

发电厂烟气开采天然气水合物过程能效模拟

樊栓狮 王曦 郎雪梅 王燕鸿

华南理工大学化学与化工学院·传热强化与过程节能教育部重点实验室

摘要 利用发电厂烟道气(以下简称烟气,主要成分为 CO_2 与 N_2)开采天然气水合物(以下简称水合物)是一种安全、环保的方法,但目前对于该开采方法的能耗及能效情况仍缺乏深入的研究。为此,建立了一种烟气开采水合物的流程:烟气通过增压注入到水合物储层,储层中的水合物一部分发生热分解,另一部分与烟气置换得到 $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-N}_2$ 混合气,再经膜组件分离除去 N_2 得到提浓后的 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合气,最后将 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合气输送至原发电厂发电。进而采用 Aspen Plus 软件对这一过程进行了模拟,分析了不同注入压力下烟气置换过程的采注比、置换采出 CH_4 的比例以及整个过程的能耗与能效。结果表明:①烟气开采水合物过程的主要能耗在增压注入阶段,注入压力的增加会导致增压阶段与膜分离阶段的能耗相应增加,但在一定程度上也可提高压力能回收率;②注入压力在 5~16 MPa 条件下,烟气置换过程的采注比为 0.03~0.26,置换采出 CH_4 的比例为 19.9%~56.2%,烟气开采水合物全过程的单位能耗为 2.15~1.05 (kW·h)/ kg_{CH_4} ,能源投入回报率(EROI)介于 7.2~14.7。结论认为:在 5~10 MPa 范围内增加注入压力可有效地提高烟气开采水合物过程的能效。

关键词 发电厂烟道气 天然气水合物 开采 能效 模拟 能源投入回报率 置换 二氧化碳

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2017.05.016

Energy efficiency simulation of the process of gas hydrate exploitation from flue gas in an electric power plant

Fan Shuanshi, Wang Xi, Lang Xuemei & Wang Yanhong

(MOE Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation//School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 37, ISSUE 5, pp.119-125, 5/25/2017. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: It is a safe and environmentally-friendly method to exploit natural gas hydrates ("hydrate") by using flue gas (mainly including CO_2 and N_2) from electric power plants. So far, however, its energy consumption and energy efficiency has not been investigated thoroughly. In this paper, the process to exploit hydrates from flue gas was established. Firstly, flue gas is injected into hydrate reservoirs after it is pressurized. The hydrates in reservoirs partially experience thermal decomposition while the rest is replaced with flue gas, so $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-N}_2$ mixture is formed. Secondly, the concentrated $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ mixture is got after N_2 is separated and removed by using membrane component. And thirdly, the $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ mixture is delivered to the original electric power plant. This process was simulated by using the software Aspen Plus to analyze the production/injection ratio in the process of flue gas replacement under different injection pressures, the methane replacement ratio, and the energy consumption and energy efficiency in the whole process. It is indicated that the energy in the process of hydrate exploitation by using flue gas is mainly consumed at the pressurized injection stage, and the injection pressure increase correspondingly results in the increase of energy consumption at pressurization and membrane separation stages, and to some extent improves the recovery ratio of pressure energy. Besides, when the injection pressure is 5~16 MPa, the production/injection ratio in the process of flue gas replacement is 0.03~0.26, the methane replacement ratio is 19.9~56.2%, the unit energy consumption in the whole process is 2.15~1.05 (kW·h)/ kg_{CH_4} , and the energy return on investment (EROI) is 7.2~14.7. It is concluded that the energy efficiency of hydrate exploitation by using flue gas can be effectively improved by increasing the injection pressure in the range of 5~10 MPa.

Keywords: Flue gas; Electric power plant; Natural gas hydrate; Exploitation; Energy efficiency; Simulation; Energy return on investment (EROI); Replacement; Carbon dioxide

基金项目: 国家自然科学基金项目“快速可逆天然气水合物储存水凝胶体系构建及其过程强化研究”(编号:51576069)、国家重点研发计划项目“海洋天然气水合物试采技术和工艺”(编号:2016YFC0304006)。

作者简介: 樊栓狮, 1965年生, 教授, 博士生导师, 本刊第八届编委会委员; 主要从事天然气水合物及其应用技术方面的研究工作。地址:(510640) 广东省广州市天河区五山路 381 号华南理工大学。ORCID: 0000-0002-2227-7620。E-mail: sffan@scut.edu.cn

天然气水合物(以下简称水合物)是极具开发前景的能源资源^[1-6]。采用CO₂置换开采水合物目前被认为是非常有发展前景的水合物开采技术,既能开采清洁能源又能以固态水合物形式封存温室气体^[7-10],但直接采用纯CO₂置换开采会存在置换速率和累积产气量比较低的问题。而采用直接注发电厂烟气(以下简称烟气)置换开采不仅能节省CO₂原料获取环节的成本,而且还可以显著提高置换速率和累积产气量^[11-12]。

注烟气置换开采的效率虽高,但是由于烟气中CO₂仅有不到20%,如果采用烟气直接置换,需要大量的烟气注入地层,会增加压缩机的耗能进而降低开采过程的能效。为此需要对这一过程的能耗及能效进行定量计算。笔者建立了一种烟气开采水合物的过程,并采用Aspen Plus软件对这一过程进行了模拟,分析了不同注入压力下烟气置换过程的采注比、置换采出甲烷的比例以及烟气开采水合物整个过程的能耗与能效。

1 烟气开采天然气水合物过程

1.1 开采过程的建立

水合物作为一种能源资源,其开发利用需综合考虑开采手段、运输途径、利用方式,从而做到水合物能源的高效利用。笔者利用烟气建立了如图1所示的烟气开采水合物能源开发利用过程,即烟气(主要成分为CO₂与N₂)经过增压注入到水合物储层,得到含CH₄的产出气(N₂、CO₂及CH₄),产出气经过膜分离除去N₂,得到富CH₄的混合气(CO₂与CH₄),然后将富CH₄混合气输送至原发电厂发电。

图2是实现水合物能源开发利用过程的一种开采方式。电厂烟气(CO₂与N₂)首先通过增压注入到水合物储层,由于刚注入到水合物储层的气体温度较高,水合物储层首先发生热分解过程,当温度较低时再发生置换过程;从水合物储层开采出的是含甲烷浓度较低、压力较高的混合气,该混合气经透

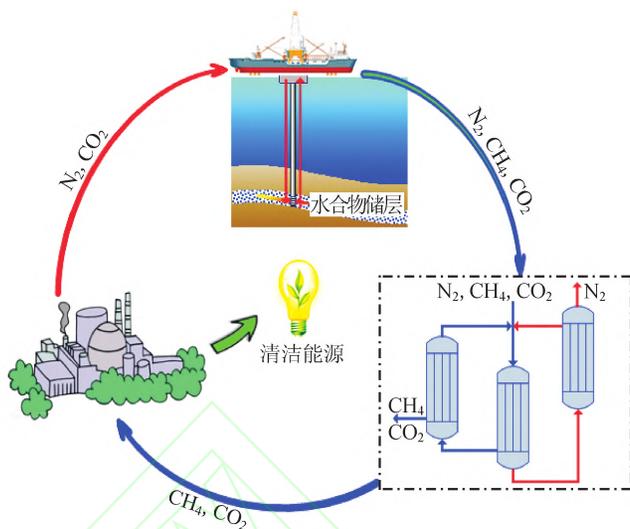


图1 烟气开采天然气水合物能源开发利用过程图

平膨胀回收部分压力能,然后进入膜分离装置分离,最后得到富甲烷的产品气输送至电厂发电。

1.2 流程模拟

Aspen Plus是一款大型通用的流程模拟软件,因其良好的通用性、计算结果的可靠性备受化工从业人员的推崇。采用Aspen Plus 11.1根据图2建立了如图3所示的模拟流程,该流程包含3个阶段:增压注入阶段、开采阶段以及膜分离阶段。

增压注入阶段:烟气(CO₂与N₂)经过三级增压由0.1 MPa增压至所需的注入压力,由COMPER1模块模拟压缩机三级增压过程。各级压缩机的等效率均取0.85,机械效率均取0.95。

开采阶段:开采阶段包括水合物分解与置换2个过程。由于刚增压完成的物流温度较高,进入水合物储层时水合物首先发生的是部分分解过程,由FLASH1模块描述。温度降低后发生置换过程,由HYDRATE模块描述。

膜分离阶段:膜分离阶段包括压力能回收过程与三级膜分离过程。压力能回收过程是将储层开采出的高压气体通过透平膨胀使压力降低至膜分离所需的进气压力,通过该过程将压力能转化为电能与冷

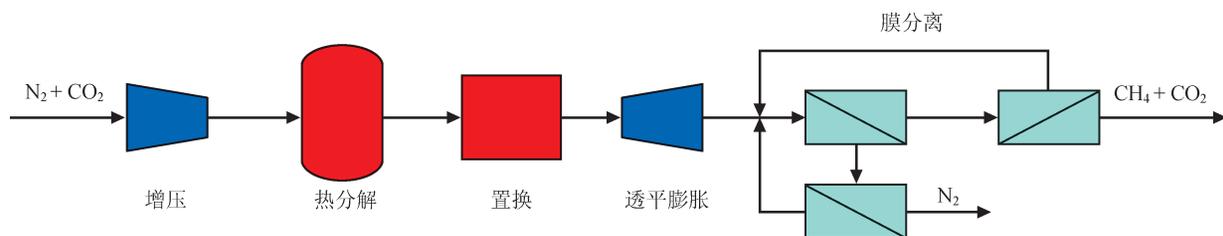


图2 烟气开采天然气水合物流程图

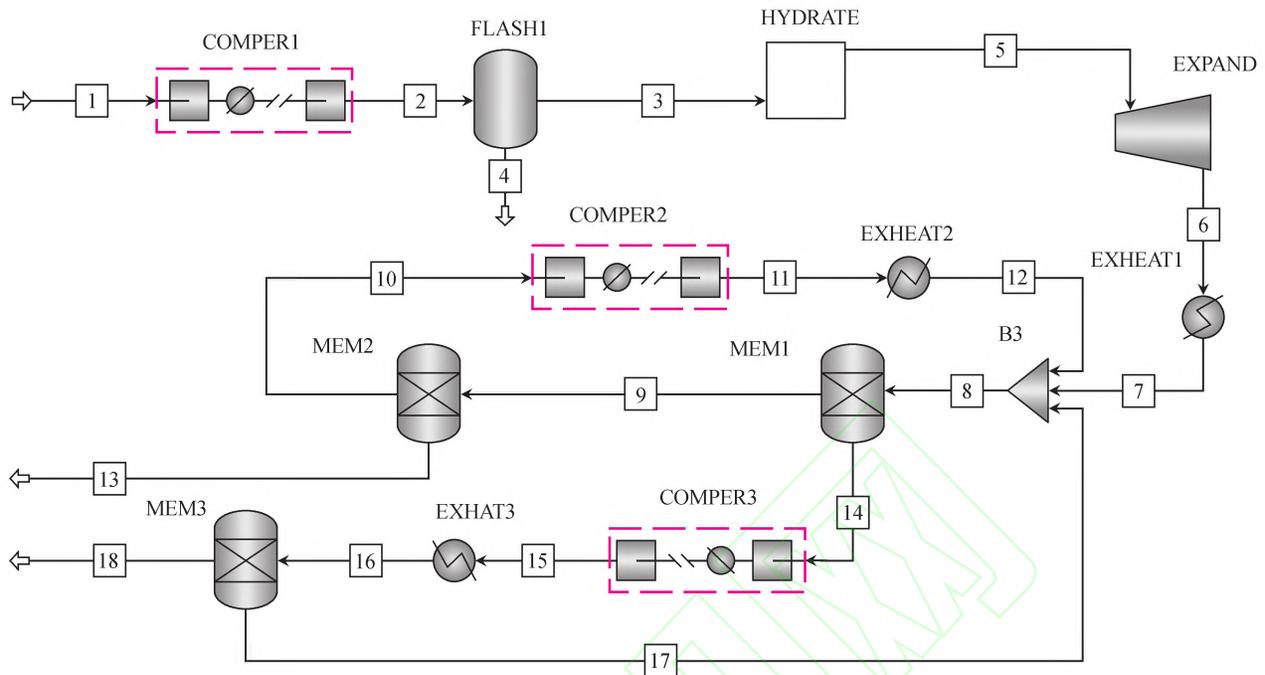


图 3 烟气开采天然气水合物 Aspen 模拟流程图

能。透平机等熵效率和机械效率取值与压缩机一致。膜分离阶段的分离膜采用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)三嵌段共聚物膜^[13]。膜分离阶段膜前进气压力为 2.0 MPa, 渗透侧压力为 0.15 MPa, 渗余侧压力为 2.0 MPa。

1.3 产出气中甲烷的含量

产出气中甲烷的含量由两个部分组成: 热分解开采出的甲烷和置换开采出的甲烷。热分解开产出的甲烷是由水合物部分分解产生, 这部分甲烷可根据甲烷水合物分解焓 (ΔH_{diss}) 以及注入气的热量 (Q) 计算得到, 如式 (1) 所示。

$$n = \frac{Q}{\Delta H_{diss}} \quad (1)$$

式中 Q 表示热流体由注入温度降至水合物储层温度时所放出的热量, kJ; ΔH_{diss} 表示甲烷水合物分解焓, kJ/mol。

置换开采出的甲烷可根据注入前后 CO_2 与 N_2 摩尔量变化来确定, 注入前后 CO_2 与 N_2 摩尔量变化由注入前后气体组成以及 CO_2 与 N_2 进入水合物相的摩尔比来确定。为此构建理想置换的情况, 假设混合气贯穿甲烷水合物储层时混合气与水合物储层处于热力学稳定状态, 同时混合气能充分完全渗透水合物储层。即理想置换情况可描述为, 一定条件的 $CO_2 + N_2 (T_0, p_0, y_i)$ 混合气充分渗透水合物储层 (T_1, p_1), 且当混合气穿过水合物储层时混合气与储层处

于热力学稳定状态, 由此得到理想的产出气, 产出气组成为 z_i , 如图 4 所示。

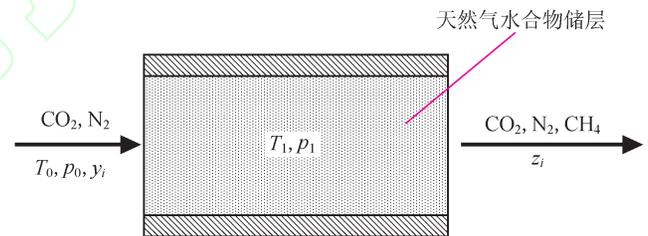


图 4 烟气置换开采过程问题描述图

1.3.1 产出气组成 z_i 的求取

采用 VDW-P^[14] 水合物模型求取产出气的理论组成 z_i , 为了方便求解令 $T_0 = T_1$ 。由于 CO_2 、 N_2 、 CH_4 在水中溶解度都非常小, 故可认为在水合物相平衡条件下水的活度为 1, 则可从式 (2) 推出式 (3), 由式 (3) 可以看出, 水合物层中液态水的化学势是温度、压力的函数; 从式 (4)、(5) 可推出式 (6), 由式 (6) 可以得到水合物相中水的化学势是温度、压力以及气体组成的函数。当混合气与水合物储层处于热力学稳定状态时, 产出气的组成可以通过联立方程 (3)、(6)、(7) 求得。

$$\frac{\Delta\mu_{w,L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_{w,L}^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_{w,L}}{RT^2} dT + \int_0^p \frac{\Delta V_{w,L}}{RT} dp - \ln a_{w,L} \quad (2)$$

$$\Delta\mu_{w,L} = \Delta\mu_{w,L}(T_1, p_0) \quad (3)$$

$$\Delta\mu_{w,H} = \mu_{w,MT} - \mu_{w,H} = -RT \sum_j \lambda_j \ln \left(1 - \sum_i \theta_{ij} \right) \quad (4)$$

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij} f_i}{1 + \sum_i C_{ij} f_i} \quad (5)$$

$$\Delta\mu_{w,H} = \Delta\mu_{w,H}(z_i, T_1, p_0) \quad (6)$$

$$\sum z_i = 1 \quad (7)$$

式中 $\Delta\mu_{w,L}$ 、 $\Delta\mu_{w,L}^0$ 及 $\Delta\mu_{w,H}$ 分别表示水合物空晶格与液态水之间的化学势之差、标准状态下 (温度为 $T_0 = 273.15$ K, 压力为 $p_0 = 101.325$ kPa) 水合物空晶格与液态水之间的化学势之差以及水合物空晶格与水合物相中水之间的化学势之差, J/mol; $\Delta h_{w,L}$ 表示水合物空晶格与液态水之间的热焓之差, J/mol; $\Delta V_{w,L}$ 表示水合物空晶格与液态水之间的摩尔体积之差, cm^3/mol ; $a_{w,L}$ 表示液态水的活度; R 表示气体常数, 8.314 J/(mol·K); $\mu_{w,MT}$ 与 $\mu_{w,H}$ 分别表示水合物空晶格与水合物相中水的化学势, J/mol; λ_j 表示 j 型笼中水合物笼数量与水分子数量之比; θ_{ij} 表示客体分子 i 在 j 型笼的占有率; C_{ij} 表示客体分子 i 在 j 型笼的 Langmuir 吸附常数; f_i 表示客体分子 i 在气相中的逸度, atm。

1.3.2 产出气组成分析

1) 当注入纯组分气体或含 CH_4 的二元气体时, 方程 (3)、(6)、(7) 有唯一解, 即纯组分气体或含 CH_4 的二元气体贯穿甲烷水合物储层时, 产出的混合气的组成唯一。例如: 当 4°C 、 3.3 MPa 的 CO_2 注入 4°C 、 3 MPa 甲烷水合物储层, 产出气的温度为 4°C 、压力为 3.3 MPa 时, 由此得到产出气的组成为 $0.85 \text{CH}_4 + 0.15 \text{N}_2$ 。

2) 当注入二元气体 (二元气中不含 CH_4) 时, 方程 (3)、(6)、(7) 有多解。例如: 采用 CO_2 与 N_2 的混合气注入时, 产出气中甲烷的浓度为: $z_{\text{CH}_4} = f(z_{\text{CO}_2})$ 。

2 烟气开采水合物过程结果与分析

2.1 置换开采过程甲烷的产出量

通过对理想置换过程产出气的组成分析结果可知, 若采用烟气置换开采天然气水合物时, 产出气中甲烷浓度为: $z_{\text{CH}_4} = f(z_{\text{CO}_2})$ 。根据本文参考文献 [9] 研究表明, 烟气开采甲烷水合物置换完成时, 水合物相中 CO_2 与 N_2 的摩尔比约为 $3:1$ 。在此假设不同压力下 CO_2 与 N_2 混合气形成气体水合物时, 水合

物相中 CO_2 与 N_2 的摩尔比均为 $3:1$; 同时假设置换过程置换产出的甲烷不改变 CO_2 与 N_2 混合气的相平衡。定义采注比 (Production and Injection Ratio, 缩写为 PIR) 来描述置换过程甲烷采出量与气体注入量的定量关系如式 (8) 所示, 即每注入 1 mol 的混合气置换得到甲烷的量。

$$\text{PIR} = \frac{\text{产出甲烷量}}{\text{气体注入量}} \quad (8)$$

根据上述假设以及式 (3)、(6)、(7) 可计算得到, 当采用 1°C 、 12 MPa $20 \text{ mol}\% \text{CO}_2 + 80 \text{ mol}\% \text{N}_2$ 的混合气注入到 1°C 水合物储层置换开采甲烷水合物时, 可求得置换平衡时产出气的组成为 $22.9 \text{ mol}\% \text{CH}_4 + 2.8 \text{ mol}\% \text{CO}_2 + 74.3 \text{ mol}\% \text{N}_2$ 。由此可推算在该条件下, 置换过程采注比为 0.229 , 即注入 1 mol CO_2 与 N_2 的混合气可置换得到 0.229 mol CH_4 。图 5 为水合物储层温度为 1°C 时置换过程采注比与注入压力的关系。从图 5 可以看出随着注入压力的增加采注比逐渐增大。

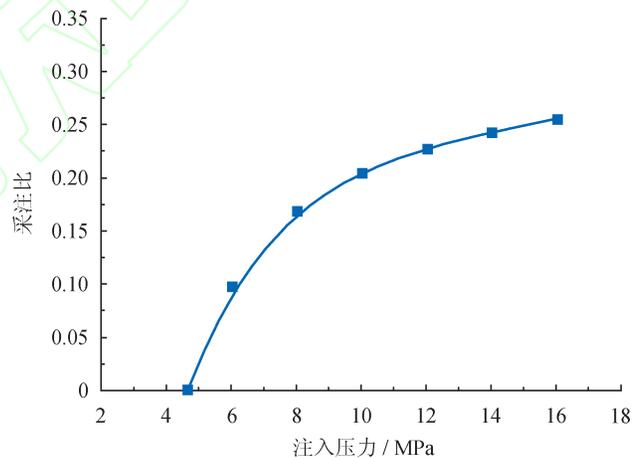


图 5 水合物储层温度为 1°C 时置换过程采注比与注入压力的关系图

2.2 物料分析

以 $5.0 \times 10^4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 烟气为例, 其组成为 $20 \text{ mol}\% \text{CO}_2 + 80 \text{ mol}\% \text{N}_2$, 压力 0.1 MPa, 温度为 45°C , 水合物储层条件为 1°C 、 10 MPa。采用 Aspen Plus 11.1 对图 3 的流程进行模拟计算, 烟气 (物流 1) 经过三级压缩过程增压然后注入到水合物层, 水合物层的产出气 (物流 5) 经膜分离得到所需的产品气 (物流 18), 不同注入压力下产出气与产品气的流程模拟结果见表 1。从表 1 可以看出, 随着注入压力的增加产出气中 CH_4 的含量逐渐增加, CO_2 与 N_2 的含量均逐渐减少。这是由于压力的增加有助于置换过程的进行, 更多的 CO_2 与 N_2 分子参与置换过程, 从而置

表 1 不同注入压力下产出气与产品气的物料组成表

注入压力 /MPa	产出气 / (kmol · h ⁻¹)			产品气 / (kmol · h ⁻¹)		
	CH ₄	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂
5	394.3	387.5	1 766.1	375.4	387.5	31.0
8	739.9	163.2	1 691.3	717.8	163.2	28.9
10	848.0	100.9	1 670.5	824.2	100.9	28.1
12	919.1	63.4	1 658.0	893.9	63.4	27.6
14	972.0	38.6	1 649.8	945.5	38.6	27.1
16	1016.0	18.5	1 643.1	988.3	18.5	26.8

换出更多的 CH₄。

产出气中的甲烷由两部分组成，热分解开采出的甲烷以及置换开采出的甲烷。图 6 为不同注入压力下热分解开采甲烷与置换开采甲烷的比例。从图 6 可看出随着注入压力的增加，置换过程产出甲烷的比例逐渐增加。当注入压力从 5 MPa 增至 16 MPa 时，置换开采出的甲烷比例从 19.9% 增加到 56.2%，热分解甲烷比例从 80.1% 降低到 43.8%。

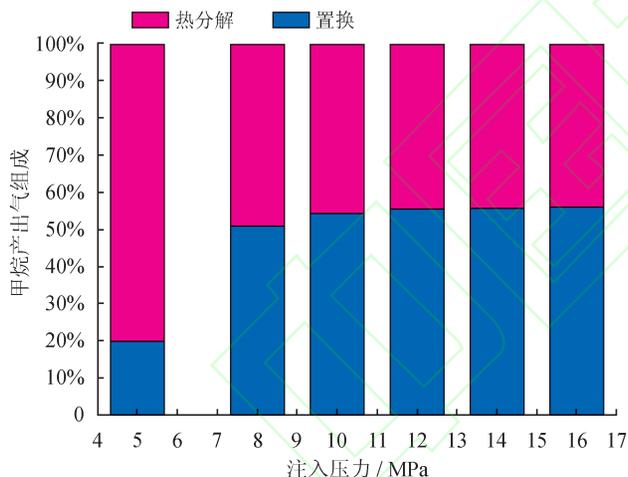


图 6 不同注入压力下热分解开采甲烷与置换开采甲烷的比例图

2.3 能耗分析

烟气开采水合物过程的能耗主要为增压注入阶段与膜分离阶段中压缩机的能耗。图 7 给出了不同注入压力下增压阶段与膜分离阶段压缩机总能耗，可看出增压注入阶段的能耗是整个过程中的主要能耗，同时从图 7 还可看出随着注入压力升高增压阶段与膜分离阶段压缩机总能耗都随之增加。膜分离阶段压缩机总能耗的增加是由于注入压力的提高使得膜分离阶段物料的处理量增大，从而使得膜分离阶段压缩机总能耗增加。当注入压力从 5 MPa 增至 16 MPa 时，增压阶段压缩机总能耗由 9 553.0 kW 增加到 13 167.5

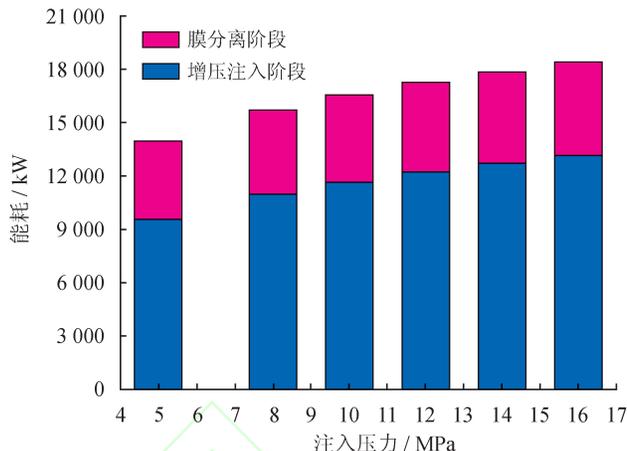


图 7 不同注入压力下增压注入阶段与膜分离阶段压缩机的总能耗图

kW；膜分离阶段压缩机总能耗由 4 373.2 kW 增加到 5 192.3 kW。

烟气经过增压注入到天然气水合物储层，从水合物储层出来的采出气经过透平膨胀使压力降低至膜分离所需的进气压力 2 MPa，透平膨胀过程利用透平机将一部分压力能直接转化为电能。不同注入压力下透平机的发电量与压力能回收率如图 8 所示，此处的压力能回收率为透平发电量与增压注入阶段及膜分离阶段压缩机总能耗的比值。从图 8 可看出，注入压力的增加有助于压力能回收率的提高，但当注入压力大于 12 MPa 时，再进一步增加注入压力，压力能回收率提高有限。

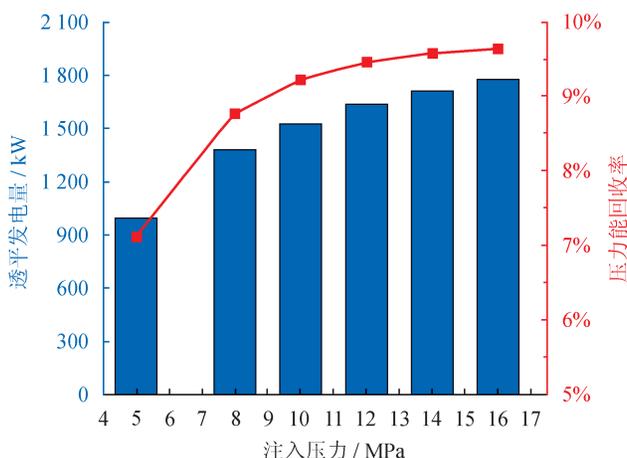


图 8 不同注入压力下透平发电量与压力能回收率图

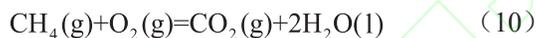
2.4 能效分析

烟气开采天然气水合物过程的能效可通过能源投入回报率 (Energy Return on Investment, 缩写为 EROI) 来评价^[15-17]。能源投入回报率为过程最终的

能源产出与过程能源投入的比值, 即:

$$EROI = \frac{\text{能源产出}}{\text{过程能源投入}} \quad (9)$$

对于烟气开采水合物过程, 能源产出为 CH_4 总燃烧热, 式(10)为甲烷燃烧热的热化学反应方程式。过程能源投入为增压注入阶段及膜分离阶段压缩机的总能耗, 由于本次建立的过程考虑了压力能回收部分, 将一部分压力能转化为电能, 故烟气开采水合物过程的能源投入回报率可由式(11)描述。图9给出了烟气开采水合物过程不同注入压力下的能效及单位能耗。当注入压力从 5 MPa 增至 16 MPa 时, 烟气开采水合物过程能源投入回报率从 7.2 增加到 14.7, 过程的单位能耗由 2.15 $(\text{kW} \cdot \text{h})/\text{kg}_{\text{CH}_4}$ 下降至 1.05 $(\text{kW} \cdot \text{h})/\text{kg}_{\text{CH}_4}$ 。从图9还可以看出注入压力的增加有利于 $EROI$ 值的提高, 但当注入压力大于 10 MPa 时, 再进一步增加注入压力 $EROI$ 值的增加非常缓慢, 在 5 ~ 10 MPa 范围内注入压力每增加 1 MPa, $EROI$ 值可提高约 1.3, 而在 10 ~ 16 MPa 范围内注入压力每增加 1 MPa, $EROI$ 值仅增加 0.2。



$$\Delta_c H_m^\ominus = -890.31 \text{ kJ/mol} \quad (11)$$

$$EROI = \frac{\text{产出甲烷总燃烧热}}{\text{增压注入能耗} + \text{膜分离能耗} - \text{透平发电量}} \quad (12)$$

式中 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示标准状态下甲烷的燃烧热, kJ/mol 。

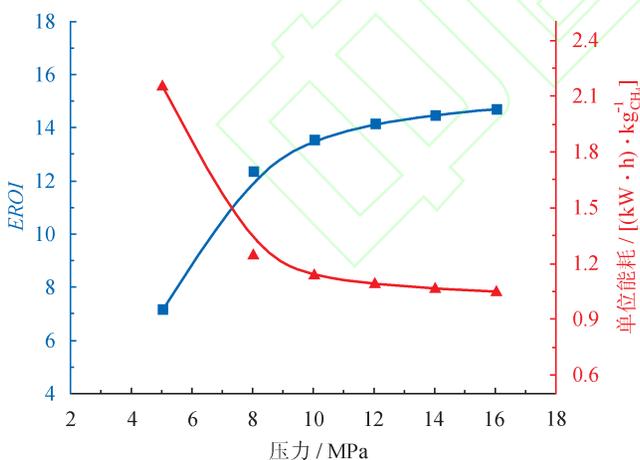


图9 烟气开采水合物过程不同注入压力下的能效及单位能耗图

3 结论

1) 利用采注比可以有效描述置换过程甲烷采出量与气体注入量的定量关系, 同时也简化了置换过程产出气的计算。而对于烟气开采水合物的过程, 在一定压力范围内增加注入压力可增加产出气中 CH_4 的

含量、提高置换产出 CH_4 的比例以及提高 CH_4 的产量。同时需要注意的是烟气开采水合物过程产出 CH_4 的很大一部分是因热分解产生, 在注入压力 5 ~ 16 MPa 范围内, 热分解 CH_4 比例超过 40%。

2) 增压注入阶段的能耗是烟气开采水合物过程的主要能耗, 注入压力的增加会使增压阶段与膜分离阶段的能耗相应增加, 但在一定程度上可提高压力能回收率。

3) 在一定压力范围内增加注入压力有利于烟气开采水合物过程 $EROI$ 值的提高, 而随着注入压力的不断提高, $EROI$ 值在低压段 (5 ~ 10 MPa) 的增长速率显著高于高压段 (10 ~ 16 MPa), 前者约是后者的 6 倍。

参 考 文 献

- [1] Sloan ED. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. Nature, 2003, 426(6964): 353-363.
- [2] Burwicz EB, Rüpke LH & Wallmann K. Estimation of the global amount of submarine gas hydrates formed via microbial methane formation based on numerical reaction-transport modeling and a novel parameterization of holocene sedimentation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(16): 4562-4576.
- [3] Koh DY, Kang H, Lee JW, Park Y, Kim SJ, Lee J, et al. Energy-efficient natural gas hydrate production using gas exchange[J]. Applied Energy, 2016, 162: 114-130.
- [4] 吴能友, 张海啟, 杨胜雄, 梁金强, 王宏斌. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探[J]. 天然气工业, 2007, 27(9): 1-6.
Wu Nengyou, Zhang Haiqi, Yang Shengxiong, Liang Jinqiang & Wang Hongbin. Preliminary discussion on natural gas hydrate (NGH) reservoir system of Shenhu Area, north slope of South China Sea[J]. Natural Gas Industry, 2007, 27(9): 1-6.
- [5] 张树林. 珠江口盆地白云凹陷天然气水合物成藏条件及资源量前景[J]. 中国石油勘探, 2007, 12(6): 23-27.
Zhang Shulin. Accumulation conditions and prospect for natural gas hydrate resources in Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin[J]. China Petroleum Exploration, 2007, 12(6): 23-27.
- [6] 祝有海, 张永勤, 文怀军, 卢振权, 贾志耀, 李永红, 等. 青海祁连山冻土区发现天然气水合物[J]. 地质学报, 2009, 83(11): 1762-1771.
Zhu Youhai, Zhang Yongqin, Wen Huaijun, Lu Zhenquan, Jia Zhiyao, Li Yonghong, et al. Gas hydrates in the Qilian mountain permafrost, Qinghai, Northwest China[J]. Acta Geologica Sinica, 2009, 83(11): 1762-1771.
- [7] 孙建业, 刘乐乐, 王小文, 王菲菲, 刘昌岭. 沉积物中甲烷水合物的 CO_2 置换实验[J]. 天然气工业, 2015, 35(8): 56-62.
Sun Jianye, Liu Lele, Wang Xiaowen, Wang Feifei & Liu Changling. Experimental study on the replacement of methane hydrate in sediments with CO_2 [J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(8): 56-62.

- [8] Seo YJ, Kim D, Koh DY, Lee JY, Ahn T, Kim SJ, et al. Soaking process for the enhanced methane recovery of gas hydrates via CO₂/N₂ gas injection[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(12): 8143-8150.
- [9] Park Y, Kim DY, Lee JW, Huh DG, Park KP, Lee J, et al. Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(34): 12690-12694.
- [10] 思娜, 安雷, 邓辉, 孙键, 光新军. 天然气水合物开采技术研究进展及思考 [J]. *中国石油勘探*, 2016, 21(5): 52-61.
Si Na, An Lei, Deng Hui, Sun Jian & Guang Xinjun. Discussion on natural gas hydrate production technologies[J]. *China Petroleum Exploration*, 2016, 21(5): 52-61.
- [11] Cha M, Shin K, Lee H, Moudrakovski IL, Ripmeester JA & Seo Y. Kinetics of methane hydrate replacement with carbon dioxide and nitrogen gas mixture using in situ NMR spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1964-1971.
- [12] Wang XH, Sun CY, Chen GJ, He YN, Sun YF, Wang YF, et al. Influence of gas sweep on methane recovery from hydrate-bearing sediments[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 134: 727-736.
- [13] Buonomenna MG, Golemme G, Tone CM, Santo MPD, Ciuchi F & Perrotta E. Nanostructured poly(styrene-b-butadiene-b-styrene)(SBS)membranes for the separation of nitrogen from natural gas[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(8): 1759-1767.
- [14] Chen Guangjin & Guo Tianmin. Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 122(1/2): 43-65.
- [15] Chen Jun, Wang Yanhong, Lang Xuemei & Fan Shuanshi. Energy-efficient methods for production methane from natural gas hydrates[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24(5): 552-558.
- [16] 胡燕, 冯连勇, 齐超, 李锐. 能源投入回报率 (EROI) 评价方法及其在我国大庆油田的应用 [J]. *中国矿业*, 2014, 23(9): 30-34.
Hu Yan, Feng Lianyong, Qi Chao & Li Rui. EROI and its application in China—Daqing oil field[J]. *China Mining Magazine*, 2014, 23(9): 30-34.
- [17] Hu Yan, Hall CAS, Wang Jianliang, Feng Lianyong & Poisson A. Energy return on investment (EROI) of China's conventional fossil fuels: Historical and future trends[J]. *Energy*, 2013, 54: 352-364.
- (修改回稿日期 2017-03-02 编辑 罗冬梅)

中石油二氧化碳干法加砂压裂技术获重大突破

2017年4月25日,长庆苏里格气田苏东XX-XXC4井二氧化碳干法加砂压裂试验圆满完成。这是中国石油天然气集团公司(以下简称集团公司)的重大现场攻关试验项目——二氧化碳干法加砂压裂技术,经过中国石油川庆钻探工程公司(以下简称川庆钻探)历时3年的重点攻关,完成了由重点设备研发、室内工艺技术试验到作业现场验证的关键性“三步走”,为这项技术在国内标准化作业、规模化应用奠定了基础。

二氧化碳干法加砂压裂技术,通过使用液态二氧化碳代替常规水基压裂液,具有无残渣、无水相、返排快、对储层无伤害等优点,在环保增储方面优势明显。

为加快这项国际前沿技术的重点攻关,科研人员相继研发4代二氧化碳密闭混砂装置和新型氮气增压装置,同时配套新型二氧化碳储液装备、卸荷旋塞阀远程控制系统、二氧化碳压裂施工数据采集一体化技术及新型提黏剂体系,通过在长庆油田14口井进行先导性试验,解决了二氧化碳干法加砂压裂施工排量低、带压混砂难、液态二氧化碳挟砂性能差等世界性难题,实现了二氧化碳干法加砂压裂由单井单层到单井多层、油管注入到油套同注+环空加砂压裂等多种施工工艺方式的重要升级。

(天工 摘编自中国石油新闻中心)