积分数。 h_i^{ref} 是气体 i 从元素种类在 P_{ref} 和 T_{ref} 条件下在其参考相中的形成焓, 通常分别取为 1.0 bar 和 273.15 K。这些计算中使用的参考相是理想气体。

在 (2-60)方程中, 基于指定的参考温度 T_{ref} , 气体 i 在所需温度 T 下的比焓由下式计算:

$h_i^{id} = R \sum_{j=1}^5 \frac{A_{i,j} (T^j - T_{ref}^j)}{j}$	(2-65)
---	--------

其中 R 是通用气体常数, $8314.56 \text{ J K}^{-1} \text{ kmol}^{-1}$; $A_{i,j}$ 实验数据回归常数(表 2-2)。

表 2-2 (2-65)方程的回归常数 (参考 T+H V1.5)

No.	Gas	$A_{i,1}$	$A_{i,2}(\times 10^{-3})$	$A_{i,3}(\times 10^{-5})$	$A_{i,4}(\times 10^{-8})$	$A_{i,5}(\times 10^{-8})$
1	CH ₄	4.568	-8.975	3.631	-3.407	1.091
2	CO ₂	3.259	1.356	1.502	-2.374	1.056
3	N ₂	3.539	-0.261	0.007	0.157	-0.099

4	C ₂ H ₆	4.178	-4.427	5.66	-6.651	2.487
5	C ₃ H ₈	3.847	5.131	6.011	-7.893	3.079

由于水的极性，在 SRK-EOS 中，蒸汽的焓不包括在计算气体混合物的比焓。

我们通过将蒸汽的比焓添加到实际气体的比焓来考虑蒸汽的比焓：

$h_{Gas} = (1.0 - x_{steam})h_{mix}^{real} + x_{steam}h_{steam}$	(2-66)
--	--------

其中 x_{steam} 是气相中蒸汽的质量分数， h_{steam} 是蒸汽的比焓，使用 O'Sullivan (1990) 提出的更准确的模型 SUPST 进行估计。

得到气体混合物的比焓后，可通过下式得到气体混合物的比内能 u_{mix} ：

$u_{mix} = h_{mix}^{real} - \frac{P}{\rho_{mix}}$	(2-67)
---	--------

其中 ρ_{mix} 是由 (2-58) 方程估计的气体混合物的密度。

2.5.2.3 气相粘度

粘度是气相的另一个重要特性，它是根据 Quiñones-Cisneros 等人 (2000) 开发的摩擦理论，在给定压力、温度、可压缩性和成分下使用函数计算的。(2000) 基于 Chung 等人 (1988) 的方法。混合物粘度由下式给出：

$\mu_{mix} = \mu_{0,mix} + \mu_{f,mix} = \exp \left[\sum_{i=1}^N y_i \ln(\mu_{0,i}) \right] + \mu_{f,mix}$	(2-68)
---	--------

其中 y_i 是混合物中气体 i 的摩尔分数， $\mu_{0,i}$ 由下式给出：

$\mu_{0,i} = 40.785 \frac{\sqrt{M_i \cdot T}}{V_{c,i}^{2/3} \cdot \Omega^*} \cdot F_{c,i}$	(2-69)
--	--------

$\Omega^* = \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.7732T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)} - 6.435 \times 10^{-4} T^{*0.14874} \sin(18.0323T^* - 0.76830 - 7.2371)$	(2-70)
--	--------

$T^* = \frac{1.2593T}{T_{c,i}}$	(2-71)
---------------------------------	--------

在 (2-69) 方程中， $V_{c,i}$ 是气体 i 的临界体积，单位为 cm^3/mol ， $F_{c,i}$ 可以通过下式估算：

$F_{c,i} = 1.0 - 0.2756\omega_i + 0.059035\eta_{ri}^4 - k_i$	(2-72)
--	--------

其中 ω_i 是气体 i 的偏心因子，与 SRK EOS 中使用的相同。Reid 等人 (1977) 提供了有关 η_{ri} 值的大量信息。 k_i 是缔合物物质如醇、酸和水的氢键作用的校正因子。然而，对于非极性气体，仅使用 (2-72) 方程中的第一项，因为其他两项为零。

2.5.3 水合物相的热力学性质

在 T+H V1.5 中，水合物在热力学平衡法中被视为单独的相，仅考虑 CH₄ 水合物。在新程序 CO₂-EGHRSim V1.0 中，目前可以考虑五种气体，包括 CH₄、CO₂、N₂、C₂H₆ 和 C₃H₈。因此，多气体水合物的热力学性质与单一气体水合物的热力学性质有很大不同。由于不流动，水合物相的粘度可以忽略。考虑了多元气体水合物的密度、比焓、内能和溶解热。

2.5.3.1 水合物相密度

由典型气体 (CH₄、CO₂、N₂、C₂H₆、C₃H₈) 形成的水合物的密度取自 Chen 等人 (2020)。并列于表 2-3。

表 2-3 典型纯气体形成的水合物的密度 (273.15 K)

Gas	CH ₄	CO ₂	N ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
Molecular weight (g/mol)	16.04	44.01	28.04	30.07	44.09
Density of hydrate (g/cm ³)	0.910	1.117	0.995	0.959	0.866

假设基础水合物的摩尔体积几乎相同，并且混合气体水合物的体积等于单个基础水合物体积的总和，则多元气体水合物的密度通过下式估算：

$$\frac{1}{\rho_{MGH}} = \sum_{i=1}^N \frac{x_{i,GBH}}{\rho_{i,PGH}} \quad (2-73)$$

其中 ρ_{MGH} 是多元气体水合物的密度， N 是形成水合物的气体数目。 $x_{i,GBH}$ 为水合物相中 i 气体形成的基础水合物的质量分数， $\rho_{i,PGH}$ 为表 2-3 中纯气体水合物的密度。

(2-73) 方程中，水合物相中基础水合物的质量分数由下式计算：

$$x_i = \frac{x_i^* (MW_{i,G} + N_{i,hn}^{type} MW_{H_2O})}{\sum_{j=1}^N x_j^* (MW_{j,G} + N_{j,hn}^{type} MW_{H_2O})} \quad (2-74)$$

式中 x_i^* 为 (2-43) 方程得到的基础水合物 i 的摩尔分数， $MW_{i,G}$ 为气体 i 的分子量， MW_{H_2O} 为水的分子量。 $N_{i,hn}^{type}$ 是气体 i 形成的基础水合物 i 的水合数。对于不同的结构 $N_{i,hn}^{type}$ 通常使用以下方程估计：

$$\begin{aligned} N_{i,hn}^I &= \frac{23}{3 + \theta_{i,1}} \\ N_{i,hn}^{II} &= \frac{17}{1 + 2\theta_{i,1}} \end{aligned} \quad (2-75)$$

$N_{i,hn}^I$ 和 $N_{i,hn}^{II}$ 是结构 I 和 II 水合物的水合数。 $\theta_{i,1}$ 是气体种类 i 占据的小空腔的分数，它是从 (2-37) 方程得出。

比焓和比内能是传热传质过程中的重要性质。多元气体水合物的比焓由一般方程估算：

$$\begin{aligned} h_{mix} &= \sum_{i=1}^N x_i^* h_i \\ h_i &= \int_{T_{ref}}^T C_i dT \end{aligned} \quad (2-76)$$

式中 x_i^* 为气体 i 形成的基础水合物的摩尔分数， h_i 为纯气体水合物 i 的比焓， T_{ref} 为参考温度，通常取 0.0°C 。 C_i 是基础水合物 i 的比热容。根据 Qorbani 等人 (2017) 的说法。对于纯 CH_4 水合物和 CO_2 水合物，比热容分别为 2600 和 $2200 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

此外，比内能估计通过：

$$u_{hy} = h_{mix} - \frac{P}{\rho_{MGH}} \quad (2-77)$$

使用 Kamath (1984) 报道的统一模型估计多气体水合物的溶解热：

$$\Delta H_D = a + bT \quad (2-78)$$

其中 ΔH_D 表示水合物的解离热， Cal/gmol ； a 和 b 是水合物解离系数，列于表 2-4； T 是温度，单位为 K 。

表 2-4 (2-78) 方程中不同天然气水合物的系数

Gas	$a \times 10^{-3}$	b	T 的范围 ($^\circ\text{C}$)
CH_4	6.534	-11.97	248.15—273.15
	13.521	-4.02	273.15—298.15
CO_2	9.29	-12.93	248.15—273.15
	19.199	-14.95	273.15—284.15
N_2	4.934	-9.04	248.15—273.15
	6.188	18.37	273.15—298.15
C_2H_6	8.458	-9.59	248.15—273.15
	13.254	-15.00	273.15—287.15
C_3H_8	7.06	-4.09	248.15—273.15
	-37.752	250.09	273.15—278.15

2.6 主要热力学变量

与所有 TOUGH2 系列代码包类似，CO₂-EGHRSim V1.0 也实现了所有相的局部热力学平衡。根据 Gibbs 的相位规则，以及相饱和的总结等于 1.0，主要热力学变量的总数为 N+1，其中 N 是系统中涉及的组件总数。参考 TOUGH+Hydrate V1.5 中主变量和相组合的设置，CO₂-EGHRSim V1.0 对应相组合的主热力学变量如表 2-5 所示。

表 2-5 多元气体水合物平衡模拟中的主要变量

No.	NP	Id	主要热力学变量 (H ₂ O+4gases+抑制剂)						
			X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7
1	1	Gas	P _{gas}	Y _{m1_G}	Y _{m2_G}	Y _{m3_G}	Y _{m4_G}	X _{i_A}	T
2	1	Aqu	P	X _{m1_A}	X _{m2_A}	X _{m3_A}	X _{m4_A}	X _{i_A}	T
3	2	AqG	P _{gas}	S _{aqu}	Y _{m1_G}	Y _{m2_G}	Y _{m3_G}	X _{i_A}	T
4	2	IcG	P _{gas}	S _{aqu}	Y _{m1_G}	Y _{m2_G}	Y _{m3_G}	X _{i_A}	T
5	2	GsH	P _{gas}	S _{gas}	Y _{m1_G}	Y _{m2_G}	Y _{m3_G}	X _{i_A}	T
6	2	AqH	P	S _{aqu}	Y _{m1_H}	Y _{m2_H}	Y _{m3_H}	X _{i_A}	T
7	2	AqI	P	S _{aqu}	X _{m1_A}	X _{m2_A}	X _{m3_A}	X _{m4_A}	X _{i_A}
8	2	IcH	P	S _{ice}	Y _{m1_H}	Y _{m2_H}	Y _{m3_H}	X _{i_A}	T
9	3	AGH	S _{gas}	S _{aqu}	Y _{m1_G}	Y _{m2_G}	Y _{m3_G}	X _{i_A}	T
10	3	AIG	P _{gas}	S _{aqu}	Y _{m1_G}	Y _{m2_G}	Y _{m3_G}	X _{i_A}	S _{gas}
11	3	AIH	P	S _{aqu}	Y _{m1_H}	Y _{m2_H}	Y _{m3_H}	X _{i_A}	S _{ice}
12	3	IGH	S _{gas}	S _{ice}	Y _{m1_G}	Y _{m2_G}	Y _{m3_G}	X _{i_A}	T
13	4	QuP	S _{gas}	S _{aqu}	Y _{m1_G}	Y _{m2_G}	Y _{m3_G}	X _{i_A}	S _{ice}

表 2-5 中，NP 为相组合涉及的相数；Id 是相组合的标识符；P_{gas} 为气相压力，P 为系统压力，Pa；Y_{m1_G} 为气体 1 在气相中的摩尔分数，X_{m1_A} 为气体 1 在水相中的质量分数，Y_{m1_H} 为纯气体 1 在水合物相中形成的基础水合物 1 的摩尔分数，注意序号气相中的气体，但气相中的水蒸气除外；X_{i_A} 为水相中抑制剂的质量分数；S_{gas}、S_{aqu} 和 S_{ice} 分别是气相、水相和冰相的饱和度

3. CO₂-EGHRSim V1.0 软件的使用说明

3.1 输入和输出文件

本软件是在 TOUGH+Hydrate V1.5 框架下通过添加 CO₂、C₂H₆、C₃H₈ 以及 N₂ 及其任意组合的混合气体水合物形成、分解过程而成。在输入文件的设置过程中基本上和原先一致，只是在初始条件设置时有些许的不同。在输出数据时，由于原始的软件只能考虑纯 CH₄ 水合物，在输出数据中没有不同气体水合物在混合气体水合物中的质量或摩尔分数。因此在本软件中增加了该数据的输出，详细说明如下：

3.2 flow.inp 文件中相关内容说明

在原有的 TOUGH+Hydrate 输入文件的基础上，本软件增加了多组分气体，因此，输入文件方面在水合物物性参数设置和初始设置部分有别于原版的软件。

```
File Edit Search View Tools Macros Configure Window Help
flow.inp x
MEMORY
'HYDRATE-EQUILIBRIUM'
4 5 4 .FALSE. 3 ! NumCom, NumEqu, NumPhases, binary_diffusion, MixedGas, NumCom = MixedGas+H2O+Inhib
'Catesian' 8400 16000 5 .FALSE. .FALSE. ! coordinate_system, Max_NumElem, Max_NumConx, ElemNameLength, active_conx_only, boundaries_in_matrix
4 ! MaxNum_SS
30 ! MaxNum_Media
.TRUE. .TRUE. .FALSE. 'Saturation' ! element_by_element_properties, porosity_perm_dependence, scaled_capillary_pressure, Option_tortuosity_CompuMetho
.FALSE. 'Continuous' ! coupled_chemistry, property_update [= 'Continuous', 'Iteration', 'Timestep']
.FALSE. ' ' 'Continuous' 0 ! coupled_geomechanics, geomechanical_code_name, property_update, num_geomech_param
ROCKS-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
Top 1 2 2.6e03 0.365 9.648e-15 9.648e-16 2.86 700.
0.e-8 0.5e0 5.0e-2 3.0e0 0.0 10.0
7 .457 .10 1. .0
7 0.45000 1.90e-1 1.0E-05 1.E6 1.0e0
HYDRATE-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
3 ! HComNCom
'CH4' 6.0d0 1.00d00 ! Name, hydration number, mole fraction in composite hydrate
'CO2' 6.3d0 0.00d00 ! Name, hydration number, mole fraction in composite hydrate
'N2' 6.2d0 0.00d00 ! Name, hydration number, mole fraction in composite hydrate
1 ! Number of coefficients in thermal conductivity polynomial for the first gas, here CH4
4.5e-1 4.5e-1 4.5e-1 ! Coefficients in the thermal conductivity polynomial for CH4
1 ! Number of coefficients in thermal conductivity polynomial for the second gas, here CO2
4.5e-1 4.5e-1 4.5e-1 ! Coefficients in the thermal conductivity polynomial for CO2
1 ! Number of coefficients in thermal conductivity polynomial for the second gas, here N2
4.5e-1 4.5e-1 4.5e-1 ! Coefficients in the thermal conductivity polynomial for N2
1 ! Number of coefficients in the specific heat polynomial, for the first gas, here CH4
2.1e03 2.1e03 2.1e03 ! Coefficients in the specific heat polynomial, for the second gas, here CO2
1 ! Number of coefficients in the specific heat polynomial, for the second gas, here CO2
2.1e03 2.1e03 2.1e03 ! Coefficients in the specific heat polynomial, for the first gas, here N2
1 ! Number of coefficients in the specific heat polynomial, for the second gas, here N2
2.1e03 2.1e03 2.1e03 ! Coefficients in the specific heat polynomial, for the second gas, here N2
3 ! Number of coefficients in density polynomial
920.0 1117.0 995.0 ! Coefficients in the density polynomial, CH4, CO2 and N2 hydrate
.FALSE. 2.0d0 1.335d-2 58.448e0 2.6e3 6.6478d4 41.293d0 3.3607d-2 -1.3527d-5 ! inhibitor_present, T_MaxOff, C_MaxOff, MW_Inhib, D_InhSol, DifCo_Inh
2 ! F_EqOption
'EQUILIBRIUM' ! Type of dissociation
START-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
-----1 MOP: 123456789*123456789*1234 -----5-----6-----7-----8
PARAM-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
3-999 9999100030040020100400893119 0.00E-5 1500 2
1.E-0 122400.0 -1.0 5.0e02 9.806 4.0
1.E-4 1.E00 3.6e6 0.7 1.0e-8 1.00 AqH 0.00 1.2
TIMES-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
13
86400.0 172800.0 259200.0 345600.0 432000.0 518400.0 604800.0 691200.0
777600.0 864000.0 950400.0 1036800.0 1.1016e6
GENER-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
ENDCY-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
```

图 2-7 CO₂-EGHRSim V1.0 输入文件

接下来将对添加的数据输入进行介绍：

(1) MEMORY 关键字

在“Hydrate-Equilibrium”下增加了 MixedGas。该参数指示在混合气体水合物模拟过程中考虑多少种气体，比如在进行 CO₂ 置换 CH₄ 水合物开采时，通常采用 CO₂+N₂ 的混合物，因此，此时的设置参数值为 3。第一个参数 NumCom 为整个系统考虑的组分数，如果 NumCom>MixedGas+1（H₂O）时，那么该系统是考虑抑制剂。

(2) HYDRATE 关键字

该关键字下的 HCom%Ncom 为形成水合物的气体类型，在原版软件中此值只能为 1，在新软件中该值最大可以设置为 5。需要注意的是，HCom%Ncom 必须和 MEMORY 关键字中的 MixedGas 相等。根据 HCom%Ncom 设置的气体的数量不同，在紧随的热力学参数的设置数量就随着 HCom%Ncom 值增加。

(2) PARAM 关键字

在该关键字里面没有太多的修改，根据 MixedGas 设置的参数值，在设置初始条件时有所不同。设置的内容参见表 2-5。

3.3 输出文件中相关内容说明

目前 CO₂-EGHRSim V1.0 输出文件增加了 Mixture_System.dat。在该文件中包括了各种气体组分在各相态中的分布情况，以及每种气体形成的基础水合物在混合气体水合物中的质量分数或摩尔分数等有关混合方面的数据输出。

Mixture_System.dat																
=====>>>: This file includes data of mixture system in TecPlot format <<<=====																

VARIABLES =X,	Y,	Z,	PFa,	Tc,	Sg,	Saq,	Shy,	Sice,	X1_inG,	X2_inG,	X3_inG,	X4_inG,	X1_inA,	X2_inA,	X3_inA,	X4_inA,
ZONE T= " 3.47222222E-05 day" P=POINT																
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.30489999E+00	0.71388265E+07	5.03952	0.00000	0.57634	0.42366	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.91459000E+00	0.71445414E+07	5.41261	0.00000	0.35194	0.64896	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.15240000E+01	0.71523561E+07	5.22630	0.00000	0.15500	0.84500	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.21340001E+01	0.71556876E+07	3.73897	0.01818	0.42542	0.55639	0.00000	0.87974038E-04	0.31862821E+00	0.31779538E-01	0.64950428E-01	0.31779538E-01	0.31862821E+00	0.31779538E-01	0.64950428E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.27430000E+01	0.71611733E+07	2.71426	0.08781	0.91219	0.00000	0.00000	0.62624250E-04	0.38031082E-01	0.24466262E+00	0.71724367E-01	0.62624250E-04	0.38031082E-01	0.24466262E+00	0.71724367E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.33529999E+01	0.71634244E+07	2.30941	0.05964	0.94046	0.00000	0.00000	0.64840739E-04	0.74226140E-01	0.14820618E+00	0.77750083E-01	0.64840739E-04	0.74226140E-01	0.14820618E+00	0.77750083E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.39630001E+01	0.71658253E+07	1.94576	0.07578	0.77211	0.15211	0.00000	0.64942618E-04	0.11664783E+00	0.15976068E+00	0.72352654E-01	0.64942618E-04	0.11664783E+00	0.15976068E+00	0.72352654E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.45720000E+01	0.71670776E+07	2.07314	0.05270	0.46778	0.47952	0.00000	0.66685229E-04	0.13391400E+00	0.14510235E+00	0.72091694E-01	0.66685229E-04	0.13391400E+00	0.14510235E+00	0.72091694E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.51820002E+01	0.71699324E+07	2.16114	0.03984	0.31130	0.64917	0.00000	0.71179355E-04	0.19015543E+00	0.84452620E-01	0.72531777E-01	0.71179355E-04	0.19015543E+00	0.84452620E-01	0.72531777E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.57870000E+01	0.71730454E+07	2.01006	0.05630	0.43868	0.50502	0.00000	0.65386414E-04	0.11868511E+00	0.15544839E+00	0.72160111E-01	0.65386414E-04	0.11868511E+00	0.15544839E+00	0.72160111E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.64010000E+01	0.71745775E+07	1.93652	0.05364	0.35719	0.58917	0.00000	0.67353448E-04	0.15060373E+00	0.11858978E+00	0.73046913E-01	0.67353448E-04	0.15060373E+00	0.11858978E+00	0.73046913E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.70110002E+01	0.71764612E+07	1.92275	0.05318	0.31248	0.43434	0.00000	0.66677063E-04	0.14233024E+00	0.12778141E+00	0.72982167E-01	0.66677063E-04	0.14233024E+00	0.12778141E+00	0.72982167E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.76199999E+01	0.71776090E+07	2.26963	0.05911	0.37591	0.56498	0.00000	0.62629637E-04	0.11914219E+00	0.17102518E+00	0.70976564E-01	0.62629637E-04	0.11914219E+00	0.17102518E+00	0.70976564E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.82299995E+01	0.71781560E+07	2.68019	0.06423	0.36059	0.57488	0.00000	0.70689563E-04	0.15788365E+00	0.14566705E+00	0.69637957E-01	0.70689563E-04	0.15788365E+00	0.14566705E+00	0.69637957E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.88389997E+01	0.71766576E+07	4.57190	0.01018	0.15688	0.83293	0.00000	0.94815404E-04	0.35559571E+00	0.43814071E-01	0.60049540E-01	0.94815404E-04	0.35559571E+00	0.43814071E-01	0.60049540E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.94490004E+01	0.71795234E+07	4.90776	0.02200	0.22394	0.75406	0.00000	0.97845433E-04	0.37219560E+00	0.48782652E-01	0.57892390E-01	0.97845433E-04	0.37219560E+00	0.48782652E-01	0.57892390E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.10060000E+02	0.71851643E+07	4.50606	0.02555	0.15916	0.77529	0.00000	0.95943524E-04	0.35012293E+00	0.44392441E-01	0.60539028E-01	0.95943524E-04	0.35012293E+00	0.44392441E-01	0.60539028E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.10670000E+02	0.71891339E+07	3.72802	0.04548	0.21270	0.74181	0.00000	0.84829426E-04	0.28362165E+00	0.64598219E-01	0.65169530E-01	0.84829426E-04	0.28362165E+00	0.64598219E-01	0.65169530E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.11280000E+02	0.71902053E+07	3.47941	0.05911	0.36266	0.53823	0.00000	0.77152155E-04	0.20100571E+00	0.13777786E+00	0.66113927E-01	0.77152155E-04	0.20100571E+00	0.13777786E+00	0.66113927E-01
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.11890000E+02	0.89947416E+07	4.61136	0.00000	0.09498	0.90502	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.12500000E+02	0.72571513E+07	5.20560	0.00000	0.23318	0.76482	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.13110000E+02	0.72634983E+07	5.40966	0.00000	0.23948	0.76052	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.13720000E+02	0.72699527E+07	5.41073	0.00000	0.27944	0.72056	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.14330000E+02	0.72770948E+07	5.32761	0.00000	0.46227	0.53773	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.10000000E+01	0.00000000E+00	-0.14940000E+02	0.72843556E+07	5.21781	0.00000	0.72207	0.27793	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.30000000E+01	0.00000000E+00	-0.30489999E+00	0.71387045E+07	5.15705	0.00000	0.57650	0.42350	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.30000000E+01	0.00000000E+00	-0.91459000E+00	0.71444203E+07	5.94310	0.00000	0.35277	0.64723	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.30000000E+01	0.00000000E+00	-0.15240000E+01	0.71521897E+07	6.57044	0.00000	0.24593	0.75617	0.00000	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.30000000E+01	0.00000000E+00	-0.21340001E+01	0.71562169E+07	5.59413	0.00292	0.35498	0.64219	0.00000	0.11457970E-03	0.50260096E+00	0.25215115E-02	0.49476215E-01	0.11457970E-03	0.50260096E+00	0.25215115E-02	0.49476215E-01
0.30000000E+01	0.00000000E+00	-0.27430000E+01	0.71606311E+07	4.86730	0.02606	0.74986	0.22408	0.00000	0.59039582E-04	0.38612117E+00	0.34592086E-01	0.57919770E-01	0.59039582E-04	0.38612117E+00	0.34592086E-01	0.57919770E-01
0.30000000E+01	0.00000000E+00	-0.33529999E+01	0.71628916E+07	4.70267	0.01702	0.89387	0.08911	0.00000	0.59281244E-04	0.39936542E+00	0.11387815E-01	0.58914749E-01	0.59281244E-04	0.39936542E+00	0.11387815E-01	0.58914749E-01

图 2-8-1 混合气体组分在气相、水相中的分布

[illegible]

图 2-8-2 混合气体组分在水合物相、冰相中的分布

[illegible]

图 2-8-3 混合气体水合物变化、基础水合物在混合水合物中的质量分数

在图 2-8-1、2-8-2 以及 2-8-3 中, 输出的是不同的气体组分在每个网格中不同相(气相、水相、水合物和冰相)中的质量分数、总量的分布、不同气体组分在水合物中质量分数变化以及不同气体水基础水合物在混合水合物中的质量分数。

4. CO₂-EGHRSim V1.0 软件验证及算例

4.1 CO₂-EGHRSim V1.0 软件模拟验证

本软件 CO₂-EGHRSim V1.0 由于耦合了天然气水合物热力学模型和甲烷气-二氧化碳置换反应，为了验证模型的合理性，首先进行了软件的验证研究。验证包括四个部分：i) 通过将预测的多气体水合物形成条件与实验数据进行比较，验证 Chen-Guo 耦合模型；ii) 通过比较使用 CO₂-EGHRSim V1.0 与 TMVOC (Pruess 和 Battistelli 于 2002 年开发的另一个 TOUGH 系列代码包) 的模拟结果，验证水相和气相之间的过渡；iii) 通过将使用 CO₂-EGHRSim V1.0 计算的回收率与实验室实验中测量的回收率进行比较，验证用 CO₂ 和 N₂ 从水合物中替代 CH₄ 的过程。

平均绝对相对偏差 (AARD) 用于判断模拟结果的准确性。AARD 定义为：

$$AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|Data_i^{Exp} - Data_i^{Sim}|}{Data_i^{Exp}} \right) \quad (4-1)$$

其中 N 是实验数据点的数量； $Data_i^{Exp}$ 为实测数据， $Data_i^{Sim}$ 为模拟数据。

4.1.1 验证 Chen-Guo 耦合模型

本节验证了 Chen-Guo 耦合模型，确定了不同客体气体形成的水合物的结构类型。Nixdorf 和 Oellrich (1997) 对纯气体、二元、三元和四元混合物的水合物条件进行了实验测定。实验在体积约为 500 ml 的高压高压釜中进行。容器由耐腐蚀和耐酸不锈钢制成，设计压力高达 25.00 MPa。高压釜安装在充满循环水/乙二醇混合物的无压加热套筒内，以保持温度恒定。选择的测量原理是等容法，允许仅从测量的压力和温度确定水合物的形成条件。

纯 CH₄、N₂、CO₂、C₂H₆、C₃H₈ 及其组合用作客体气体以形成水合物。共设计了 19 个案例，包括 4 个纯气体案例、5 个二元气体案例、5 个三元气体案例和 5 个天然气案例。为将模拟结果与实测数据进行比较，本次验证选择了 4 个纯气体案例、4 个二元气体案例、3 个三元气体案例和 2 个四元气体案例（设计方案见表 4-1）。

表 4-1 模拟中使用的案例

案例	气体组分 [Mol%]					温度范围 (°C)	N	AARD (%)
	CH ₄	CO ₂	N ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈			
P1	100.0	---	---	---	---	0.34-20.42	30	1.17
P2	---	---	100.0	---	---	0.52-4.12	5	1.82
P3	---	---	---	100.0	---	0.53-14.48	15	1.38
P4	---	---	---	---	100.0	0.40-5.37	10	4.22
B1	89.26	---	10.74	---	---	5.55-19.29	6	2.11
B2	90.47	---	---	9.53	---	5.06-22.37	8	4.90
B3	97.07	---	---	---	2.93	4.94-20.00	4	4.52
B4	---	---	---	85.15	14.85	3.51-8.23	6	0.65
T1	94.97	5.00	0.03	---	---	3.70-20.26	6	1.28
T2	90.93	---	4.18	4.89	---	4.21-21.08	7	4.33
T3	84.52	---	---	12.55	2.93	3.95-21.17	5	4.73
Q1	89.40	8.09	0.02	---	2.49	6.04-21.47	5	4.94
Q2	89.60	5.25	0.02	5.13	---	5.86-21.06	6	4.46

通过进行模拟，将在给定温度下形成水合物的模拟平衡压力与实验中的测量值进行比较。图 4-1 显示了比较结果。

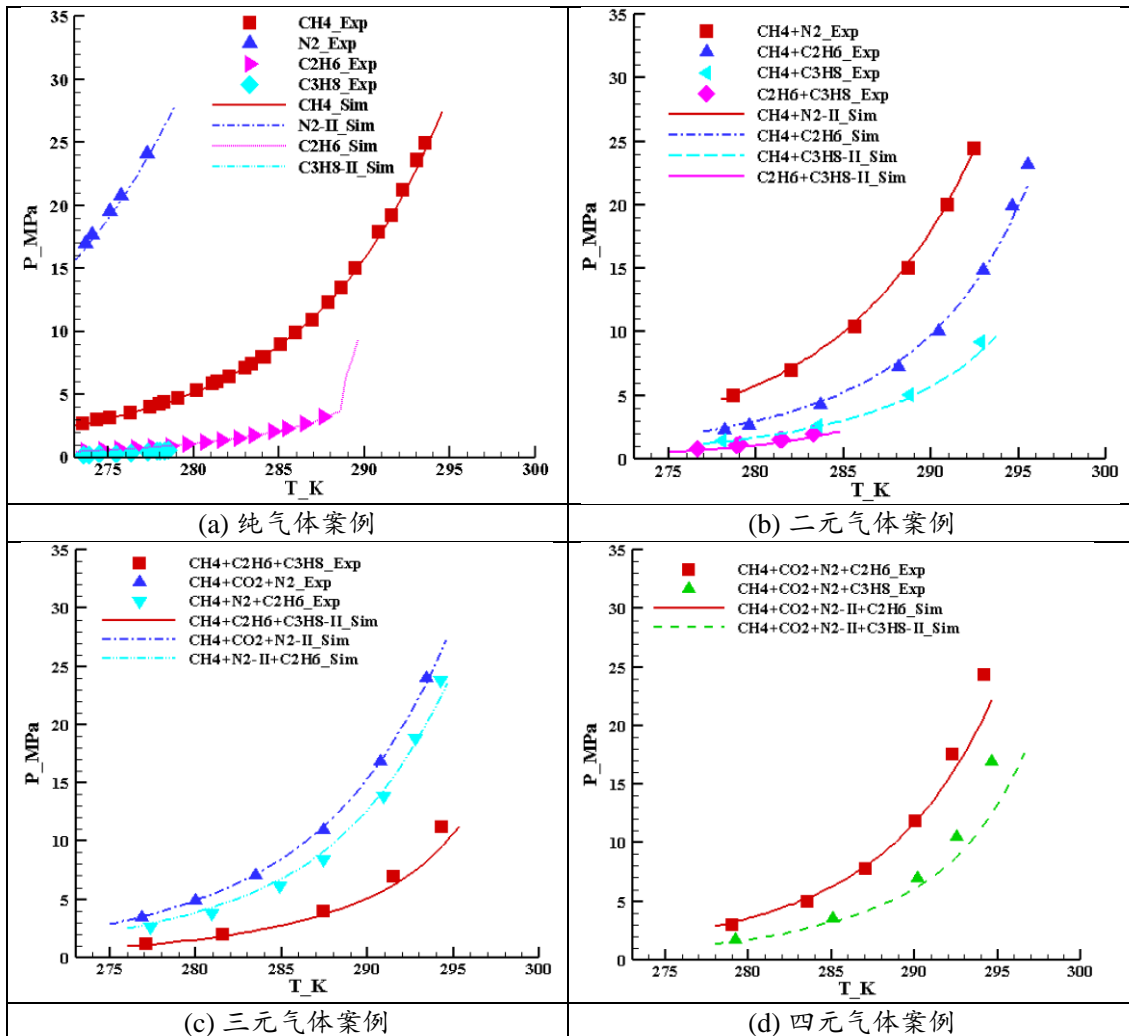


图 4-1 模拟压力与实验值的对比结果

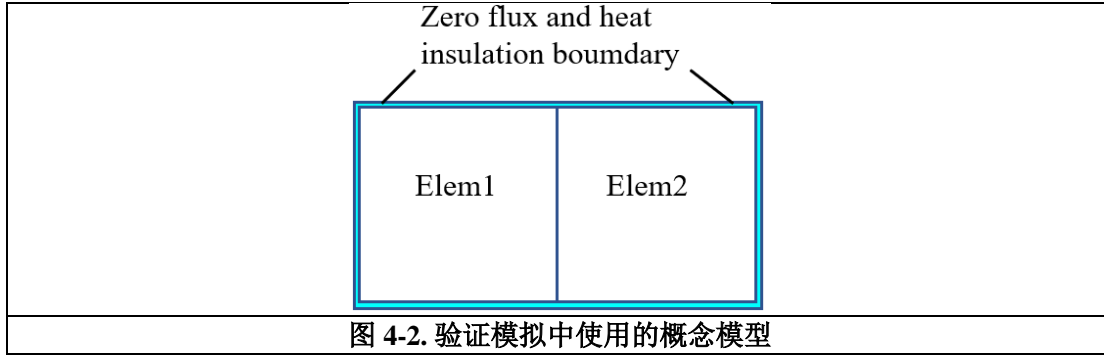
从图 4-1 我们可以发现，在给定温度下计算的水合物形成平衡压力与实验中测量的值很好地拟合。计算所有案例模拟的平均绝对相对偏差 (AARD)，并列于表 4-1。所有 AARD 均低于 5.00%，最大 AARD 4.94% 出现在由 89.40% CH₄、8.09% CO₂、0.02% N₂ 和 2.49% C₃H₈ 组成的四元气体案例 Q1。同时，还确定了不同气体形成的水合物的结构类型，CH₄、C₂H₆、CO₂ 倾向于形成 I 型水合物，N₂、C₃H₈ 形成 II 型水合物。

将给定温度下气体混合物形成的水合物的模拟平衡压力与实验测量的平衡压力进行比较表明，Chen-Guo 水合物模型的耦合给出了可靠和准确的结果。

4.1.2 相变验证

在开发的 CO₂-EGHRSim V1.0 中，考虑了四个相，气相、水相、水合物相和冰相。在本节中，选择气相和水相之间的相变来验证 CO₂-EGHRSim V1.0 描述的相变过程。用于与 CO₂-EGHRSim V1.0 模拟结果进行比较的数据是使用另一个代码 TMVOC (Pruess 和 Battistelli, 2002 年) 计算的，该代码是水、土壤气体和多组分三相非等温流动的开源代码挥发性有机化学品 (VOC) 的混合物。在 TMVOC 配方中，假设多相系统由水、不凝性气体 (NCG) 和水溶性挥发性有机化学品 (VOC) 组成。TMVOC 配方中 NCG 和 VOC 的数量没有内在限制。目前可用的选择包括 O₂、N₂、CO₂、CH₄、乙烷、乙烯、乙炔和空气（一种经过平均 N₂ 和 O₂ 属性处理的伪组分）。流体组分可以在气相、水相和 NAPL 相之间分配。这三个阶段的任意组合都可能存在，并且阶段可能在模拟过程中出现和消失。

在用 CO₂ 和 N₂ 回收 CH₄ 过程中，涉及的气体包括 CH₄、CO₂ 和 N₂。因此，使用 TMVOC 和 CO₂-EGHRSim V1.0 对气体、水相（包括 CH₄、CO₂ 和 N₂）之间的相变进行了模拟，并比较了两种代码模拟的结果。



在这项研究中建立了一个两块模型来进行验证过程。图 4-2 是具有两个连接元素 Elem1 和 Elem2 的概念模型。两种元素的尺寸均为 $1.0 \times 1.0 \times 1.0 \text{ m}$ ，孔隙度和渗透率分别为 0.3 和 $4.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 。完全液体饱和条件下地层热导率和岩粒比热分别为 $3.1 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 和 $1000.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。该两块模型的所有边界条件均设置为具有零流体通量和零热通量的 Neumann 类型。

为了验证 CO₂-EGHRSim V1.0 描述的相变过程，共设计了 10 个场景模拟。表 4-2 列出了模拟中使用的情况，包括两种元素中的气相 (S1)、两种元素中的水相 (S2)、混合物的二元相 (B1、B2 和 B3)，以及不同的气体组分在气相和水相的混合相中 (C1-C5,)。当系统达到平衡稳定时，分析了气相和水相中涉及的气体种类的温度、压力、质量分数的相对误差。

所有模拟中包含的组分是 CH₄、CO₂、N₂ 和 H₂O，并且所有组分都允许在气相和水相之间分布。

表 4-2 案例设计和初始条件

No	Elem1						Elem2					
	Phase	X1	X2	X3	X4	X5	Phase	X1	X2	X3	X4	X5
S1	Gas	5.0	0.3	0.4	0.3	20.0	Gas	8.0	0.6	0.2	0.2	30.0
S2	Aqu	8.0	2.0a	2.0a	2.0a	10.0	Aqu	5.0	0.5a	0.5a	0.5a	15.0
B1	Aqu	8.0	2.0a	2.0a	2.0a	10.0	Gas	5.0	0.5	0.3	0.2	20.0
B2	AqG	8.0	0.6	0.5	0.3	20.0	Aqu	5.0	0.5a	0.5a	0.5a	15.0
B3	AqG	8.0	0.6	0.5	0.3	20.0	Gas	5.0	0.5	0.3	0.2	30.0
C1	AqG	8.0	0.6	0.8	0.1	20.0	AqG	5.0	0.3	0.3	0.3	30.0
C2	AqG	8.0	0.6	0.5	0.3	20.0	AqG	5.0	0.3	0.3	0.3	30.0
C3	AqG	8.0	0.6	0.1	0.8	20.0	AqG	5.0	0.3	0.3	0.3	30.0
C4	AqG	8.0	0.6	0.2	0.3	20.0	AqG	5.0	0.3	0.3	0.3	30.0
C5	AqG	8.0	0.6	0.1	0.1	20.0	AqG	5.0	0.3	0.3	0.3	30.0

注: $a=1.0 \times 10^{-5}$; X1、X2、X3、X4、X5 对应相位组合见表 2-5; P, MPa; T, $^{\circ}\text{C}$; 其他变量是无量纲的。

在每个案例模拟结束时，Elem1 和 Elem2 中的温度 T、压力 P、水相饱和度 Saq、气相饱和度 Sg 以及相间所有气体种类 (X_mi_A 和 X_mi_G) 的质量分数相

同。因此，将 CO₂-EGHRSim V1.0 计算的 Elem1 的 P 、 T 、 S_{aq} 、 S_g 和 X_{mi_A} 、 X_{mi_G} 与 TMVOC 计算的值进行了比较。

图 4-3 显示了使用 TMVOC 计算的 P 、 T 、 S_{aq} 、 S_g 、 X_{mi_A} 和 X_{mi_G} 与使用 CO₂-EGHRSim V1.0 计算的值的比值。H₂O_G、CH₄_G、CO₂_G、N₂_G 表示气相中 H₂O、CH₄、CO₂ 和 N₂ 的质量分数，H₂O_A、CH₄_A、CO₂_A、N₂_A 表示水相中的质量分数。 St 标记比率相等的线。从图 4-3 中我们可以发现，使用 TMVOC 和 CO₂-EGHRSim V1.0 的模拟结果几乎相同。使用 CO₂-EGHRSim V1.0 之间使用 TMVOC 的模拟结果的相对误差绘制在图 4-4 中。我们可以发现相对误差非常小。单一气相情况下出现的最大误差为 2.3%，低于 5.0%。因此，开发的代码 CO₂-EGHRSim V1.0 在处理包括 H₂O、CH₄、CO₂ 和 N₂ 在内的气相和水相之间的相变方面是可靠的。

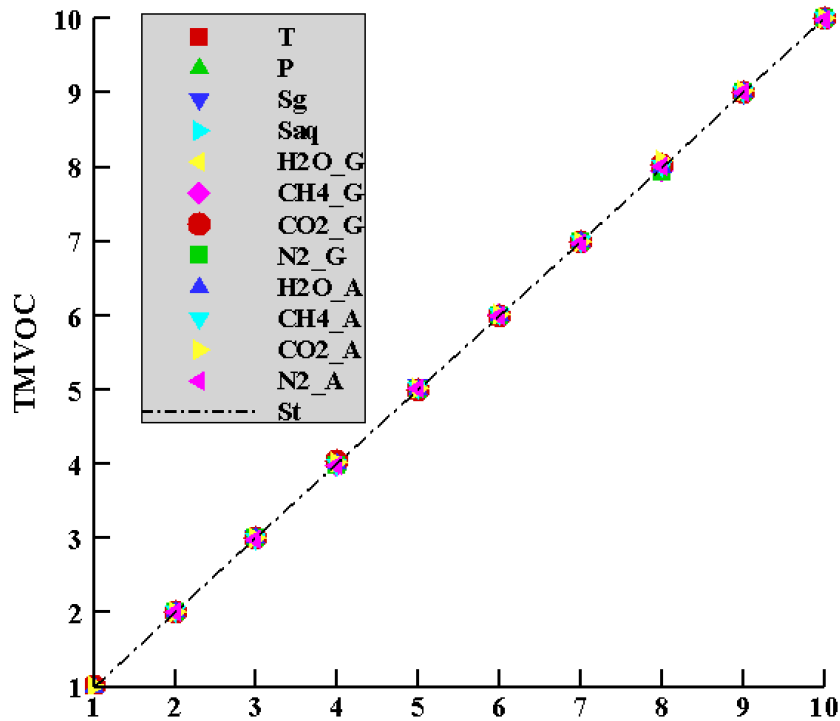


图 4-3 使用 TMVOC 计算结果与使用 CO₂-EGHRSim V1.0 计算结果的比率

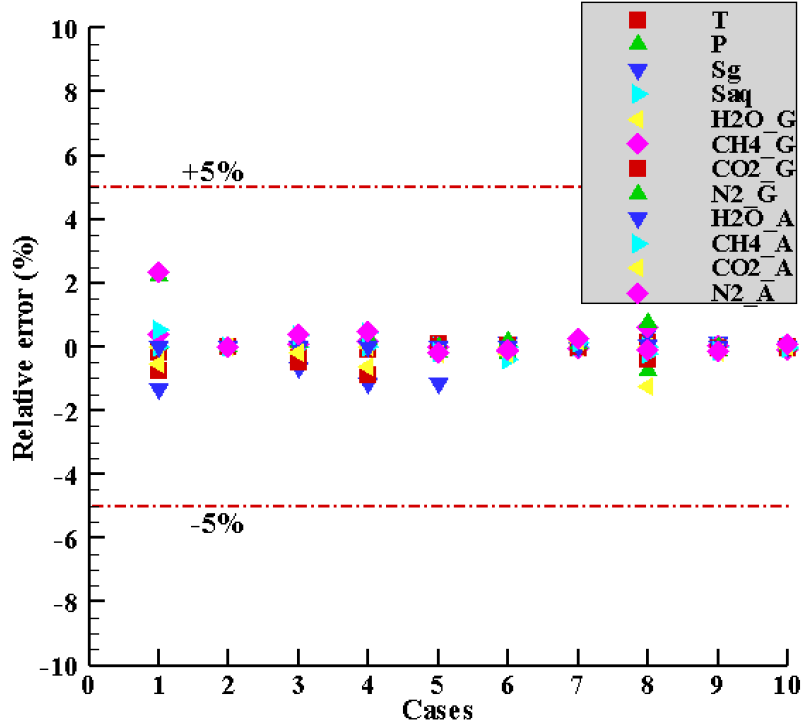


图 4-4 CO₂-EGHRSim V1.0 和 TMVOC 计算结果的相对误差

4.1.3 CO₂ 和 N₂ 替代水合物中 CH₄ 过程的验证

本节根据实验室实验数据验证了水合物相中的 CH₄ 被 CO₂ 和 N₂ 置换的过程 (Wang, 2017)。实验在高压低温反应器 ($\phi 44 \times 200\text{mm}$) 中进行, 硅砂和蒸馏水作为沉积物填充。在注入气体混合物后, 将封闭的反应器放入热罐中。实验的第一步是通过改变 P 、 T 形成纯 CH₄ 水合物, 然后注入 CO₂、N₂ 或它们的混合物以取代 CH₄ 水合物中的 CH₄。使用气相色谱仪测量 CH₄、CO₂ 和 N₂ 的体积分数。以 1~8 °C 的温度、2.1~3.4 MPa 的压力, 研究了注入 CO₂ 和 N₂ 的甲烷水合物生产 CH₄ 的置换工艺。分别注入 CO₂、53%CO₂+47%N₂ 混合气体和 19%CO₂+81%N₂ 烟道 (19%CO₂+81%N₂) 置换工艺, CO₂ 分压为 3.4 MPa, 温度为 1.0 °C。

采用 CH₄ 的回收率来估计替代效应, 并给出它的计算式:

$$Re = \frac{n_{CH_4,G}}{n_{CH_4,Init}} \quad (4-2)$$

其中 Re 是 CH₄ 回收率, $n_{CH_4,G}$ 是气相中 CH₄ 的摩尔数, $n_{CH_4,Init}$ 是最初存在于水合物相和水相中的 CH₄ 摩尔数。

在本研究中各案例的 CH_4 回收率使用 $\text{CO}_2\text{-EGHRSim V1.0}$ 模拟得到（在 $1.0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $4.0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $8.0\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $10.0\text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下 $53\%\text{CO}_2+47\%\text{N}_2$ 气体混合物；在 $1.0\text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下 CO_2 、 $19\%\text{CO}_2+81\%\text{N}_2$ 和 $53\%\text{CO}_2+47\%\text{N}_2$ 气体混合物），然后与实验中测得的回收率进行比较。

为了匹配实验条件，建立了具有两个活性元素的柱状模型（图 4-5）。立柱直径为 44.0 mm ，高度为 200.0 mm 。上部元件高 160.0 mm ，充满了气体混合物。下部元件高 40.0 mm ，充填满蒸馏水和硅砂。上部区块孔隙度设置较大，为 0.98 ，对应渗透率为 $1.0\times 10^{-10}\text{ m}^2$ 。下层孔隙度设置为实验值 0.39 ，渗透率设置为 $1.0\times 10^{-13}\text{ m}^2$ 。硅砂地层热导率为 $3.1\text{ W m}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。为了避免水从下部元件吸入上部元件，在模拟过程中忽略了毛细管压力。因此，气体物质通过扩散这种方式迁移至下部元素。通过试错法确定所有气体物质在水相中的扩散率约为 $1.0\times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$ 。气体物质在水相中的扩散率低于一般值 $1.0\times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ ，抵消了热力学模型和动力学模型得到的水合物形成速率的差异。

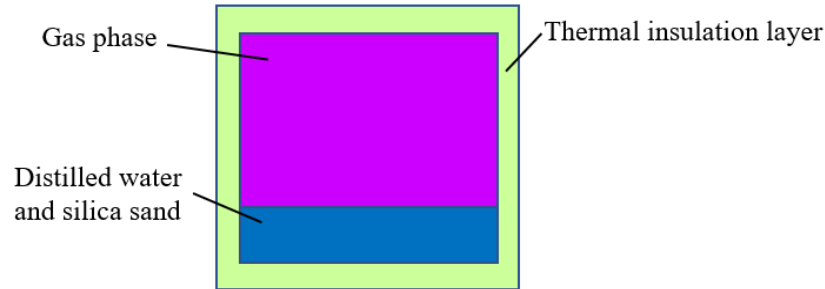


图 4-5 仿真中使用的概念模型示意图

在置换实验之前，使用纯 CH_4 形成水合物。在 $-1.0\text{ }^\circ\text{C}$ 稳定 15 天后，剩余的 CH_4 在室温下（ 1.01 bar 和 $\sim 20.0\text{ }^\circ\text{C}$ ）从反应器中排出，这在置换开始时造成了 CH_4 的残留部分。

$$S_{\text{Hyd}} = \frac{V_{\text{Hyd}}}{V_{\text{por}}} = \frac{\frac{(n_{\text{total}} - n_{\text{initial}}) \cdot M_{\text{CH}_4\text{-Hyd}}}{\rho_{\text{CH}_4\text{-Hyd}}}}{V_{\text{por}}} \quad (4-3)$$

按照式 4-3 的计算方法开展水合物饱和度计算：

$$M_{\text{CH}_4\text{-Hyd}} = \text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 16 + 108 = 124\text{ g/mol}$$

$$\rho_{\text{CH}_4\text{-Hyd}} = 920.0\text{ kg/m}^3$$

根据质量守恒，置换开始实验中水合物的饱和度估计约为 0.59，水相 S_{aq} 的饱和度约为 0.41。排出剩余的 CH_4 后，进行置换实验。表 4-3 总结了设计案例和初始条件。

表 4-3 案例设计和误差分析

Case No.	Upper element (Gas Phase)				Lower element (Aqu+Hy, $S_{aq}=0.41$)			NDP [‡]	AARD (%)
	P(MPa)	T(°C)	CO ₂ (VFr [†])	N ₂ (MFr [†])	P(MPa)	T(°C)	BHMF [*]		
1	14.00	1.00	0.52	0.46	14.00	1.00	CH ₄ :1.00 CO ₂ :0.00 N ₂ :0.00	6	2.61
2		4.00				4.00		7	3.22
3		8.00				8.00		8	4.71
4		10.00				10.0		8	4.84
5	3.40	1.00	0.937	0.00	2.50	1.00		7	3.73
6	6.50		0.50	0.44				6	2.93
7	15.80		0.18	0.76				10	2.28

[†]表示体积分数

^{*}纯气体形成的碱性水合物的摩尔分数

[‡]数据点的数量

所有模拟持续了 11.5 天，比实验期长。图 4-6 和图 4-7 显示了在不同情况下使用 CO₂ 和 N₂ 混合物测量和模拟的 CH₄ 回收率。

图 4-6 表明，在相同的气体成分（53%CO₂+47%N₂）下，CH₄ 的回收率随温度升高而增加。当温度达到 10.0 °C 时，替换 11.5 天后回收率增加到 0.42 左右。对于温度较低的情况，CH₄ 回收率缓慢增加。根据实验数据，温度为 8.0 °C 的情况下，替换 11.5 天后回收率上升至 0.15 左右。实验结束时温度为 4.0 °C 和 1.0 °C 的案例置换比例分别达到 0.8 和 0.6。

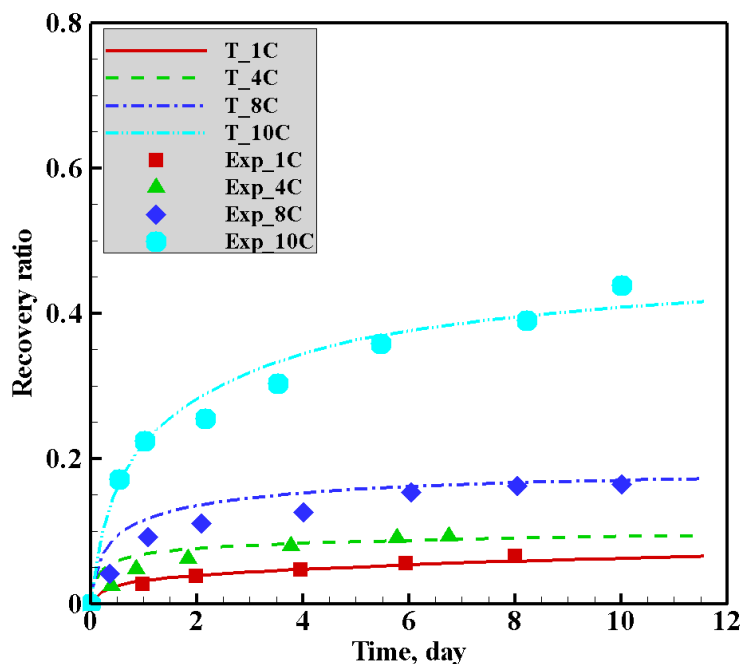


图 4-6 53%CO₂+47%N₂ 混合气体在 14.0 MPa 时 CH₄ 的回收率

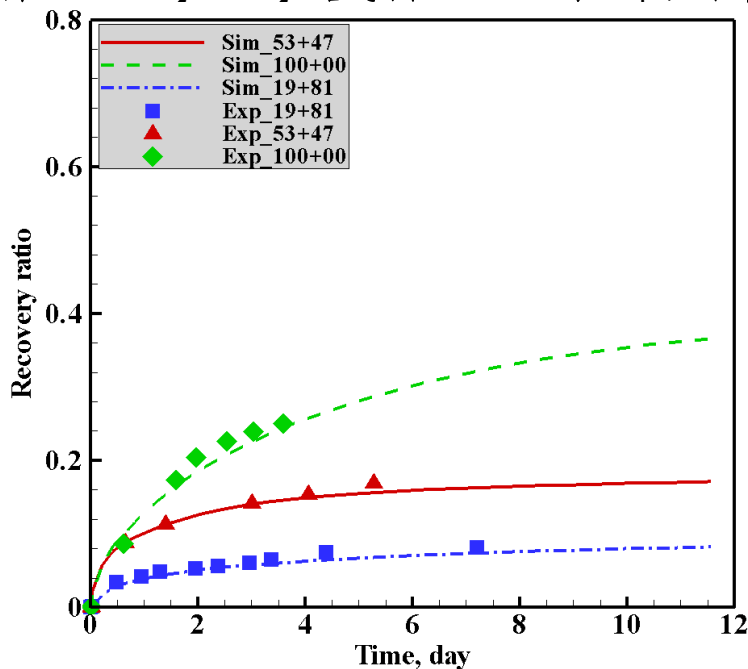


图 4-7 1.00 °C 下不同 CO₂ 和 N₂ 混合气对 CH₄ 的回收率

图 4-7 给出了在相同温度 1.0 °C 情况下不同气体组分的 CH₄ 回收率。从图 4-7 中我们可以发现，在 1.0 °C，使用分压为 3.4 MPa 的纯 CO₂ 气体的 CH₄ 回收率在三种情况中最高。用纯 CO₂ 替代后，约 3.5 天后回收率达到约 0.25。

根据测量数据计算所有案例的 AARD (表 4-3)。可以得出结论，不同的温度和气体组分的案例的模拟比率与测量比率很好地匹配，最大 AARD 为 4.84%。

4.2 利用 CO₂ 置换天然气水合物开采实际场地应用

2012 年, 在阿拉斯加北坡的 Prodhoe Bay Unit L-pad 附近进行了水合物中 CO₂-CH₄ 交换的现场试验。Ignik Sikumi #1 测试井于 2011 年初从临时冰垫上钻探注入/生产测试于 2012 年初进行, 并于 2012 年 5 月结束。以 306 小时的恒定压力注入摩尔分数为 77% 和 23% 的 N₂ 和 CO₂ 的受控混合物 (Schoderbek 等, 2013)。为期约 30 天的生产作业于 2012 年 1 月开始, 并于 2012 年 5 月因油井减压而结束。

在本研究中使用开发的 CO₂-EGHRSim V1.0 进行了用 CO₂ 和 N₂ 替代 CH₄ 的模拟。选择的计算域具有 0.6096 m 的均匀垂直间距, 延伸到 15.24 米的间隔 (680.92 m 到 696.16 m)。现场试验的目标注入层位是 Sagavanirktok Upper C 砂层, 注入井在 9.144 m 的间隔 (从 683.67 m 到 692.81 m) 上穿孔。计算域从井套管 (0.1143 m) 径向延伸到外径向距离 609.6 m。

4.2.1 场地模型及条件设置

建立了一个二维 25 层径向概念模型 (图 4-8) 来表示预期会发生甲烷与 CO₂ 和 N₂ 交换的区域。模型厚度为 15.24 m, 均匀分为 25 层。在水平方向上, 径向距离 609.6 m 被对数划分为 50 个区块。因此, 总共获得了 1250 个区块。

具有固定比例 CO₂ 和 N₂ 的气体混合物从计算域的中心注入。射孔处注入压力基本保持在 9.86 MPa, 注入温度保持在地层温度 5.39 °C 左右。采用垂直压力梯度为 9.82 kPa·m⁻¹ (Anderson 等., 2014) 在 695.00 m 深度处以 9.86 MPa 的恒定压力获得沿注入井射孔的压力分布。对于沿注入井而不是射孔的其他边界设置为零通量 (Neumann 类型)。在模拟过程中, 射孔的压力和温度保持不变。将模型的外径向边界、上边界和下边界设置为与各气体组分初始形成条件的温度和压力平衡, 即狄利克雷边界条件。边界条件设置如图 4-8 所示。

在计算域中, 水合物和自由水最初是共存的。根据主要变量设置 (表 4-8), 需要 P 、 T 、水合物饱和度。对于每个 0.6096-m 厚的层, 这三个主要变量垂直变化。主要变量的初始值取自测井数据。

计算域中每个 0.6096-m 层段的岩石物理特性在垂直方向上发生变化, 但从井套管的径向方向假定为常数。参考了 Anderson 等人 (2014) 工作, 设置了岩石物

理性质（孔隙度、渗透率等），见表 1。在本研究中，注入井的孔隙度和渗透率设定为 1.0 和 1.0 达西（Morids 等，2009）。在模拟开始时，我们假设水合物储层中仅存在 CH₄ 水合物，根据 Anderson 等人（2014）报道的初始水合物分布数据，将水合物饱和度的初始分布绘制在图 4-9 中。

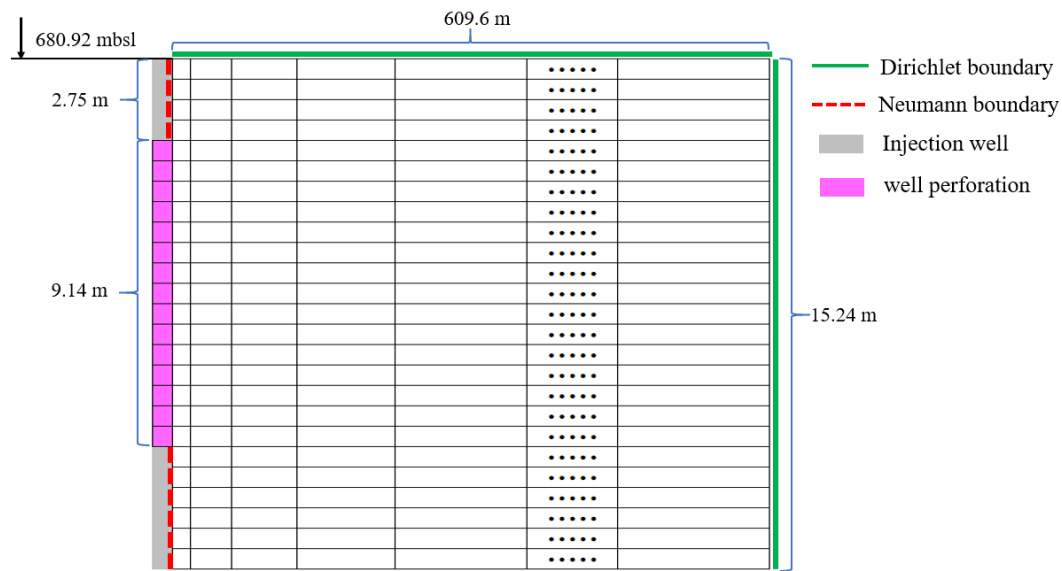


图 4-8 仿真中使用的概念模型和边界条件设置

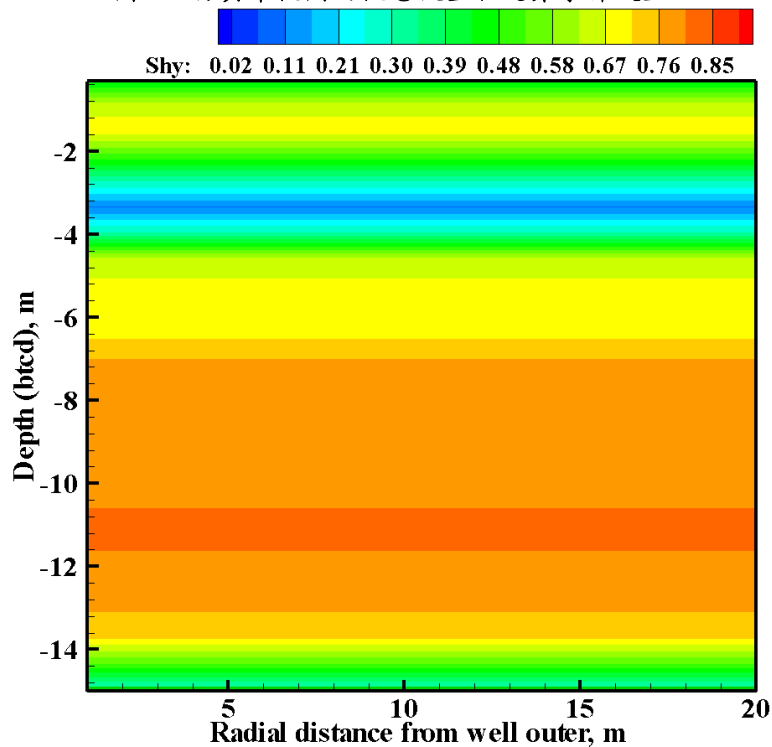


图 4-9 初始水合物相饱和度

mbsl: 指海平面以下的米;
btcd: 低于计算域的顶部。

4.2.2 注入阶段模拟分析

在注入由 23% CO₂ 和 77% N₂ 组成的混合物 306 小时后，注入期间计算域中累积 CO₂ 和 N₂ 的模拟量和实测量绘制在图 4-10 中。在现场试验中，在注入结束时，注入气体混合物的总量为 215.9 Mscf，CO₂ 为 52.0 Mscf（绿色三角形）和 N₂ 为 172.0 Mscf（蓝色矩形）。Mscf 的单位是千标准立方英尺，定义为 70 °F (21.1 °C) 和 1.01325 bar（参考美国工业气体标准）下的千立方英尺气体。在标准温度和压力下，CH₄、CO₂ 和 N₂ 的密度分别为 0.6656、1.8323 和 1.1605 kg·m⁻³（来自 NIST）。注入的 CO₂ 和 N₂ 以 kg 为单位转换为 2521.61 和 5497.76。注入计算域的模拟量 CO₂ 和 N₂ 在注入结束时估计分别为 2495.31 kg 和 5358.12 kg。

通过对比图 4-10 中模拟注入的 CO₂ 和 N₂ 与现场测量值可以发现，在整个注入过程中，CO₂-EGHRSim V1.0 计算得到的 CO₂ 和 N₂ 量与现场试验测量值相匹配好。

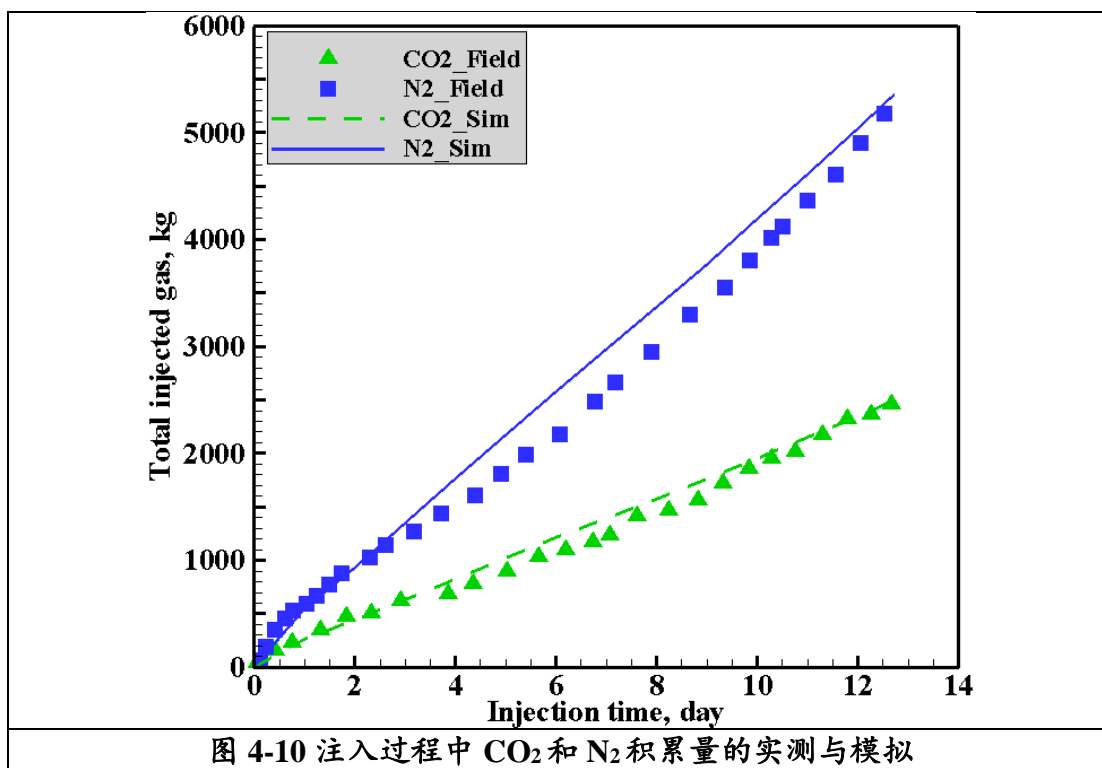
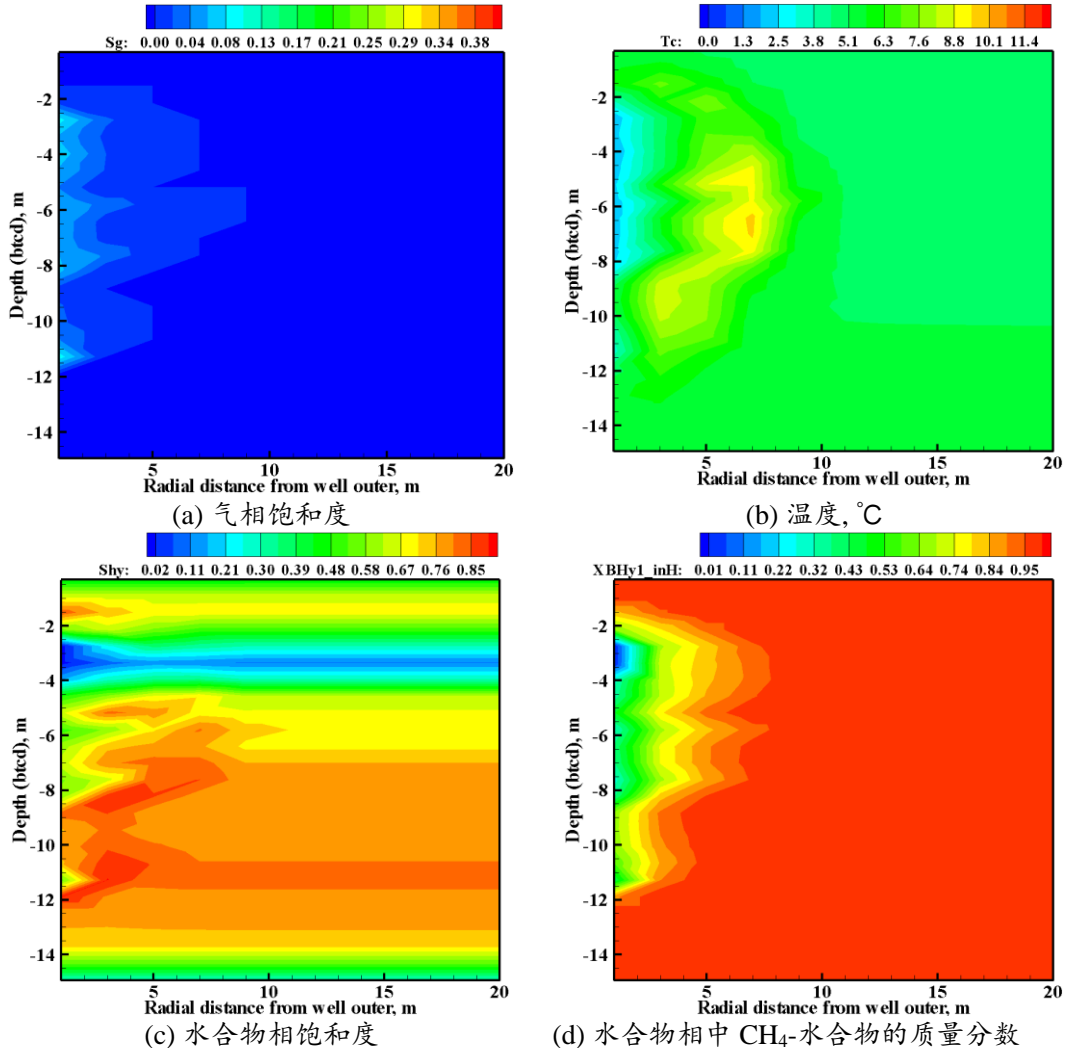


图 4-10 注入过程中 CO₂ 和 N₂ 积累量的实测与模拟

注入后气体的迁移如图 4-11 (a) 所示。运移 306 h 后，气相前沿距注入井外约 8.8 m。在合适的条件下，会形成纯气或混合气体水合物。由于水合物的形成是放热反应，水合物形成区域的温度升高 (图 4-11 (b))。在相同的温度和压力下，CO₂ 比 CH₄ 更容易形成水合物。同时，CO₂ 水合物形成过程中释放的热量约为 62.9 kJ·

mol^{-1} (Anderson, 2003), 高于 CH_4 水合物分解过程中的吸收值 $53.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Anderson, 2003)。因此, CH_4 与 CO_2 的交换过程是自发的。图 4-11 (c) 给出了注入结束时计算域内水合物饱和度的分布。与初始状态相比, 注水井附近水合物饱和度分布发生明显变化。由于 CO_2 水合物和 N_2 水合物的形成, 在注入井附近水合物相饱和度增加。在初始饱和度约为 0.62 的注入井附近, 饱和度达到 0.83。水合物相中单个气体形成的基础水合物的质量分数如图 4-11 (d-f) 所示。我们可以发现, 由于 CO_2 水合物或 N_2 水合物的替代, CH_4 水合物的质量分数在注入井附近从 1.0 下降到 0.02 (图 4-11 (d))。注水井附近 CO_2 水合物质量分数从 0.0 增加到 0.25 (图 4-11 (e)), 注水井附近 N_2 水合物质量分数从 0.0 增加到 0.35 (图 4-11 (f)), 因为在注入的混合物中 N_2 的体积分数较高。



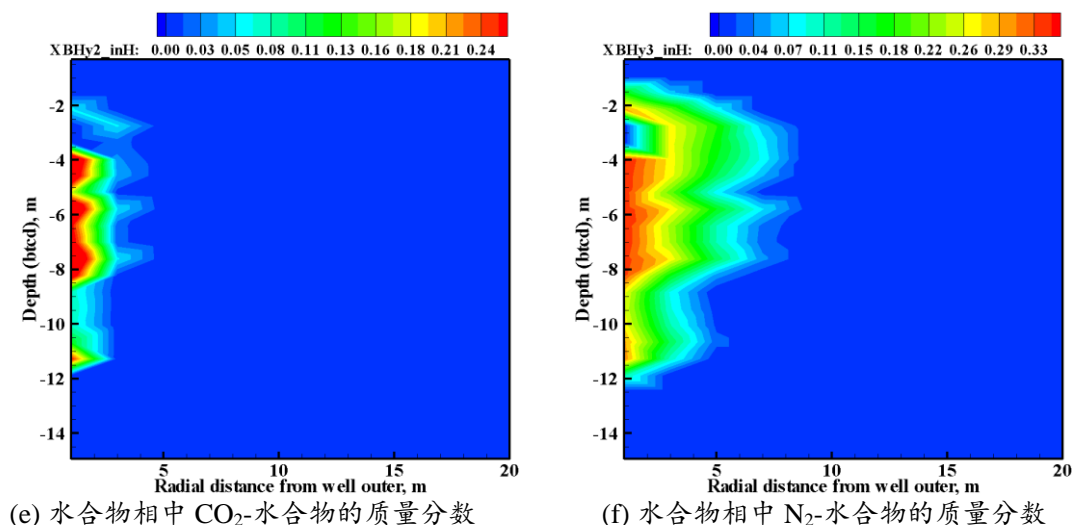


图 4-11 注入结束时的模拟结果

4.2.3 开采阶段模拟分析

注入 306 小时后，该井关闭，作业转入生产阶段。关井期约 4.5 天，然后在生产阶段进行降压。生产阶段分为两个主要阶段：无辅助流动和使用反向喷射泵送的提升辅助流动。喷射泵阶段进一步分为初始低流量期（~7 天）、高流量期（~2.5 天）和延长的增加流量期（~19 天）。一期目标井底压力为 4.48 MPa 或以上，高于储层温度下纯 CH_4 水合物的形成压力。在第二阶段，目标井底压力有条件地为最低作业极限，使井眼温度保持在 0.0°C 以上。在生产期结束时，总产生的 CH_4 、 CO_2 和 N_2 测得分别约为 516.0 Mscf、16.0 Mscf 和 120.0 Mscf。

根据操作流程，应用开发的 CO_2 -EGHRSim V1.0 进行生产流程。生产分为五个子流程，i) 为期五天的无跳跃辅助回流；ii) 7 天生产，压力比原位压力低 2.0 MPa；iii) 三天生产，压力比原位值低 4.0 MPa；iv) 五天的关井期；v) 然后在 0.3 倍原位压力的压力下进行 18 天的长期生产。在模拟过程中，将先前操作的模拟结果作为后续过程的初始条件。每个建模阶段产生的 CH_4 、 CO_2 和 N_2 随模拟时间累积。模拟结果绘制在图 4-12 中。

与注入结束时的质量分数相比，生产期后， CH_4 水合物的质量分数在井外周围有所增加（图 4-12 (a)）。同时， CO_2 水合物（图 4-12 (b)）和 N_2 水合物（图 4-12 (c)）的质量分数下降。由于井周围压力下降，水合物分解，释放的气体被抽出。同时，在较远区域发生的降压导致纯 CH_4 水合物解离释放出游离 CH_4 。释放的游离

CH₄ 在适当的条件下形成 CH₄ 水合物，在移动到生产井过程中。然而，对于 CO₂ 和 N₂，由于注入时两种气体在距井外 8.8 m 范围内形成了 CO₂ 水合物和 N₂ 水合物（图 4-11（e、f）），水合物的形成将 CO₂ 和 N₂ 捕获，抑制了水合物的形成。注入气体的迁移。生产过程，CO₂-水合物和 N₂-水合物解离，释放的 CO₂ 和 N₂ 被抽出，导致水合物相中 CO₂-水合物和 N₂-水合物的质量分数较小（图 4-12（b、c））。

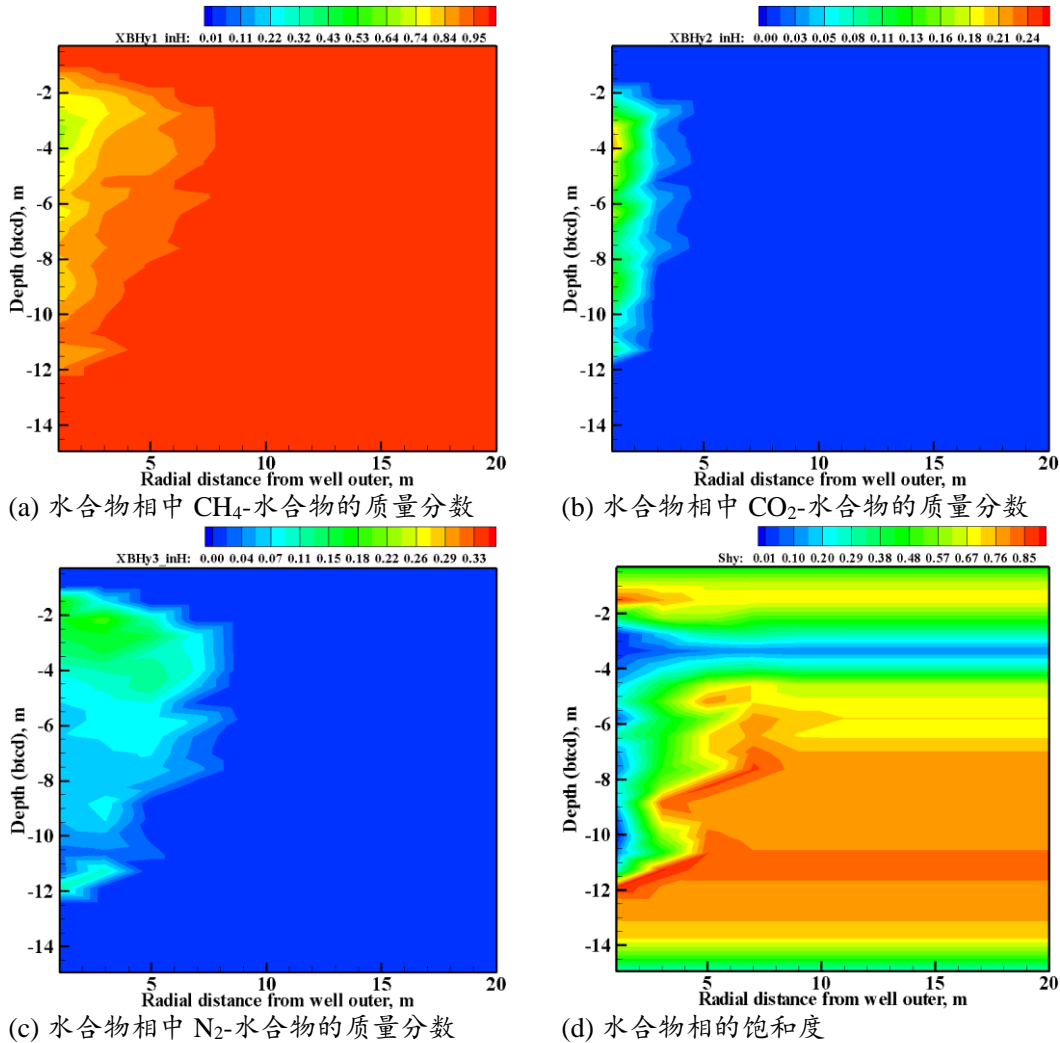


图 4-12 生产结束时的模拟结果

CH₄、CO₂ 和 N₂ 的模拟和现场实测累积量如图 4-13 所示。从图 4-13 中我们可以发现，计算出的 CH₄、CO₂ 和 N₂ 产生量与现场实测数据基本吻合。生产期末模拟井抽取 CH₄ 气 10174.20 kg，CO₂ 1149.87 kg，N₂ 3816.28 kg。与现场数据（CH₄ 气 9726.14 kg，CO₂ 气 830.16 kg，N₂ 气 3943.41 kg）相比，模拟井产生的 CH₄ 和 CO₂ 略高于现场值。

气体预测产量高估的原因是，在 CO₂-EGHRSim V1.0 中，在生产开始时，使用热力学平衡 Chen-Guo 模型（1998）描述了多气体水合物的形成和溶解，模拟中使用的恒定生产压力略高于现场测试中使用的值，以拟合现场数据。后期，模拟中使用的压力与现场操作压力相匹配，导致产气量预测过高。

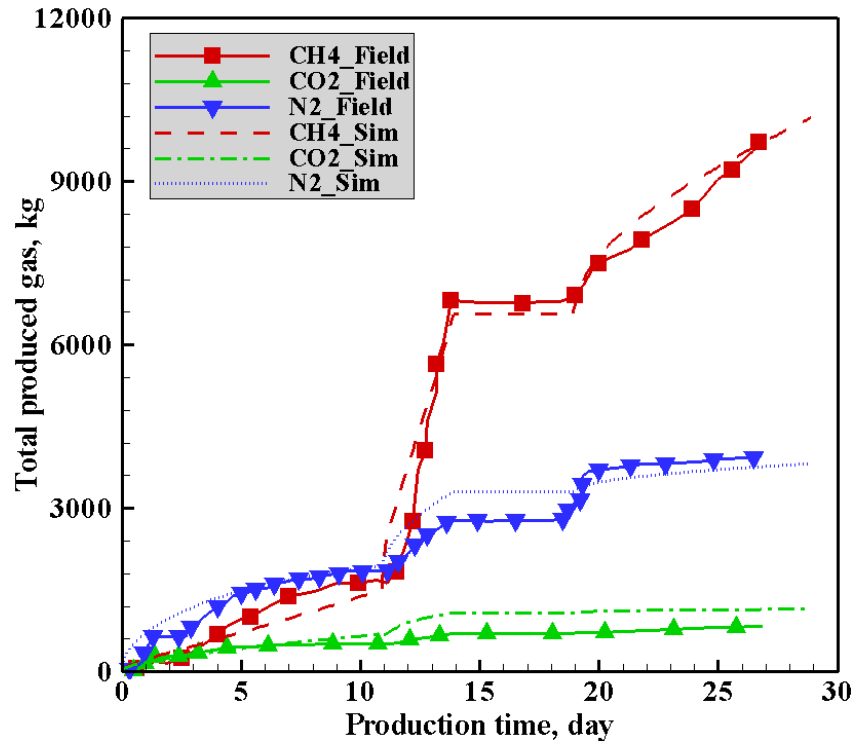


图 4-13 生产期 CH₄、CO₂ 和 N₂ 累积质量对比