

天然气水合物开采技术现状

张 洋, 李广雪, 刘 芳

(中国海洋大学海洋地球科学学院, 青岛 266100)

摘 要:介绍了天然气水合物的研究历程与研究现状,总结了热激法、降压开采法、化学抑制剂注入法、置换法和固体开采法 5 种天然气水合物开采技术的利弊,从经济和社会角度阐述了天然气水合物商业化开采所面临的机遇与挑战,并提出了相应的应对措施。

关键词:天然气水合物;开采技术;商业化开采

中图分类号:P618.13 **文献标识码:**A **DOI:**10.16028/j.1009-2722.2016.04010

天然气水合物俗称“可燃冰”^[1],在自然界广泛分布于大陆永久冻土区、岛屿的斜坡地带、活动和被动大陆边缘的隆起带和一些内陆湖的深水环境^[2,3],由于天然气水合物形成与赋存条件的特殊性,迄今为止除了海底钻探和海底沉积物取样作业获得少量天然气水合物样品外,全球绝大多数天然气水合物的分布是通过物探调查获得的证据间接确定的,曾被认为在 20~30 a 内不具有开采价值。有关专家估计,全球天然气水合物资源总量可达 $2 \times 10^{16} \text{ m}^3$ (图 1)^[4],其含碳量约为已经探明的化石能源含碳量的 2 倍。到 2040 年,传统的化石燃料只能满足我们所需用量的 80%^[5],因此,为了缓解日益加剧的能源危机,改变能源供应格局,为经济社会可持续发展提供支持,各国都应当认识到天然气水合物作为 21 世纪新型能源的巨大潜力。

1 天然气水合物的研究历程

英国科学家 Davy 于 1810 年首次在实验室发现天然气水合物,1888 年 Villard 第 1 次人工

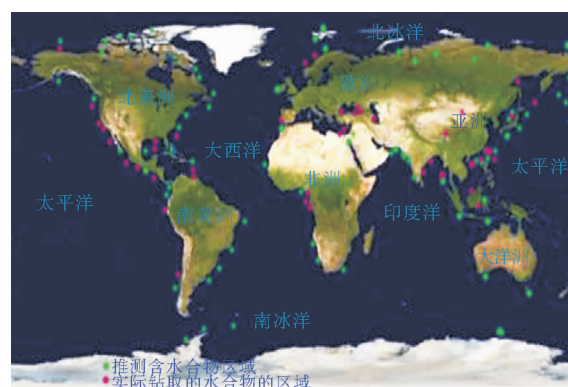


图 1 海洋和永久冻土区物探推测和钻取获得的天然气水合物区(据文献[4])

Fig. 1 Distribution of gas hydrate in oceans and permafrost regions(from reference [4])

合成天然气(甲烷)水合物,这 2 次实验是人类探索天然气水合物的开端。在近 200 年的时间内,全世界对于天然气水合物的研究卓有成效(表 1)^[6-20]。自 20 世纪 60 年代开始,水合物研究正式跨入了全面实践、开发的阶段,进入 21 世纪,各国对于水合物的研究更多的向商业化开采迈进。

2 天然气水合物开采技术

目前,世界各国对于天然气水合物开采还没有形成一套完整的理论和技术体系,距商业实用价值还有很大一段距离^[21]。传统的天然气水合物开采方法主要有 3 种:降压法、热激法和化学抑

收稿日期:2016-01-26

基金项目:国家自然科学基金(41030856);泰山学者建设工程专项(2012)

作者简介:张 洋(1991—),男,在读硕士,主要从事海洋沉积学方面的研究工作。E-mail:754734623@qq.com

表 1 世界天然气水合物研究年系(据文献[7-20])
Table 1 History of natural hydrate research
of the world(from references [7-20])

年份	天然气水合物研究重大事件
1810—1811	英国学者 Davy 在实验室首次合成氯气水合物并著书正式提出气水合物一词
1888	Villard 在实验室合成了 CH ₄ 、C ₂ H ₆ 、C ₂ H ₄ 、C ₂ H ₂ 等水合物
1934	美国 Hammer Schmidt 发表了水合物造成输气管道堵塞的有关数据
1968	前苏联在西西伯利亚的麦索亚哈气田发现包含水合物的矿藏
1971	前苏联从麦索亚哈气田含水合物层中开采天然气
1972	美国在阿拉斯加北部利用加压桶首次从冻层中取出含水合物岩心
1974	Stoll R 等科学家分析地震反射剖面时发现了似海底反射层(BSR)
1982—1986	DSDP66、84、96 航次在太平洋大陆边缘,南墨西哥滨海地带等地发现水合物
1983	美国地质调查局和美国能源部实施阿拉斯加北坡水合物研究项目
1985	大洋钻探计划(ODP)正式实施
1993	加拿大地质调查局在马更些三角洲发现永冻层水合物
1995	日本开始实施水合物研究与开发计划;ODP164 航次在大西洋布莱克海岭组织了天然气水合物调查
1998	我国正式加入大洋钻探计划;中国科学院召开了“中国天然气水合物的研究开发前景”为主题的 21 世纪能源战略研讨会;中国科学院兰州冰川冻土研究所提出“青藏高原永久冻土层的天然气水合物”的研究工作
1999	广州海洋地质调查局对南海西沙海槽开展试验性的地球物理调查
2000	日本政府设立了“天然气水合物开发研究委员会”,制定了一个 2001—2018 年的开采长期规划(MH21)
2002	美国、日本、加拿大、德国、印度等 5 国合作对加拿大马更些冻土区 Mallik5L-38 井进行了试验性开采;我国对青藏高原冻土区开展试验性调查
2012	美国能源部、康菲石油公司、日本国家石油天然气和金属公司等在美国阿拉斯加北坡进行水合物试采试验
2013	我国在珠江口进行了第 2 次钻探,获得高纯度天然气水合物样品;日本在 Nankai 海槽进行试采研究
2014	第八届国际天然气水合物大会在北京成功召开,通过深入交流,极大地促进了天然气水合物资源勘探、开发和利用步伐
2015—2016	日本 MH21 计划第 2 阶段进入最终验证

制剂注入法。随着对天然气水合物研究的不断深入,传统方法得到改善的同时,新型的开采方法如 CO₂ 置换法和固体开采法也引起了国内外学者的广泛关注^[22]。

2.1 热激法

热激法是保持天然气水合物稳定带的压力不变,通过提高水合物地层的温度,破坏其氢键,使天然气水合物分解成水和天然气,最后利用集气井收集被分解的天然气^[23]。原理如下:

$$M \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{S}) \xrightarrow{\text{HEAT}} M(\text{g}) + n\text{H}_2\text{O}(\text{L}) \quad [23]$$

式中:M 为水合物中的气体分子;

n 为水分子数。

目前,提出的加热方式主要有:利用采气管道注入温度较高的热水或盐水,利用海底地热、电磁加热技术、微波加热、太阳能供热等。各种方法的优缺点如下(表 2)^[24]。

表 2 不同热开采方法的优缺点
Table 2 Merit and demerit of different
thermal recovery methods

方法	优点	缺点
注入热流体 (热水、盐水)	简单且循环利用	效率低、热量大量流失
电磁加热	加热迅速、易于控制	需要大量的能量来源且设备复杂
微波加热	易于控制、通过波导管传输	缺乏大功率磁控管
太阳能加热	高效、清洁、无污染	易受气候变化影响

2002 年,加拿大、日本、美国等多国联合在加拿大西北部麦肯齐地区 5L-38 井进行了小范围的水合物注热开采试验,在钻井 907~920 m 区间内注入 80 ℃ 的热流体,持续 5 d,共产生 468 m³ 天然气(图 2)。同时对注热时的压力、温度、气体流量等参数进行测量,证实了该方法的可行性^[24]。

目前,热开采技术作为一种强化措施可以弥补自然开采效率低的缺点,且注入的热流体可实现循环利用^[24]。但是,该方法对水合物储层进行加热时会引起沉积物力学性质的变化,影响沉积

物孔隙度、渗透率等开采因数,稍有不慎就会造成储层大面积破坏导致灾难性事件。所以,仍需要在开采技术、开采成本、热开采数学模型等方面进行进一步深化研究。

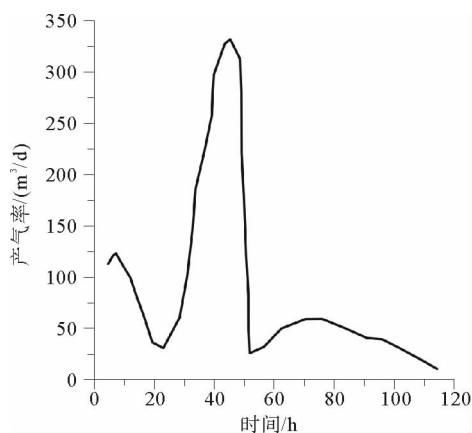


图 2 Mallik5L-38 井天然气水合物
加热试采结果(据文献[25])

Fig. 2 Results of gas hydrate production test by thermal method, Mallik5L-38well (from reference [25])

2.2 降压开采法

降压法是通过降低天然气水合物储层压力促使其分解的一种方法。目前采取的降压途径主要有 2 种:①利用低密度泥浆钻井达到减压目的;②通过泵压抽出天然气水合物储层下方存在的游离气体和其他流体^[26]。降压法不需要连续激发,适合大面积开采且成本较低,是天然气水合物开采中最具前景的方法。前苏联麦索亚哈气田、加拿大马更些冻土区及南海海槽的水合物试采利用的都是降压法。但是降压法也具有速度慢、效率低的缺陷,只有当天然气水合物矿藏位于温压平衡边界附近时,利用降压法开采才具有更好的经济效益^[4,26],否则无法满足商业化生产的要求。

以加拿大马更些冻土区为例,Mallik2002 项目对 Mallik5L-38 井 974~1 106.5 m 区间的 6 个层位进行减压试验,每个层段均进行了 3 次短暂的减压和压力回返试验,结果表明,单独使用降压法可以从不同物性、饱和度的水合物层中产出天然气,降压过程均伴有水合物分解,使气流速率增加(图 3)^[25]。此次试采试验证明,在具有较高渗

透性的富砂水合物沉积层,简单的降压技术效果明显。2008 年 3 月 10—16 日,日本与加拿大再次利用降压法在 Mallik 地区进行了开采试验,在为期 6 d 的时间内,总产气量为 13 000 m³,水合物开采层厚度为 12 m。Mallik 项目证实了天然气水合物矿藏开发的现实性,具有里程碑意义。

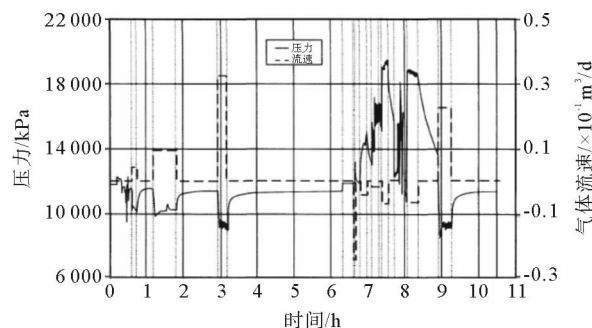


图 3 加拿大马更些冻土区 Mallik5L-38 井天然气
水合物减压试验数据图(据文献[25,27])

Fig. 3 Downhole-pressure and average production test data obtained from Mallik5L-38 gas hydrate production research well the Mackenzie delta of Canada(from references [25,27])

2013 年 3 月 12—18 日,日本国家油气和金属公司在日本爱知县沿岸利用降压法进行了为期 6 d 的开采试验,试采处水深约为 1 000 m,水合物埋深约为 300 m,共 4 口钻井,其中 1 口用于实际生产,其余 3 口用于监测产气过程中环境的变化。共计获得气体 12 000 m³。此次试采中仍存在亟待解决的关键问题,比如产气率低,产气过程中管道结冰、管道堵塞等,这些都是今后实验室模拟和气体开采过程中面临的重要问题^[28]。

2.3 化学抑制剂注入法

化学抑制剂注入法是指在含水合物的地层中注入水合物抑制剂如:盐水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙三醇等,破坏水合物矿藏的相平衡条件和天然气水合物分子间的氢键,改变温度和孔隙压力,促使水合物分解^[29]。该方法所需要的化学试剂费用成本较高,商业价值低,作用时间长,并且水合物分解产生的水会稀释试剂,降低效果;同时,化学试剂会对地下水和海洋造成极大的危害,不适

合进行长期和大规模的使用,因此,对这种方法投入的相对较少^[26]。

在前苏联麦索亚哈气田的开采过程中,注入甲醇、氯化钙可解除管道堵塞。经科学家评估结果表明,生产同样数量的气体,加热法比降压法成本高,而化学抑制剂注入法费用最高,虽然该方法简单易行,但是仍不适合在压力较高的水合物地层使用。

2013 年,我国科学家在位于珠江口盆地的 GMGS2-16 站位利用降压法、降压与注入热盐水综合法进行了数值模拟和开采动态方面的研究,得到如下结论:①利用降压与注入热盐水综合法使水合物完全分解所需的时间比单独使用降压法短,产气率也明显增加;②降压与注入热盐水综合法的平均产气率约为 $9.6 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,效率远远超过 2007 年的神狐地区;③目前的开采技术在采气时仍会产生大量的水,这是今后研究中急需解决的问题;④注入盐水的参数对产气率有着重要影响^[28-30]。

目前,国内外着重研究开发新型水合物抑制剂,即防聚剂和抑制剂。与传统抑制剂不同的是,新型抑制剂加入量少,一般浓度低于 1%,可节约一半的费用,若将降压法与抑制剂法配合使用,仍有巨大的发展潜力^[31]。

2.4 置换法

又称气举法,该方法的主要原理是根据天然气水合物的稳定带压力条件,通过注入 CO_2 或其他气体形成水合物时相平衡条件低于甲烷的流体,将水合物中的甲烷气体置换出来。在一定的温度条件下,天然气水合物需要比 CO_2 水合物更高的压力来保持稳定,所以在一定的压力范围内,天然气水合物会分解,而 CO_2 水合物则能保持稳定。同时,置换反应会释放出大量的热,促进水合物的进一步分解,触发气体扩散将原来的地层孔隙填充。这种开采方法的优点在于能在地下储存 CO_2 ,缓解温室效应,有良好的商业价值前景和环境效益,也能有效地减少开采过程中的井喷和井塌事故^[4]。置换法也具有明显的缺点:①置换效率低,水合物分解速率慢;②受到水合物储层渗透性的限制,注入的流体可能会避开储层直接进入井口,带来气液分离的新问题;③大规模的收集、

运输 CO_2 气体存在安全问题^[26,32-35]。

2012 年 2 月 15—28 日,美国康菲石油公司、日本国家油气和金属公司等共同在美国阿拉斯加北坡首次利用 CO_2 — CH_4 置换法进行了天然气水合物现场开采试验。在这期间约有 $6\,000 \text{ m}^3$ 含有少量化学示踪剂的 CO_2 和 N_2 被成功注入地层中。同年 3 月 4 日,钻井重新打开生产混合气体,并于 4 月 11 日最终关闭,整个生产周期为 30 d,总产气量约为 $28\,300 \text{ m}^3$ ^[36]。

目前对于 CO_2 置换水合物的室内试验大多是在微型釜中进行的,在较大的三维反应釜中置换效率较低。今后的研究重点应侧重对置换开采影响因子的全面分析,考虑更多组分和相态的影响,并且尽可能的与实际水合物矿藏环境接近。

2.5 固体开采法(水力提升法)

固体开采法是直接将海底水合物地层进行挖掘采集,然后将采集到的固体拖至浅水区,通过搅拌或者其他物理化学手段对其进行控制性分解。我国针对南海地区渗漏型天然气水合物埋藏浅、分布集中等特点,结合深海采矿技术,提出了利用海水提升法开采水合物,并验证了其可行性,且具备良好的工业应用前景。南海北部珠江口盆地及琼东南盆地的天然气水合物分布范围分别为水深 $>860 \text{ m}$ 和 $>650 \text{ m}$ 的海区,通过研究认为,水合物埋深在 $1\,000 \text{ m}$ 左右时商业开采价值最大。

近年来,该方法逐渐演变成成为混合开采法或泥浆开采法:①在原地将水合物分解为气液混合相,采集混合泥浆;②将这些泥浆导入作业船和海上平台进行进一步的处理^[4,22,26]。该方法充分利用了海平面海水温度的能量,克服了海底水合物分解效率低的缺点。但是水合物由深水区拖至浅水区时涉及复杂的三相流动且需要消耗大量能量,因此,距离用于实际商业化生产还有许多技术瓶颈需要攻克。

3 结束语

尽管天然气水合物的勘探研究近 200 a 来取得了长足的进步,但是目前仅在少数地区获取了

实物样品,多数地区仅限于测井与气体分析的初步研究阶段(表 3)^[32]。

表 3 全球天然气水合物主要分布地区

Table 3 Distributed regions of gas hydrate in the world

天然气水合物分布地区	研究方式
加拿大马更些三角洲	测井、取样
阿拉斯加北坡	测井、取样
加拿大西北部北极诸岛	测井
西西伯利亚麦索亚哈	取样
东西伯利亚贝略依气田	气体分析、测井
俄罗斯季曼—伯朝拉地区	气体分析
日本南海海槽	气体分析

天然气水合物开采过程中仍存在许多环境危险因素。通过上文的分析,建议天然气水合物的开采中应当注意以下几方面:①制定适合各国国情和海情的短期和长期开采计划,包括天然气水合物成因、地质勘探技术、资源评估等;②进行国际间的合作交流,明确不同矿区天然气水合物勘探开采技术方面的难题,分类展开有效的基础理论研究和攻关;③加强天然气水合物开采中环境效应研究,做好防范意识,在高效的基础上,尽可能减少开采过程中的环境和工程灾害;④加强天然气水合物综合研究,涉及多个学科领域(化学、物理、地质学、热力学、地球物理等)以及海洋和陆地,要求国家各个部门协调统一,充分发挥优势,才能更好的实现天然气水合物开采^[2,3,38-40]。总之,如何高效、经济、环保的开采水合物并实现商业化,是未来世界各国面临的重要难题。

参考文献:

- [1] 李丽松, 苗 琦. 天然气水合物勘探开发技术发展综述[J]. 天然气与石油, 2014, 32(1): 66-71.
- [2] 刘 鑫, 潘 振, 王荧光, 等. 天然气水合物勘探和开采方法研究进展[J]. 当代化工, 2013, 42(7): 958-960.
- [3] 宋广喜, 雷怀玉, 王柏苍, 等. 国内外天然气水合物发展现状与思考[J]. 国际石油经济, 2013(11): 69-76.
- [4] 张旭辉, 鲁晓兵, 刘乐乐. 天然气水合物开采方法研究进展[J]. 地球物理学进展, 2014, 29(2): 858-869.
- [5] Vedachalam N, Srinivasalu S, Rajendran G, et al. Review of unconventional hydrocarbon resources in major energy consuming countries and efforts in realizing natural gas hydrates as a future source of energy[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 26(6): 163-175.
- [6] 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): 17-26.
- [7] 梁 慧. 日本天然气水合物研究进展与评价[J]. 国际石油经济, 2014(4): 54-59.
- [8] Lu S M. A global survey of gas hydrate development and reserves; Specifically in the marine field[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 41: 884-900.
- [9] 刘玉山, 祝有海, 吴必豪. 海洋天然气水合物勘探与开采研究进展[J]. 海洋地质前沿, 2013, 29(6): 23-31.
- [10] 张 炜, 范久达, 吴西顺. 日本天然气水合物研发进展及对中国的启示[J]. 国土资源情报, 2014, 11(11): 20-25.
- [11] 王 屹, 李小森. 天然气水合物开采技术研究进展[J]. 新能源进展, 2013, 1(1): 69-79.
- [12] 赵 荣. 俄罗斯天然气水合物研究进展概述[J]. 青海师范大学学报(自然科学版), 2014, 6(2): 43-48.
- [13] Collett T S, Lee M W, Agena W F. Permafrost associated natural gas hydrate occurrences on the alaska north slope[J]. Marine and Petroleum Geology, 2011, 28: 279-294.
- [14] 张 炜, 王淑玲. 美国天然气水合物研发进展及对中国的启示[J]. 上海国土资源, 2015, 18(2): 79-82.
- [15] Cook A E, Goldberg D S, Malinvento A. Natural gas hydrates occupying fractures: A focus on non-vent sites on the Indian continental margin and the northern Gulf of Mexico[J]. Marine and Petroleum Geology, 2014, 58: 278-291.
- [16] Phrampus B J, Hornbach M J. Recent changes to the Gulf Stream causing widespread gas hydrate destabilization[J]. Nature, 2010, 490(5): 527-531.
- [17] 吴时国, 徐 宁. 加拿大马更些三角洲天然气水合物物化特性和含量[J]. 天然气地球科学, 2003, 14(6): 506-511.
- [18] 栾锡武, 赵克斌, 孙冬胜, 等. 天然气水合物的开采——以马利克钻井为例[J]. 地球物理学进展, 2007, 22(4): 1295-1304.
- [19] Yamamoto K. Overview and introduction; pressure core-sampling and analyses in the 2012-2013 MH21 offshore test of gas production from methane hydrates in the eastern Nankai Trough[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 66: 296-309.
- [20] Trung N N. The gas hydrate potential in the South China Sea[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012, 88: 41-47.
- [21] 刘俊杰, 马贵阳, 潘 振, 等. 天然气水合物开采理论及开采方法分析[J]. 当代化工, 2014, 43(11): 2293-2296.
- [22] 吴传芝, 赵克斌, 孙长青, 等. 天然气水合物开采研究现状[J]. 地质科技情报, 2008, 27(1): 47-52.
- [23] 李鹏龙, 王卫强, 刘 钊. 天然气水合物开采技术研究进展[J]. 当代化工, 2015, 44(3): 524-526.
- [24] 宋永臣, 阮徐可, 梁海峰, 等. 天然气水合物热开采技术

- 研究进展[J]. 过程工程学报, 2009, 9(5):1035-1040.
- [25] 祝有海. 加拿大马更些冻土区天然气水合物试生产进展与展望[J]. 地球科学进展, 2006, 21(5):513-520.
- [26] 吴西顺, 张百忍, 张 炜, 等. 天然气水合物开采技术进展[J]. 新能源进展, 2015, 3(3):218-225.
- [27] Hancock S H, Dallmore S R, Collett T S, et al. Overview of pressure drawdown production-test results for the JAPEx/. NOC/GSC et al Mallik5L-38 gas hydrate production research well[C]//Dallmore S R, Collett T S. Scientific Results from the Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Mackenzie Delta. Canada Geological Survey of Canada Bulletin 585, 2005:1-16.
- [28] Song Y C, Cheng C X, Zhao J F, et al. Evaluation of gas production from methane hydrate using depressurization, thermal stimulation and combined methods[J]. Applied Energy, 2015, 145:265-277.
- [29] 吴传芝, 赵克斌, 孙长青, 等. 天然气水合物开采研究现状[J]. 地质科技情报, 2008, 27(1):47-52.
- [30] Feng J C, Wang Y, Li X S, et al. Production performance of gas hydrate accumulation at the GMGS2-Sute 16 of the Pearl River Mouth Basin in the South China Sea[J]. Journal of Nature Gas Science and Engineering, 2015, 27:306-320.
- [31] 张卫东, 王瑞和, 任韶然, 等. 由麦索雅哈水合物气田的开发淡水合物的开采[J]. 石油钻探技术, 2007, 35(4):94-96.
- [32] 江怀友, 乔卫杰, 钟太贤, 等. 世界天然气水合物资源勘探发现状与展望[J]. 中外能源, 2008, 13(6):19-25.
- [33] Naval G. In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006, 51:169-184.
- [34] 杜冰鑫, 陈冀崙, 钱文博, 等. 天然气水合物勘探与开采进展[J]. 天然气勘探与开发, 2010, 33(3):26-29.
- [35] 王小文, 刘昌岭, 李淑霞, 等. 甲烷水合物 CO₂ 置换开采研究现状与展望[J]. 海洋地质前沿, 2013, 29(12):25-31.
- [36] 张 炜, 刘 伟, 谢 黎. 天然气水合物开采技术——CO₂—CH₄ 置换法最新研究进展[J]. 中外能源, 2014, 19(4):23-27.
- [37] 严 杰, 曾繁彩, 陈宏文. 海水提升法试采南海天然气水合物的可行性分析[J]. 河南科学, 2015, 33(5):785-790.
- [38] 龙学渊, 袁宗明, 倪 杰. 国外天然气水合物研究进展及我国的对策建议[J]. 勘探地球物理进展, 2006, 29(3):170-177.
- [39] Chong Z R, Yang S H B, Babu P, et al. Review of natural gas hydrate as an energy resource: Prospects and challenges[J]. Applied Energy, 2015, 162(15):1633-1652.
- [40] Englezos P, Lee J D. Gas Hydrate: A Cleaner Source of Energy and Opportunity for Innovative Technologies[J]. Department of Chemical and Biological Engineering, 2005, 22(5):671-681.

CURRENT STATUS OF MINING TECHNOLOGY FOR NATURAL GAS HYDRATE

ZHANG Yang, LI Guangxue, LIU Fang

(Ocean University of China, College of Marine Geosciences, Qingdao 266100, China)

Abstract: This paper made a review on the history and current status of mining technology for nature gas hydrates, including five sorts of mining technology with focus on their advantages and disadvantages. The commercial exploitation of gas hydrate is faced with both opportunities and challenges from the economic and social point of view. Concerned countermeasures are discussed.

Key words: natural gas hydrate; mining technology; commercial mining