



天然气水合物

Natural Gas Hydrates

肖 钢 白玉湖 编著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社



天然气水合物

Natural Gas Hydrates

肖 钢 白玉湖  编著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

大能源. 天然气水合物/肖钢, 白玉湖编著. —武汉: 武汉大学出版社, 2015. 9
ISBN 978-7-307-16746-9

I. 大… II. ①肖… ②白… III. ①能源—普及读物 ②天然气水合物—普及读物 IV. ①TK01-49 ②P618.13-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 210123 号

责任编辑: 邓 瑶

责任校对: 刘小娟

装帧设计: 吴 极

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: whu_publish@163.com 网址: www.wdp.com.cn)

印刷: 武汉市金港彩印有限公司

开本: 787×1092 1/16 印张: 18 字数: 341 千字

版次: 2015 年 9 月第 1 版 2015 年 9 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-16746-9 定价: 860.00 元(全九册)

版权所有, 不得翻印; 凡购买我社的图书, 如有质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。



“能源”，并不总是人们茶余饭后津津乐道的话题。说起“能源”，不少人会想到石油和国内三大石油公司的强大，还会联想到环境污染和全球气候变暖，但很少有人会想到“能源”本身，以及自己与“能源”的关系。然而，穷人类历史之长，尽人类足迹之远，仰人类文明之高，“能源”可谓与我们的生活息息相关，休戚与共，我们时时、处处都在利用它、依赖它。也正因为如此，“能源”反而更易被人们忽略，就像直到窒息时才想起原来我们是多么地依赖空气一样。日常生活中，我们不可避免使用能源，但很难挑选使用何种能源，无法影响或决定能源的来源、生产方式和价格，更无法通晓纷繁芜杂的能源技术及其发展方向。

时至今日，改变正在发生。随着资源、环境和气候问题的凸显，全球正在一步步迈入新一轮的能源变革，陈旧的能源开采、转化、利用方式正被逐渐淘汰，而新能源事业正悄然兴起，新资源、新技术、新理念层出不穷，一个崭新的时代即将到来，届时人与能源的关系都将发生改变。对于老百姓，不再是被动地接受能源，而是积极地创造，主动地分享，智能地消费。在中国，大多数人可能还无法想象很多丹麦人已经可以轻松地通过电脑软件，随时选择并任意切换不同来源、不同价格的电力供应；更无法想象不少西班牙人每天都会关注全国各地的天气预报，来估算自己在不同地方买下部分股权的太阳能电池能发多少电，并给自己带来多少利润；而美国人已经考虑在自己的车库里安装电网连接设备，用低谷电价给自己的电动汽车充电，并在用电高峰时送电上网，赚取差价……

能源问题，是全球性问题，中国亦不可避免。从某种意义上来说，经济高速增长的中国存在着更为突出的能源问题，而中国人并非后知后觉，也不会熟视无睹。几百年的落后使国人自省，30多年的改革让国人自信，对变革的必要性我们有着清醒的认知，但使我们困惑和迷茫的是怎样付诸实践，向哪些国家学习，优先发展何种能源，以怎样的力度发展，达到怎样的效果，以及能否在改革中保持和谐稳定。

曾经听过一则寓言：一只青蛙遇到了一条蜈蚣，青蛙自忖自己有四条腿，

跳跃自如，而蜈蚣却有无数条腿，竟也行走流畅。青蛙觉得很奇怪，便问蜈蚣道：“你有这么多条腿，那你行走时都是先迈哪条腿呢？”蜈蚣听了青蛙的问话，不由地思考了起来。不料，蜈蚣一思考，竟从此不会走路了。原来蜈蚣从不曾执着于这个问题，只是目视前方，一心向前，自然而然就朝前走了。自从考虑先迈哪条腿后，它忘记了向前看，只盯着自己的脚，结果无数条腿互相磕绊，从此再也迈不开步子了。我想，蜈蚣不久就会明白：孰先孰后并不重要，重要的是认准方向，明确目标，一心向前。中国的能源改革同样如此，我们百般纠结于眼前的主次和先后之时，是否已经找到并确定了改革的正确方向和终极目标呢？

本套书介绍的是高效的能源转化技术、方兴未艾的非常规能源勘探开发技术、梯级利用的节能技术和绿色低碳的可再生能源技术，共包括《中国式低碳》《生物能源》《固体氧化物燃料电池》《二氧化碳》《分布式能源》《天然气水合物》《页岩气》《海洋能》《煤层气》9分册。编者旨在通过本套书来唤起更多人对我国能源问题的思考，提升同仁们对未来能源事业的参与度和积极性。

十方来，十方去，共成十方事；万人施，万人用，同结万人缘。我诚望书中的一些知识能对有缘的读者提供小小的启发，并在此恭候各位的批评指正。

丛书主编 肖钢



肖钢博士简介

肖钢，英国皇家化学会院士（FRSC），中国国家“千人计划”特聘专家，美国Case Western Reserve University客座教授，现为能源央企首席科学家。著有《页岩气及其勘探开发》《天然气水合物综论》《新能源经济引领新经济时代》《低碳经济与氢能开发》《大规模化学储能技术》《分布式能源综论》《还碳于地球——碳捕获与封存》《燃料电池技术》《黑色的金子——煤炭开发、利用与前景》等书。作为主要发明人，享有国际及中国授权和受理的专利180余项。



序 言



当前，人类活动同自然界之间的相互影响进一步加深。面对全球温室气体排放及其引发的气候变化，有效促进资源可持续利用、环境可持续发展，努力实现人与自然的和谐，已经成为一个世界性的重大课题。这就需要我们开辟更多的途径，找到更好的办法，而优化能源结构、提高能源转化和使用效率尤其重要。

纵观当今世界，“绿色”不再是业余消遣，不再是流行口号，而是逐渐真正成为发展、建造、设计、制造、工作及生活的方式。当把环境保护等所有的成本都纳入进来时，包括非常规油气在内的新能源变成了最时尚、最有效率、成本最低的做事方式，这是世界正在经历的最伟大的转变。绿色从只是流行变得更加可用，从一种选择变成了一种必需，从一种时尚变成了必胜的战略选择，从一个无法解决的问题变成了一个巨大的机遇。

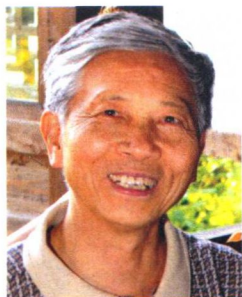
我们有理由深信：发展清洁的新能源和高效能源技术将会变成决定未来50年国家经济地位、环境健康、能源安全及国家安全的战略选择。这场清洁技术革命关系到国家强大与否。今天，我们为了走上绿色道路所做的每一件事都会使我们国家更强大、更健康、更安全、更具创新力、更有竞争力、更能受到尊重。我们在解决自身问题的同时也在帮助全世界解决问题。

从本质上来说，科技决定未来能源。在替代能源发展过程中，到底哪一种能源应该占主导地位，各种新能源应该如何布局，应该由技术论证、环境评测和市场验证来决定。对于这点，科技界提出了林林总总的方案，有些具备了产业化的条件，有些正在开发，有些处于研究阶段，还有些则属于大胆的设想。这些人类的大课题涵盖了很多的学科领域、很广的技术专业、很深的知识层面及很大的行业范围，因此很少有人以通俗易懂的方式将这些技术情况系统地展现给读者。

恰逢此时，我很高兴看到肖钢博士及其合作者正在编写一套“新能源丛书”，该丛书系统地介绍了高效能源转化技术、非常规天然气技术及可再生能源技术等诸多方面的最新进展，这对科研人员掌握国际上新能源发展现状大有裨益，也为希望了解新能源技术概况的人士提供了有用的信息。

肖钢博士是国家引进的海外高级人才，在能源领域成果丰硕。他已经出版了数本学术专著，希望他主持编著的这套《大能源》也会受到读者喜爱。

中国工程院院士 曾恒一



曾恒一院士简介

曾恒一，海洋石油工程专家，中国工程院院士。主持设计、建造了我国第一代海上石油钻探船、海上石油平台导管架下水大型驳船、海上浮式生产储油轮等。主持国家“863”工程的“海洋边际油气田资源开发技术”项目研究并组织编制了海上油气田总体开发方案。主持完成的科研成果“渤海五号、七号自升式钻井船”获国家科技进步二等奖。



天然气水合物在全球分布广泛。根据目前研究成果,地球上大约27%的陆地(主要是极地或高纬度地区的永久冻土带)和90%的海域都可能含有天然气水合物。目前公认的水合物储量数据表明,天然气水合物中有机碳的含量是煤、石油、天然气等化石能源中总有机碳含量的两倍。理论上而言,1m³的天然气水合物分解能够产生164m³(标准状态下)天然气。加拿大永久冻土带天然气水合物的试验开采使得人们对天然气水合物这一储量巨大的资源寄予了新的希望。尤其是进入新世纪以来,天然气水合物的开采研究和开采试验已经摆在了一些国家政府和科学家面前。美国、日本等国已经把天然气水合物的开发提升至国家能源战略层次,并制订了相应开发计划和天然气水合物的商业开采时间表。印度、韩国也在国家层面上积极推动天然气水合物的研发。目前,国际上形成了天然气水合物的研究热潮。

我国天然气水合物的研究工作起步很晚,于20世纪80年代末才开始关注天然气水合物,对国际上海底天然气水合物的勘探研究进行了技术跟踪和信息资料收集,并与俄罗斯和德国等国家开展了不同程度的合作。20世纪90年代,我国逐渐从综述性资料的翻译发展为勘探开发技术资料的引进。虽然自“九五”期间,我国才真正开始进行天然气水合物的研究工作,但我国天然气水合物的研究与实践已经取得长足的进展。2007年,我国在南海神狐海域成功钻探天然气水合物样品,成为继美国、日本、印度之后第4个通过国家级研发计划采集到天然气水合物实物样品的国家。在南海发现天然气水合物的神狐海域成为世界上第24个采集到天然气水合物实物样品的地区,也是第22个在海底采集到天然气水合物实物样品的地区和第12个通过钻探工程采集到天然气水合物实物样品的地区。2009年9月,我国在祁连山南缘永久冻土带成功钻获天然气水合物实物样品,这是我国继2007年5月在南海北部钻获天然气水合物之后的又一重大突破,我国也成为在陆域通过钻探获得天然气水合物样品的第三个国家。尽管如此,我国在天然气水合物研发方面,尤其是天然气水合物矿场实践方面与国际上尚有一定差距。

全书分为十一章。第一章对天然气水合物进行简述,对其资源量的估算进行了总结,综述了美国、日本、韩国、德国和我国的天然气水合物总体研究进展和现状;第二章概括了天然气水合物基本的物理化学性质、含水合物沉积物的力学性质,并对天然气水合物相关物理化学性质的测试技术、方法及仪器装备进行了介绍;第三章对天然气水合物成藏模式和勘探技术的最新研究成果进行归纳,介绍了天然气水合物地球物理响应特征、地球化学特征、生物学特征、海底地貌标志特征等;第四章介绍了天然气水合物

的取样技术、流程；第五章探讨了天然气水合物藏的开采方法，主要阐述了降压法、注热法及两种方法联合开采的数值模拟结果；第六章介绍了二氧化碳的水合物封存技术以及埋存二氧化碳法置换天然气水合物的理论、实验及工程进展；第七章和第八章分别介绍了前苏联Messayahka天然气水合物和加拿大Mallik地区两次天然气水合物试验开采情况；第九章对我国的南海海域、青藏高原冻土带的天然气水合物研究进展与钻探实践进行了介绍；第十章介绍了海域和冻土带天然气水合物开发的潜在风险；第十一章阐述了天然气水合物技术在天然气储运、海水淡化、盐湖开发、制冷、从沼气中分离高纯度甲烷等方面的应用。

虽然本书作者在天然气水合物方面开展了多年的研究工作，并取得了一定的研究成果，但随着天然气水合物研究的不断深入，本书中的一些观点或许存在一定的局限。同时，在本书撰写过程中，限于时间和作者能力，书中不当之处在所难免，恳请读者见谅，并批评指正。

编 者

2015年6月



白玉湖简介

白玉湖，博士，高级工程师，主要从事页岩气、天然气水合物等方面的科研工作。曾参编《石油天然气工业水下生产系统的设计与操作》《海洋石油工程设计指南第十二册》。在国内外期刊及重要会议上发表论文50余篇。作为主要发明人，享有授权和受理专利18项。

目 录

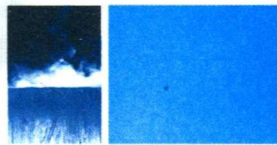
1 天然气水合物概述	1
1.1 天然气水合物简介	3
1.2 天然气水合物资源分布与估算	7
1.3 天然气水合物发展大事记	16
1.4 美国天然气水合物研究进展	22
1.5 日本天然气水合物研究进展	23
1.6 韩国天然气水合物研究进展	26
1.7 德国天然气水合物研究进展	27
1.8 我国天然气水合物研究进展	29
2 天然气水合物的基本物理化学性质	31
2.1 天然气水合物的结构形态	33
2.2 天然气水合物的热力学性质	35
2.3 天然气水合物相平衡的确定方法	41
2.4 纯天然气水合物的力学性质	44
2.5 含水合物沉积物的力学性质	51
2.6 天然气水合物物性的测试技术与方法	55
2.7 天然气水合物物性测试的先进装备	57
3 天然气水合物的勘探方法	61
3.1 天然气水合物成藏机理	63
3.2 天然气水合物地震响应特征	70
3.3 天然气水合物测井识别特征	74

3.4	天然气水合物地球化学特征	76
3.5	天然气水合物生物学特征	79
3.6	天然气水合物海底地形地貌标志特征	82
4	天然气水合物的取样技术	85
4.1	非保温保压取样技术	87
4.2	保温保压取样技术	90
5	天然气水合物的开采方法	99
5.1	降压法开采天然气水合物藏及数值模拟	101
5.2	降压法开采下伏气的天然气水合物藏数值模拟	119
5.3	注热法开采天然气水合物藏及数值模拟	123
5.4	注化学试剂法	133
5.5	联合方法开采天然气水合物藏及数值模拟	134
5.6	天然气水合物开采新方法	140
6	埋存二氧化碳法开采天然气水合物	145
6.1	海底二氧化碳水合物封存	147
6.2	二氧化碳置换法开采天然气水合物基本原理	159
6.3	二氧化碳置换天然气水合物的实验研究进展	161
6.4	埋存二氧化碳法置换天然气水合物的模拟研究进展	164
6.5	埋存二氧化碳法开采天然气水合物的工程概念模式	167
7	前苏联 Messoyakha 天然气水合物开采试验	171
7.1	前苏联 Messoyakha 天然气田简介	173
7.2	前苏联 Messoyakha 天然气水合物概况	173
7.3	前苏联 Messoyakha 天然气水合物开采	174
8	加拿大 Mallik 冻土地区天然气水合物开发试验	177
8.1	加拿大 Mallik 天然气水合物资源分布	179
8.2	加拿大 Mallik 第一次天然气水合物试验开采	181
8.3	加拿大 Mallik 第二次天然气水合物试验开采	188

9 我国天然气水合物勘探取样实践	191
9.1 南海天然气水合物取样	193
9.2 青藏高原永冻土区天然气水合物取样	201
10 天然气水合物开发可能导致的风险	221
10.1 海域天然气水合物开发对海洋石油的潜在风险	223
10.2 海域天然气水合物开发对环境的影响	229
10.3 冻土天然气水合物开发对环境的影响	235
11 天然气水合物技术的应用	239
11.1 天然气水合物技术在天然气储运中的应用	241
11.2 利用天然气水合物进行海水淡化	247
11.3 利用天然气水合物进行湖盐开发	253
11.4 利用天然气水合物进行制冷	254
11.5 水合物分离法从沼气中分离高纯度甲烷	255
11.6 天然气水合物技术在其他方面的应用	258
参考文献	259

◎ 1 天然气水合物概述

天然气水合物（因可以燃烧，俗称可燃冰）是在一定条件下由轻烃、二氧化碳及硫化氢等小分子气体与水相互作用形成的白色固态结晶物质，是一种非化学计量型晶体化合物，或称笼形水合物、气体水合物。



1.1 天然气水合物简介

天然气水合物(因可以燃烧,俗称可燃冰)是在一定条件下由轻烃、二氧化碳及硫化氢等小分子气体与水相互作用形成的白色固态结晶物质,是一种非化学计量型晶体化合物,或称笼形水合物、气体水合物。自然界中存在的天然气水合物中天然气的主要成分为甲烷(含量超过90%),所以又常称为甲烷水合物,图1-1、图1-2展示了正在燃烧的纯天然气水合物。

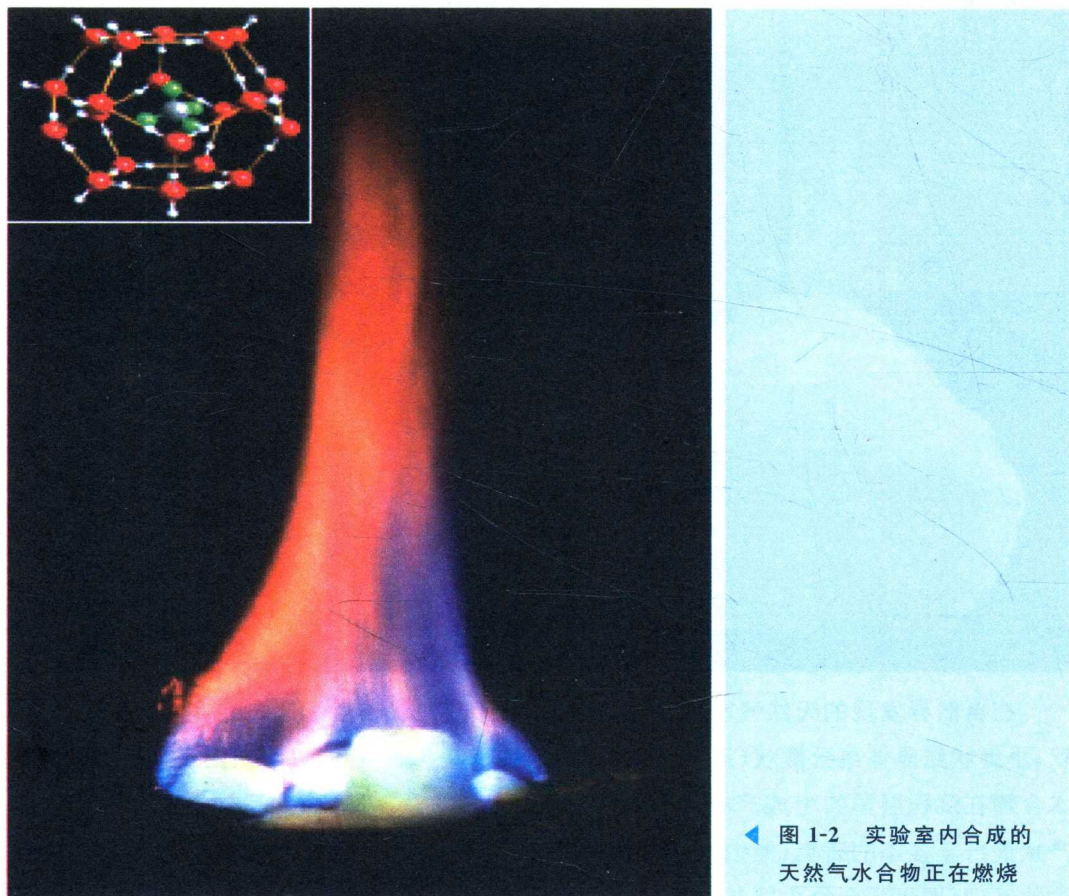


图 1-1 实验室内合成的天然气水合物在燃烧

在自然界发现的天然气水合物多为白色、淡黄色、琥珀色和暗褐色,呈亚等轴状、层状、小针状结晶体或分散状(王祝文等,2003),如图1-3、图1-4、图1-5、图1-6所示。根据水合物在沉积层里的生成产状划分,有不同的划分方法。Malone等首先对海洋水合物产状进行了多年的研究,他们运用分型理论(此理论是后来研究水合物在沉积层胶结性质的基础)指出水合物主要存在于以下四种类型:良好的分散状水合物、结核状水合物、

层状水合物和块状水合物,如图 1-7 所示。Uchida 等(2000)通过 CT 研究了加拿大 Mackenzie 三角洲的含水合物岩心,进一步将水合物在沉积物里划分为 6 种产状:孔隙状水合物、扁平状水合物、散粒状水合物、层状水合物、节理状水合物和脉络状水合物。Dai 等总结出了水合物在沉积物里的 6 种分布模式,分别是接触胶黏模式、颗粒包裹模式、骨架/颗粒支撑模式、孔隙充填模式、掺杂模式以及结核或者裂缝填充模式。

天然气水合物可以看作是一类主-客体(Host-guest)物质,水分子(主体分子)形成一种空间点阵结构,气体分子(客体分子)则充填于点阵间的空穴中。形成点阵的水分子之间靠较强的氢键结合,而气体分子和水分子之间的作用力为范德华力。笼中空间的大小与客体分子必须匹配,才能生成稳定的水合物。例如,氦气、氢气(直径小于 0.3 nm)因太小而不能形成水合物,但许多简单分子如单原子的氩、氮;双原子的氧气、氮气;轻烃、氯氟烃、硫化物等都能形成水合物。由于客体分子在空隙中的分布是无序的,不同条件下



◀ 图 1-2 实验室内合成的天然气水合物正在燃烧



◀ 图 1-3 自然界中的天然气水合物
(白色块状)



◀ 图 1-4 产于日本海域的块状天然气水合物