

Summary of Natural Gas Hydrate Exploitation Technology

Chenxi Sun, Mingyang Li

College of Petroleum Engineering Institute, Northeast Petroleum University, Daqing Helongjiang
Email: 65724632@qq.com

Received: May 5th, 2017; accepted: May 24th, 2017; published: May 27th, 2017

Abstract

Gas hydrate, as a new energy source, has drawn an extensive attention of the government, the companies and universities, and they have set up the related research department and the new institutes to strengthen the research of the hydrate. The development of the hydrate has also become a hot spot. The basic idea of natural gas hydrate exploration is to consider how to make the gas hydrate in the sediment to be decomposed, and then exploit the natural gas to the ground. In general, it is the main idea to break down the temperature and pressure conditions of natural gas hydrate stability, that is, the phase equilibrium condition which causes the decomposition of gas hydrate. This paper introduces four kinds of common mining methods: thermoelectro-liminescence method, pressure reduction release method, inhibitor method, gas substitution method.

Keywords

Gas Hydrate, Thermoelectro-Liminescence, Pressure Reduction, Inhibitor, Gas Substitution

天然气水合物开采技术综述

孙晨曦, 李明阳

东北石油大学, 石油工程学院, 黑龙江 大庆
Email: 65724632@qq.com

收稿日期: 2017年5月5日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

摘要

天然气水合物作为一种新能源, 已经引起了政府、各大公司和高等院校的广泛注意, 他们纷纷开设相关研究部门和新学院以加强水合物方面的研究。有关水合物的开发也随即成为热点。天然气水合物开采的基本思路都是首先考虑如何使储藏在沉积物中的天然气水合物分解, 然后再将天然气采至地面。一般来

说, 人为地打破天然气水合物稳定存在的温度压力条件, 即相平衡条件, 造成其分解, 是目前开采天然气水合物中天然气资源的主要思路。本文介绍了四种常见的开采方法: 热激发法、降压法、抑制剂法、气体置换法。

关键词

天然气水合物, 热激发, 降压法, 抑制剂, 气体置换

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

天然气水合物作为一种新能源, 已经引起了政府、各大公司和高等院校的广泛注意, 他们纷纷开设相关研究部门和新学院以加强水合物方面的研究。有关水合物的开发也随即成为热点。天然气水合物, 简称水合物, 又称“可燃冰”, 是由水和天然气在高压低温环境条件下形成的冰态、结晶状笼形化合物(图 1)。天然气水合物主要分布在深水(>300 m)的海洋地下和永久冻土带, 天然气水合物常常以甲烷水合物为主, 其包络的气体以甲烷为主, 与天然气组成非常相似, 这种化合物分子量小, 化学成分不稳定。分子式 $M \cdot nH_2O$ 。

海洋天然气水合物资源量十分巨大, 通常是陆地冻土带的一百倍以上[1] [2]。天然气水合物的显著特点是分布广、储量大、高密度、高热值。1 m³ 天然气水合物可以释放出 164 m³ 甲烷气和 0.8 m³ 水, 所以天然气水合物, 特别是海洋天然气水合物被普遍认为将是 21 世纪的替代能源。因此, 了解天然气水合物的开采尤为重要。

天然气水合物开采的基本思路都是首先考虑如何使储藏在沉积物中的天然气水合物分解, 然后再将天然气采至地面。一般来说, 人为地打破天然气水合物稳定存在的温度压力条件, 即相平衡条件, 造成其分解, 是目前开采天然气水合物中天然气资源的主要思路。

2. 天然气水合物开发方法

2.1. 水合物的热激发开采

2.1.1. 热激发技术原理

热激发开采天然气水合物是一种在压力变化不大的情况下, 通过像注入热水等从水合物储层之外的

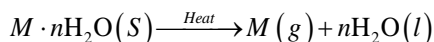


Figure 1. Gas hydrate samples

图 1. 天然气水合物样品

外部环境直接供给储层热量, 用来提升水合物储层温度, 使水合物分解, 进而采气的开采方案。这种开采方式比降压法和化学试剂法具有热量直接、作用效果迅速、水合物分解效果明显等优点; 另外可以控制加热位置, 使储层在技术所能达到的情况下就满足给热需求, 而且具有环境影响小、适用于多种不同储藏特性等优点(图 2)。

这种开采方式的分解形式如下式所示: M 为气体分子, s 为固态, g 为气态, l 为液态。



2.1.2. 热激发的形式

目前热开采技术包括注热水/蒸汽/热盐水、井下加热/燃烧、利用海底地热、电磁制热、微波导热、太阳能供热等。根据热量提供的不同方式可进一步分为两类:

- (1) 热量从表层注入水合物储层, 例如注蒸汽、热水/热盐水等;
- (2) 热量在井下水合物储层内直接产生提供, 例如电磁加热、井下燃烧等。

第一类热激方式因需要将热量通过生产井向较深的水合物层输送, 存在较大能量损失。循环注入热盐水的开采效果在第一类热激开采中更理想, 能量效率也更高; 多井注入生产比单井生产有利。

第二类热激方式(即原位热激发)因省去了从表层向水合物层输送热量的过程, 不存在热量损失, 整体热效率较高; 且有研究表明, 井下电磁加热开采水合物的采收率可达 70%。此外还包括微波导热、太阳能加热等方法。

表 1 为不同热开采方法的优缺点比较, 需要根据数学模拟和实验对比等手段, 结合具体地质背景选择合适的开采方案[3]。

2.2. 水合物的降压开采

2.2.1. 降压开采技术原理

降压法是目前主要的天然气水合物开采方法之一。是通过泵吸作用降低气体水合物储层的压力, 使其低于水合物在该区域温度条件下相平衡压力, 从而使水合物从固体分解相变产生甲烷气体的过程。

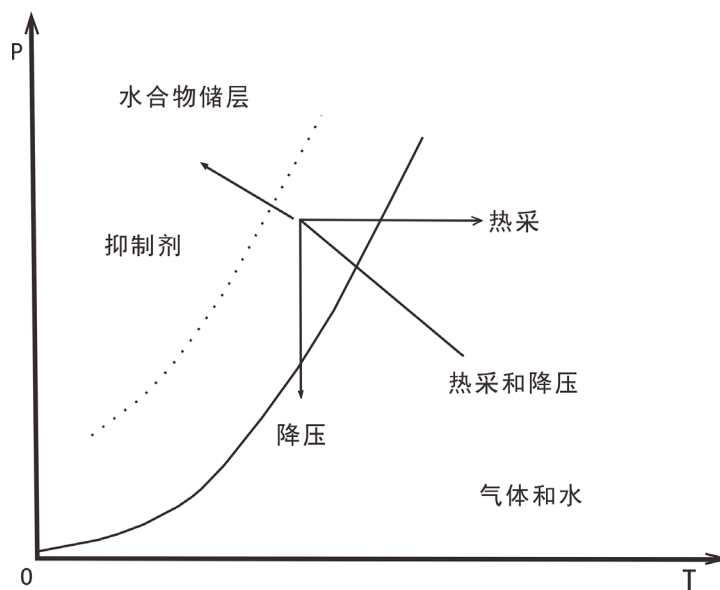


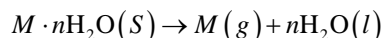
Figure 2. Gas hydrate phase equilibrium diagram

图 2. 天然气水合物相平衡图

Table 1. The advantages and disadvantages of different thermal extraction methods**表 1.** 不同的热开采方法优缺点

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

甲烷气体和水反应生成水合物以及水合物分解生成甲烷气体和水的化学反应方程式如下, M 为气体分子, s 为固态, g 为气态, l 为液态:



当地层压力升高或者温度降低时反应朝右进行, 此时地层多孔介质中的甲烷气体分子会结合在水分子中, 其中水分子之间借助氢键形成结晶网络, 甲烷气体分子和水分子之间通过范德华力结合成固体形状的水合物[4]。当地层压力降低或者温度升高时反应向左进行, 此时甲烷气体分子和水分子之间范德华力减弱, 固体形状的水合物结构会释放出大量的甲烷气体分子。因此, 从已经形成天然气水合物的地层中开采天然气, 实际上就是天然气水合物的分解反应, 即水合物的分解过程。降压法就是促进水合物发生分解反应的措施。

当水合物矿藏的底层和盖层都是非渗透层, 在一口生产井中可以钻穿盖层而达到水合物层, 此时降低井底压力可使水合物的稳定状态发生破坏, 最终水合物发生分解, 连续产生气体。由于该种类型的水合物矿藏在初期的降压面积有限, 可能会导致较低的初期产气速度。随着水合物的不断分解, 分解面会不断增加, 产气速度也会有所改善。为了提高初期产气速度, 可以先通过注热法或注入化学试剂在井底形成一个较大的天然气“囊”, 增大不稳定水合物的面积, 提高产气速度[2]。

在合适的条件下, 天然气水合物和气藏往往伴生在一起, 天然气水合物层由于其较低的渗透率可作为天然气藏的盖层封闭游离的天然气。此时可在生产井中钻穿水合物层到达自由气藏, 通过开采水合物层之下的游离气来降低储层压力, 使得与天然气接触的水合物不稳定而分解。

2.2.2. 降压开采的特点

降压法开采井的设计与常规油气开采相近, 渗透性较好的水合物藏内压力传播很快。开采水合物层之下的游离气是降低储层压力的有效方法之一, 另外通过调节天然气的开采速度也能达到控制储层压力的目的, 进而达到控制水合物分解的效果。降压法不需要昂贵的连续激发。因此, 降压法是极具潜力的经济、有效的开采方式。

而其缺点主要包括:

- (1) 开采过程中必需对生产速度和压力进行精细控制, 间歇性地为地层提供热量;
- (2) 需要装备人工举升设备及产出水收集与处理设备, 并制定严格的防砂措施;
- (3) 钻井的后勤和作业费用巨大, 井筒和集输设备必须采取流动保障措施。

因此需要与周期加热、机械举升、化学增产等诸多方法集成。

2.3. 水合物的抑制剂开采

2.3.1. 水合物抑制剂原理

通过注入化学抑制剂(包括盐水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙三醇等), 可以改变水合物形成的相平衡条

件, 降低水合物稳定温度, 改变天然气水合物稳定带的稳压条件, 导致部分天然气水合物的分解。

当添加抑制剂时, 相平衡曲线左移, 而反应朝右进行。甲烷气体分子和水分子之间范德华力减弱, 固体形状的水合物结构会释放出大量的甲烷气体分子。因此, 从已经形成天然气水合物的地层中开采天然气, 实际上就是天然气水合物的分解反应, 即水合物的分解过程; “抑制剂”抑制了水合物的生成, 实际上就是促进水合物分解, 进而能使我们开采天然气。因此水合物抑制剂, 除了能应用于水合物开采领域, 钻井液中加入水合物抑制剂也是深水钻井作业水合物防治中广泛应用。

水合物抑制剂具有降低初始能源输入的优点, 但添加化学抑制剂较加热法作用缓慢, 其费用昂贵不适用于商业应用, 且易造成环境污染。海底水合物压力较高因而不宜大规模采用水合物抑制剂, 需要结合其他开采手段联合使用。

2.3.2. 抑制剂的种类

向管道中加入抑制剂可以使水合物的成核速率、聚集方式等条件发生变动, 在流体正常流动情况下, 降低水合物的生成温度, 提高其压力, 使产生水合物因素的临界点改动来抑制水合物的产生, 抑制剂的种类主要有热力学抑制剂、动力学抑制剂、防聚剂等。

(1) 热力学抑制剂(THI)作用机理

利用水分子与抑制剂分子或离子之间的竞争作用来改变热力学平衡条件, 使其压力与温度处在实际应用条件以外, 来防止水合物的产生或者让其与水合物进行接触, 让相平衡曲线产生改变, 使得水合物结构不能趋于稳定状态, 从而达到了分解水合物的目的。

(2) 动力学抑制剂(KHI)作用机理

动力学抑制剂是为了减慢水合物的成核速率, 减缓其生成速度, 干扰其晶体的生长方向等一些列方式来抑制水合物生成的。它一般为水溶性或水分散性聚合物, 一般在水相中动力学抑制剂才能起到抑制效果, 当注入的浓度较低时, 水合物生成的热力学条件不会受其影响。在水合物产生和生长的早期阶段, 它们会附着在水合物晶体的表面, 水合物晶体与抑制剂的氢键作用, 这样就起到了抑制其晶核成形时间或者阻止晶核的生长, 从而减少管道中水合物的形成, 促进水合物的分解, 让管道通畅, 降低损失[4]。

(3) 防聚剂(AA)作用机理

防聚剂与其它抑制剂的作用机理有所不同, 其主要就是起到乳化的作用, 就相当于聚合物和表面活性剂, 若同时有油和水存在时方可使用, 才能起到抑制效果。往系统中加入一定量的防聚剂便能使油水相乳化, 可以把油相中的水分散成很多水滴, 即便是油相中分散出来的水滴和气体生成水合物, 但由于生成的水合物被增溶在微乳中, 很难凝聚成块, 堵塞情况就难以发生。因此防聚剂在管线密闭或过冷度相对较大的条件下具有非常好的抑制效果。

前 3 种开采方法的不足主要表现在地层传热效率低, 制约水合物分解效率, 这是由于水合物分解吸收大量热, 地层较差的热传导性使得水合物分解区域降低的温度不能得到快速补偿, 所以作用效率低。另外, 这 3 类方法都是基于分解水合物的原理, 会引起水合物层强度降低, 进一步带来边坡失稳、海底破坏等环境问题。因此, CO_2 置换开采水合物正逐渐成为科学家们研究的重点[3]。

2.4. 水合物的气体置换开采

2.4.1. CO_2 置换法开采水合物简介

这种技术通过向天然气水合物中引入另一种客体分子 CO_2 , 降低水合物相中 CH_4 分子的分压而将 CH_4 分子从水合物中置换出来, 达到开采 CH_4 的目的。由于置换反应直接发生在水合物相中, 不同客体分子在不改变水合物结构的情况下进行交换, 因此置换法开采技术不会造成地质灾害, 因此可有效控制安全

隐患。

2.4.2. 置换法开采机理及解析

置换机理如下图 3 所示。CO₂ 分子通过范德华力将原本包围在 CH₄ 气体分子周围水笼中的水分子吸引过来, 使原来包裹在 CH₄ 气体分子周围水分子笼中的水分子之间的氢键断裂, 形成游离状态的水分子, 同时随着水笼中越来越多的水分子离开, 原本被“困”在其中的 CH₄ 气体分子被“释放”出来, 分子则会侵入到已经破损的笼状结构中影响周边的存在状态完好的分子的笼状结构。随着越来越多的笼状结构参与同样的过程, 大量的 CH₄ 气体分子被释放出来。

随着 CH₄ 分子释放, CO₂ 分子又逐渐在破损的笼状结构中通过范德华力将游离的水分子吸引过来, 又将笼状体重新“建造”起来, 在重塑笼状体的过程中, CO₂ 水分子通过空间结构上的改变达到一种能量最低状态的平衡, 将多余的能量以热的形式释放出来, 这样周围的 CH₄ 水合物笼状体又进一步的分解, 完成了置换反应过程[5]。随着置换反应的逐渐进行, 体系中较大的笼(51262 结构)中的 CH₄ 分子逐渐被置换完全, 而较小的 CH₄ 水合物笼(512 结构), 其氢键力和范德华力较大, CO₂ 分子具有的能量不能将其分解则置换反应终止, 在实验中有近 30% 的 CH₄ 无法被置换出。

在 CO₂ 置换法中, CH₄ 水合物分解过程的吸热与 CO₂ 水合物生成过程的放热实现互补, 通过热量的补偿实现天然气水合物分解后 CO₂ 水合物的生成, 水合物的二次生成维持了地层的稳定性。除此以外, 通过 CO₂ 置换法也实现了温室气体以水合物形式在地下的封存。

但通常 CO₂ 对 CH₄ 水合物的置换速率非常低, 有些研究建议利用 CO₂ + N₂ 混合气进行水合物置换, 但有研究[6]显示 N₂ 的引入虽提高了置换程度, 但降低了置换速率, 因为混合水合物中小分子 N₂ 的加入提高了水合物笼的填充度, 降低了气体分子的扩散速率。据国内外学者报道, 乳液状态的 CO₂ 表现出了很高的 CH₄ 置换率, 但在制备 CO₂ 乳液时需要用到表面活性剂(稳定剂)并剧烈搅拌, 这在一定程度上使开采工艺变得复杂; 此外乳液中含有较大的分散颗粒, 其只能够通过地层中大的孔道和裂缝, 而水合物地层通常渗透率很低, 因此表现出很大的渗透阻力, 所以进行 CH₄ 水合物置换利用气态 CO₂ 要比液态或乳液状态的更有效果。

3. 结论与展望

(1) 综合应用热激发法与降压法是目前水合物藏开采较为经济的方法。热激发开采法在解决其热利用效率上还有很长的路要走, 目前的局部加热, 不利于水合物藏的大规模开采; 降压法对水合物藏本身有明显的限制, 但却是一种适于大规模开采的技术。

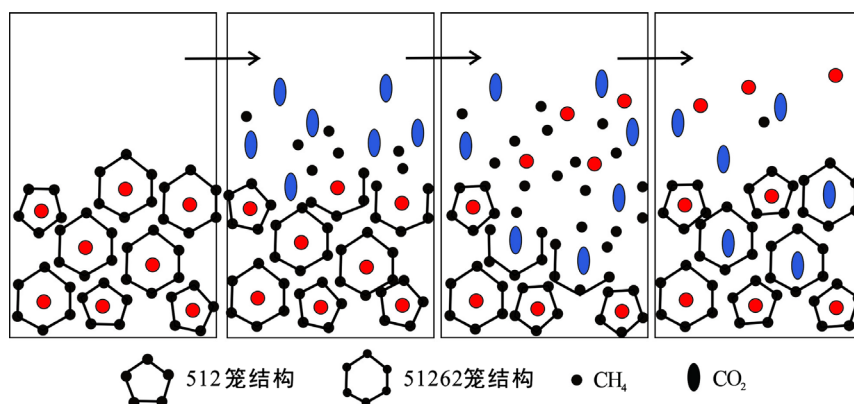


Figure 3. Molecular diagram of CH₄ molecules in gas hydrate replacement by CO₂
图 3. CO₂ 分子置换天然气水合物中 CH₄ 分子示意图

(2) 水合物抑制剂法是常见开采方法中研究较弱的一种方法,可以降低初始输入能源,但其作用缓慢,费用太高。因此,水合物抑制剂法作为水合物藏的开采方法,还需要进行大量的研究。目前,已在这方面做了一些尝试,试图找出更经济有效的新型抑制剂。

(3) 目前如何提高置换速率和置换效率和开采安全性是 CO_2 置换 CH_4 水合物研究的难题。

(4) 天然气水合物藏的各种开采方法,不论是常见的水合物开采方法,还是最近提出的开采新方法,都是从技术可行性角度出发提出的,开采天然气水合物的经济可行性还是困扰人们的一大难题。现阶段天然气水合物藏还没有找到一种经济可行的开采方法,仍处在研究阶段。但可以确定的是将多种原理和方法联合开采是今后的发展趋势,也必将展现出诱人的前景。

参考文献 (References)

- [1] 宋永臣, 阮徐可, 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): 1036-1040.
- [2] 梁海峰, 宋永臣. 降压法开采天然气水合物研究进展[J]. 天然气勘探与开发, 2008, 31(2): 49-52.
- [3] 张默思. 天然气水合物抑制剂分析[J]. 当代化工, 2015, 44(11): 2619-2621.
- [4] 毕曼等. 天然气水合物抑制剂研究与应用进展[J]. 天然气工业, 2009, 29(12): 75-78.
- [5] 颜克凤, 等. 二氧化碳置换开采天然气水合物研究[J]. 当代化工, 2012, 32(8): 42-49.
- [6] Khlebnikov, V.N., 等. 一种新型 CO_2 置换 CH_4 水合物的开采方法[J]. 天然气工业, 2016, 36(7): 40-47.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ojs@hanspub.org