

国家自然科学基金项目
山西省基础研究计划项目

天然气水合物 降压开采理论与技术

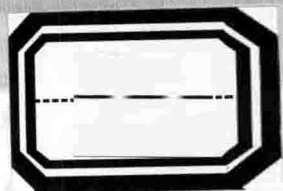
梁海峰 著

Natural Gas Hydrate Depressurization
Production Theory and Technology



化学工业出版社

国家自然科学基金项目
山西省基础研究计划项目



天然气水合物 降压开采理论与技术

梁海峰 著

Natural Gas Hydrate Depressurization
Production Theory and Technology



化学工业出版社

·北京·

本书针对自然界中天然气水合物的储藏特性, 详尽介绍了天然气水合物的各种开采方法与特性, 尤其对最具发展前景的降压法开采技术进行了深入系统地研究, 并结合大量系统实验和理论与数值模拟研究, 形成从多孔介质中天然气水合物形成、分解及多孔介质中流动特性完整的科学体系。面对当前能源短缺和环境恶化的严峻形势, 寻求高效、清洁能源成为人类面临的迫切任务。天然气水合物具有储量大、能量密度高、燃烧清洁等优点, 被认为是 21 世纪最具开发前景的能源, 降压法是天然气水合物开采最具开发前景的技术手段, 对于实现能源与环境的可持续发展、实施以优质能源为主的能源发展战略与合理调整能源结构具有重要意义。

本书可供从事天然气水合物勘探与开发及气体水合物技术利用领域的专业技术人员参考, 也可供高等院校师生、相关企业的科研部门研究人员和管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

天然气水合物降压开采理论与技术/梁海峰著. —北京: 化学工业出版社, 2014. 10

ISBN 978-7-122-21605-2

I. ①天… II. ①梁… III. ①天然气水合物-采气
IV. ①TE375

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 184954 号

责任编辑: 程树珍

装帧设计: 张 辉

责任校对: 吴 静

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

710mm×1000mm 1/16 印张 10½ 字数 188 千字 2014 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究



前 言

面对当前能源短缺和环境恶化的严峻形势，寻求高效、清洁能源成为人类面临的迫切任务。天然气水合物具有储量大、能量密度高、燃烧清洁等优点，被认为是 21 世纪最具开发前景的能源。经证实，大约 27% 的陆地（极地冰川冻土带和冰雪高山冻结岩）和 90% 的大洋水域是天然气水合物的潜在区，其中大洋水域的 30% 可能是其气藏的发育区。据保守估计，世界上天然气水合物所含天然气的总资源量为 $(118 \sim 211) \times 10^{16} \text{ m}^3$ ，其热能相当于全球已知煤、石油和天然气总热能的 2 倍。我国自 2007 年以来，先后在南海海域和祁连山冻土带钻获实物样品，2013 年 6 月至 9 月，我国海洋地质科技人员在广东沿海珠江口盆地东部海域首次钻获高纯度天然气水合物（俗称“可燃冰”）样品，并通过钻探获得可观的控制储量，初步探明我国天然气水合物储量相当于约 800 亿吨油。目前关于天然气水合物开采方法主要有降压法、注热法和化学抑制剂法，而降压开采作为最具开采前景的方法已经成为目前研究的热点。因此，开展天然气水合物的基础物性及其降压开采技术的研究具有重要的理论和现实意义。

笔者经过多年的深入研究分析，对多孔介质中天然气水合物形成、分解及多孔介质中流动特性进行了完整的科学研究。本书理论研究了天然气水合物在纯水体系及添加剂条件下热力学平衡条件，系统地进行了天然气水合物的生成和降压分解实验研究，分析了开采动态及影响因素；实验测量了含天然气水合物多孔介质渗透率，建立孔隙网络模型模拟了水合物在

多孔介质中生成导致的渗透率变化；根据质量守恒和能量守恒原理，考虑水合物在多孔介质中的生成分解动力学和热力学，建立了天然气水合物分解数学模型，并对天然气水合物分解过程中影响因素进行了敏感性分析，上述研究为工业上开展降压开采天然气水合物奠定了理论基础。

本书获得国家自然科学基金项目（51106104）和山西省基础研究计划项目（2012021022-5）的资助。特别感谢大连理工大学宋永臣教授多年来对笔者的学术指导、关怀与鼓励，同时，也要感谢众多专家、领导和同事在多年的科研合作中给予的启迪与帮助。太原理工大学硕士研究生朱耀剑对本书第2章研究做了重要贡献，在此一并感谢。

本书中也包含了一些其他人的研究成果，在此引用是为了保持本书的完整性和可读性，对于引用的文章与成果，已尽可能标注，难免有个别遗漏，敬请谅解。

由于笔者的水平有限，本书所介绍的学术观点与认识如有不当之处，恳请同行批评指正。

编著者
2014年6月



目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 天然气水合物	1
1.1.1 气体水合物的性质和特点	1
1.1.2 天然气水合物的形成与分布	3
1.1.3 天然气水合物的潜在应用	5
1.1.4 天然气水合物的研究历史及现状	5
1.2 天然气水合物储藏方式及开采方法	7
1.3 多孔介质中天然气水合物基础物性研究进展	8
1.3.1 天然气水合物热力学研究进展	8
1.3.2 天然气水合物动力学研究进展.....	11
1.3.3 多孔介质-水合物系统传质传热研究进展	12
1.4 天然气水合物降压开采数值模拟研究进展.....	14
1.5 国内天然气水合物研究进展.....	17
第 2 章 天然气水合物相平衡热力学模型理论	20
2.1 经验方法.....	20
2.1.1 气体重度法.....	20
2.1.2 分配系数法.....	21
2.2 气体水合物相平衡热力学模型.....	21
2.2.1 vdW-P 热力学模型	21

2.2.2	Chen-Guo 模型	25
2.2.3	水的逸度模型	28
2.2.4	气体逸度的计算	31
2.3	纯水体系下天然气水合物相平衡模拟	36
2.3.1	水合物相自由度的确定	36
2.3.2	纯甲烷气体水合物相平衡	37
2.4	添加剂存在下天然气水合物相平衡的模型研究	39
2.4.1	添加剂介绍	40
2.4.2	UNIFAC 基团贡献法	41
2.4.3	添加剂存在下天然气水合物模型研究	43
第3章	多孔介质中天然气水合物生成和降压分解实验研究	47
3.1	天然气水合物生成和分解实验系统	47
3.2	含天然气水合物多孔介质实验参数确定	50
3.2.1	孔隙度	50
3.2.2	渗透率	51
3.2.3	反应生成水合物饱和度的计算	51
3.3	相平衡实验及结果分析	53
3.3.1	天然气水合物相平衡测量方法	53
3.3.2	多孔介质中天然气水合物相平衡测量	53
3.3.3	实验结果分析	54
3.4	多孔介质中天然气水合物降压分解实验	57
3.4.1	实验流程	57
3.4.2	水合物分解动态特性分析	58
3.4.3	边界传热对分解速率的影响	60
第4章	含水合物多孔介质渗透率测量	63
4.1	气测含水合物多孔介质渗透率实验研究	63
4.1.1	测量原理	63
4.1.2	实验设备及实验步骤	65
4.1.3	实验结果分析	66
4.2	水合物在多孔介质中的生成模式	69
4.3	多孔介质中含水合物渗透率模型	70
4.3.1	渗透率模型介绍	70
4.3.2	模型与实验结果比较	73

第 5 章 多孔介质-水合物渗透率孔隙网络模型研究	75
5.1 孔隙网络模型介绍	75
5.1.1 孔隙网络模型描述	75
5.1.2 孔隙网络模型研究多孔介质渗透率	76
5.2 无水合物多孔介质绝对渗透率计算	78
5.2.1 孔隙网络模型建立	78
5.2.2 毛细管孔隙网络模型模拟流体流动	79
5.2.3 收敛性研究	80
5.3 含水合物多孔介质绝对渗透率计算	81
5.3.1 相平衡偏移	82
5.3.2 水合物-多孔介质系统孔隙网络模型计算	83
第 6 章 天然气水合物降压分解数学模型建立及求解	89
6.1 数学模型建立	89
6.1.1 质量守恒方程	90
6.1.2 能量守恒方程	92
6.1.3 边界条件和初始条件	92
6.1.4 水合物生成分解动力学	93
6.2 物理性质和平衡压力计算	94
6.2.1 密度	94
6.2.2 传热系数与比热容	95
6.2.3 黏度	95
6.2.4 相对渗透率和毛细压力	96
6.2.5 水合物相平衡压力	96
6.3 数学模型求解	97
6.3.1 有限差分离散	97
6.3.2 非线性方程组求解	99
6.3.3 线性方程组求解	102
6.3.4 计算流程及程序实现	103
6.4 模型验证	104
6.4.1 同 Masuda 实验结果对比	105
6.4.2 同本文实验结果对比	106
6.4.3 收敛性分析	107
第 7 章 水合物降压分解敏感性分析	111

7.1 降压分解特性分析	111
7.2 水合物分解控制机理研究	115
7.2.1 水合物本征反应动力学影响	116
7.2.2 气、水两相流动影响	117
7.2.3 传热系数影响	120
7.3 初始条件和边界条件	122
7.3.1 初始温度	122
7.3.2 初始饱和度	123
7.3.3 绝对渗透率	127
7.3.4 出口压力	129
7.3.5 边界传热	134
参考文献	141
附录	153



人类跨入 21 世纪之后，能源这一古老话题丝毫没有减少其重要性，而且与可持续发展相联系。探寻与国民经济社会发展需求相适应的能源资源，重视可再生能源的使用，注意能源使用与环境保护的关系，继续开发新型能源是新世纪各国政府必须予以关注的课题。

国际能源署（IEA）发布的《世界能源展望 2013》指出：到 2035 年，化石能源仍将占据主导地位。据英国石油公司（BP）的《世界能源统计报告 2014》^[1]，目前化石燃料的主要构成为石油（32.8%）、煤（30.1%）和天然气（23.2%），且能源消耗量以每年 2.3% 的速度增加，按照目前水平，全球探明石油储备能够满足 50 年的消费需求，而天然气储备能够满足 55 年的消费需求。有限的资源与无限增长的需求形成了明显的供需矛盾，同时大量化石燃料的消耗给地球环境带来了巨大的破坏，寻求高效清洁的能源成为解决能源问题的迫切任务，天然气水合物的发现为解决这一难题提供了新的选择。

1.1 天然气水合物

1.1.1 气体水合物的性质和特点

气体水合物是水和小分子气体（如 H_2 ， CH_4 ， H_2S 等）在低温高压条件下形成的一种非化学计量的结晶状固态络合物，结晶体以紧凑的格子构架排列，水合物

结构中作为客体分子的气体填充在水分子晶体格架中，两者通过范德华作用力稳定地结合在一起。气体成分的不同，所形成的水合物晶体结构也不相同。目前发现的四种晶体结构包括^[2~4]：立方体 I 型，菱形立方结构 II 型，六方体结构的 H 型以及一种还没有命名的结构。对于 I 型水合物，水分子形成两种笼状晶格，小空穴为由 12 个水分子组成的五面体 (5^{12})，大空穴由 12 个五面体及 2 个六面体组成 ($5^{12}6^2$)，每个 I 型水合物单元由 6 个 $5^{12}6^2$ 及 2 个 5^{12} 空穴构成；对于 II 型水合物，则有 16 个 5^{12} 和 8 个 $5^{12}6^4$ 空穴；H 型水合物有 3 个 5^{12} 、2 个 $4^35^66^3$ 和 1 个 $5^{12}6^8$ 空穴。各种结构如图 1-1 所示^[5]。外来分子尺寸是决定其是否能够形成水合物、形成何种结构气体水合物以及气体水合物组分和稳定性的最重要因素。当外来气体分子尺寸和晶穴尺寸相吻合时最容易形成水合物，且水合物的稳定性也较强。外来分子太大则无法进入晶穴，太小则范德华力太弱，也无法形成稳定的水合物。

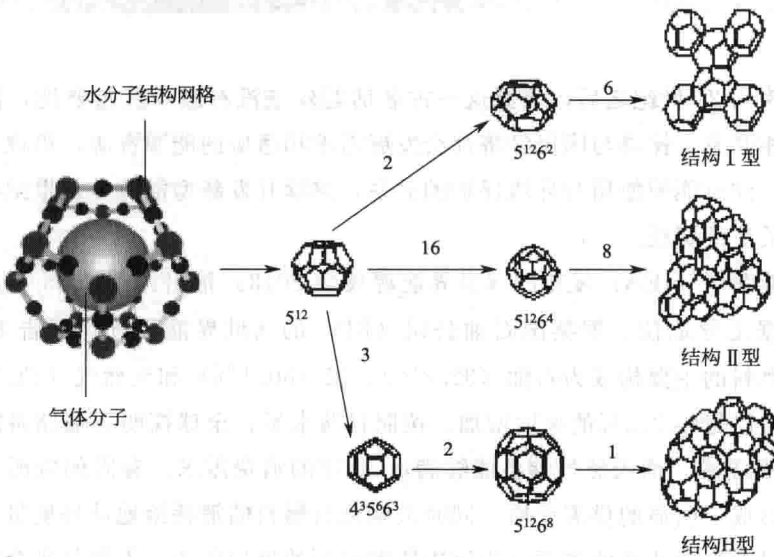


图 1-1 气体水合物空穴结构类型

和冰一样，气体水合物晶格由水分子组成，但晶格架的孔隙要比冰的大得多，同时晶格孔隙里填充了气体分子。气体水合物的这种结构直接导致了其性质与冰之间有明显的相似性。表 1-1 为天然气水合物与冰的性能比较，发现除电阻率和热传导性质外，水合物的密度、力学性能以及声学传递性能同冰相似^[6]。

天然气水合物是气体水合物在自然界中的主要存在类别，因天然气中主要成分为甲烷，也被称为甲烷水合物。天然气水合物分解产生的气体可以作为燃料，同时天然气水合物具有储量巨大、能量密度高、燃烧清洁等优点，已经被认为是一种新

型的可替代能源，并日益受到重视，目前许多国家都已经制定了天然气水合物的开发计划^[7~10]。

表 1-1 天然气水合物和冰的性能比较

性 质	天然气水合物	海底天然气水合物	冰
硬度(莫氏)/级	2~4	7	4
剪切强度/MPa	—	12.2	7.0
剪切模量/MPa	2.4	—	3.9
密度/(g·cm ⁻³)	0.91	>1	0.917
声学速度/(m·s ⁻¹)	3300	3800	3500
热容量/(kJ·cm ⁻³)	2.3	2.0	2.3
热传导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.5	0.5	2.2
电阻率/(kΩ·m ⁻¹)	5	100	500

1.1.2 天然气水合物的形成与分布

在自然界发现的天然气水合物多呈白色、淡黄色、琥珀色、暗褐色等轴状、层状、小针状晶体或分散状。它可存在于零下环境温度，又可存在于零上环境温度。目前自然界中发现的水合物存在形式包括^[11]：

- i. 占据大的岩石粒间孔隙；
- ii. 以球粒状散布于细粒岩石中；
- iii. 以固体形式填充在裂缝中；
- iv. 大块固态水合物伴随少量沉积物。

要形成天然气水合物，必须同时具备低温、高压、充足的气源 3 个条件。由于形成条件的制约，天然气水合物通常仅分布在海洋大陆架外的陆坡、深海和深湖底部的沉积层以及永久冰土区。图 1-2 为典型的海底沉积层及永久冻土区天然气水合物稳定存在示意图。

从图 1-2 中可以看出，在海底沉积层中，海底平面高于地热梯度和水合物相平衡交点的区域为水合物藏潜在区；而对于永久冻土区域，地热梯度与相平衡曲线之间的交集区域为水合物藏潜在区。

经证实，大约 27% 的陆地（极地冰川冰土带和冰雪高山冻结岩）和 90% 的大洋水域是可燃冰的潜在区，其中大洋水域的 30% 可能是其气藏的发育区。自 20 世纪 60 年代，苏联科学家们在麦索亚哈气田偶然发现了天然存在的天然气水合物之后，苏联、美国、日本、加拿大以及德国等国相继开展了对全球天然气水合物储藏的勘探和地质研究，对天然气水合物的潜藏区域进行地质取样，和采用地震波海底反射 BSR (bottom simulating reflection) 技术，对全球的天然气水合物可能储藏区进行了研究和认定，图 1-3 为美国地质调查局绘出的全球天然气水合物储藏分布示意图^[12]。

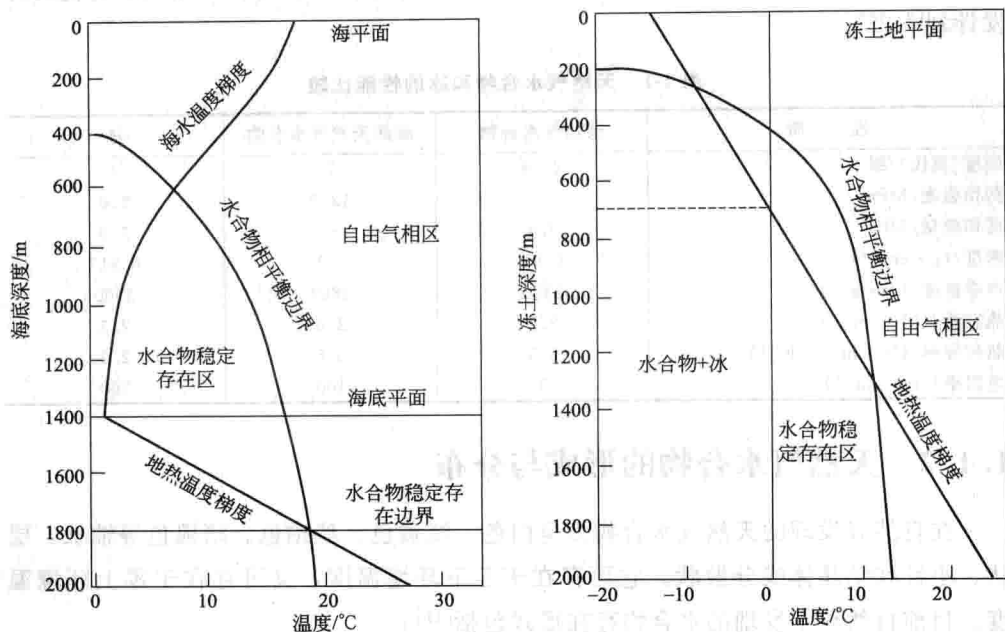


图 1-2 典型的海底沉积层及永久冻土区天然气水合物稳定存在示意图

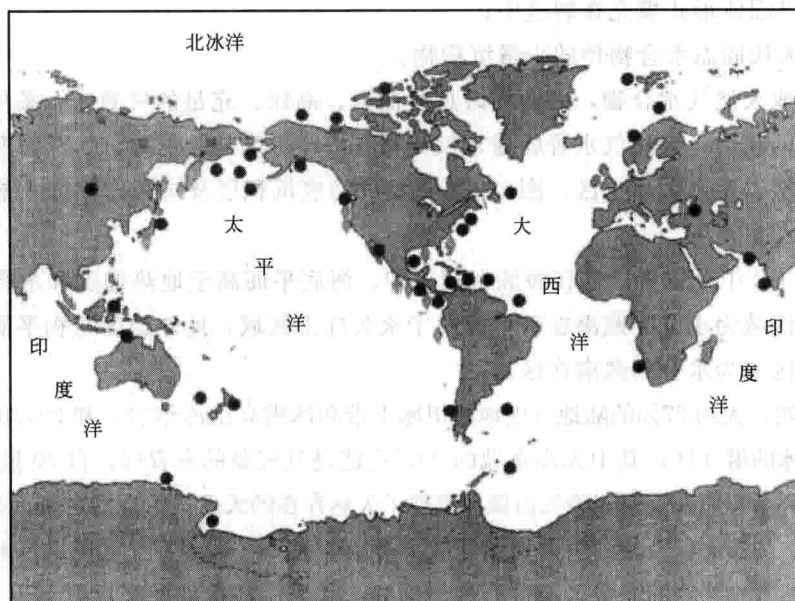


图 1-3 全球天然气水合物储藏分布示意图

1.1.3 天然气水合物的潜在应用

天然气水合物作为一种新的能源已经引起各国政府、工业界和科学家的极大关注。同时由于本身的一些特性,使其在天然气储运、天然气水合物汽车及分离技术等其他方面也具有很广阔的应用前景。

迄今为止,关于天然气的储运主要采用以下几种方式:天然气管道、液化天然气和压缩天然气。这些方式都具有一些不可避免的缺点。水合物方式储运天然气是一种全新的天然气存储、运输的方法,该方法是把天然气采出之后,直接生成水合物,然后以固态水合物的形式运输^[13~17]。与传统的天然气储运方式相比,天然气水合物储量巨大,同时不易燃烧,气体释放过程可控,可以避免燃烧和爆炸等危险的产生。

采用天然气燃料汽车可以减少 CO₂ 排放,消除微粒污染,降低挥发有机物的排放,是一种非常具有应用前景的新技术。但目前还没有安全、经济的低压、高密度车用天然气储存技术。利用水合物特性存储天然气是近年来发展的新技术^[18],它因可以在常压低温下安全的储存 164 倍体积以上的天然气而备受青睐,目前美国、挪威等国家正大力研究尝试将该技术应用于燃料汽车领域。

气体水合物法分离的基本原理是基于水合物结晶仅包含水和生成水合物的气体组分,且该组分在水合物结晶中的组成与其在原相态中不同。借助在水溶液系统中加入某种气体而生成水合物可使水溶液浓缩并得到淡水。反之,在气体混合物中加入水可使混合物中某些组分发生相态转移,从而实现气体分离。与超临界萃取、深冷分离和结晶分离相比,水合物的生成条件温和,能耗低,分离效率高,对环境危害较小。最早的水合物法分离技术是 20 世纪 60 年代出现的海水淡化专利,20 世纪 90 年代以来,随着水合物理论和技术不断地发展和成熟,开展水合分离研究的报道日趋增多^[19~23]。

1.1.4 天然气水合物的研究历史及现状

天然气水合物的发现和研究历史分为四个阶段^[24]。

第一阶段是从 1810 年到 1934 年。在这 120 多年中,各国化学家对天然气水合物的化学组分和物质结构产生了浓厚的兴趣,但研究仅停留在实验室,且争议颇多。1810 年,英国皇家学会学者 Humphery Davy 在实验室首次人工合成了氯气水合物,并于次年著书立说提出气体水合物 (gas hydrate) 概念。

第二阶段是从 1934 年到 1960 年。在这个阶段,研究主题是工业条件下水合物的预报和清除、水合物生成抑制剂的研究和应用。1934 年,前苏联在被堵塞的天然气输气管道里发现了自然形成的水合物。1934 年,美国的 Hammerschmidt 发表

了天然气水合物造成输气管道堵塞的相关数据，科学家们开始注意到天然气水合物的工业重要性，因此加深了对天然气水合物及其性质的研究。

第三阶段是从1960年到2001年。这个阶段把天然气水合物作为一种能源进行全面调查研究和勘探。20世纪60年代特罗费姆克等发现天然气可以以固态形式存在于地壳中。特罗费姆克等的研究作为世界上第一座天然气水合物矿藏——麦索雅哈气田的发现、勘探与开发前期的准备工作提供了重要的理论依据，大大拓宽了天然气地质学的研究领域。

第四阶段是从2002年到现在。该阶段是天然气水合物钻井试验开采、开发的新阶段。目前国内外对天然气水合物的研究重点主要集中在地层中天然气水合物的开采方面，归结起来主要包括理论模型预测和室内实验研究两种手段。

目前，国内外在天然气水合物方面的研究重点包括：热动力学、天然气水合物抑制剂的研究与应用、天然气水合物地质学、天然气水合物矿藏的开采方法研究，以及由天然气水合物组成和生成特性引发的许多实用化工分离技术，如天然气水合物冷冻储运、超临界萃取分离、有机水溶液提浓、海水淡化和工业废水处理等。

与传统的煤、石油、天然气相比，天然气水合物具有下列优点。

① 天然气水合物的碳储量潜力巨大 天然气水合物是全球第二大碳储库，仅次于碳酸盐岩。据保守估计^[25]，世界上天然气水合物所含天然气的总资源量约为 $(118\sim 211)\times 10^{16}\text{ m}^3$ ，其热能相当于全球已知煤、石油和天然气总热能的2倍。比如，美国海域天然气水合物资源量约有 $516\times 10^{11}\text{ m}^3$ ，其蕴藏的天然气资源量约有 $912\times 10^{13}\text{ m}^3$ ，可以满足美国未来数百年的需要^[26]。

② 天然气水合物矿层规模大 一般厚达数十厘米至数百米，分布面积数万到数十万平方千米，单个海域水合物中天然气的资源量可达数百亿立方米。

③ 水合物能量密度高 在标准状况下水合物分解后气体体积与水体积之比为164:1，即一个单位体积的水合物分解至少可释放160个单位体积的天然气气体。这样的能量密度是常规天然气的2~5倍，是煤的10倍。

④ 是一种非常洁净的能源 天然气水合物分解释放的天然气主要是甲烷，它比常规天然气含有更少的杂质，燃烧后几乎不产生环境污染物质，因而是未来理想的洁净能源。

同时，由于天然气水合物的储藏地质特性，贸然开采可能造成海底滑坡、气体泄漏引发温室效应等灾害。

总之，天然气水合物研究是当代地球科学和能源工业发展的一大热点。该研究涉及新一代能源的开发、温室效应、全球碳循环和气候变化，并有可能对地质学、环境科学和能源工业的发展产生深刻的影响。

1.2 天然气水合物储藏方式及开采方法

近年来,随着能源需求的急剧增长,天然气水合物的商业开采也已提上了日程。目前在加拿大西北区的 Mallik 区、美国的阿拉斯加北坡区以及日本的东南海域的 Nankai 区对水合物储藏区进行了研究^[27],大致确定了水合物储藏区的面积和储量,对水合物层进行了钻井取样,同时进行了试开采研究,在这些区域的研究发现^[28],天然气水合物的储藏区主要有三种情形:第一种情形是整个储藏区分为上下两区,上层区域为水合物和水或者自由气储层区(区域内水合物饱和度较高,水、气渗透率低),下层区为含游离天然气的气、水两相区,这种情形下,水合物层的底部温度压力条件与其相平衡条件相一致;第二种情形同样是两层区,不同之处在于水合物储藏区下方为含水层区,不包含游离自由气;第三种情形为整个储层区为水合物存在区。图 1-4 为天然气水合物储藏方式示意图。

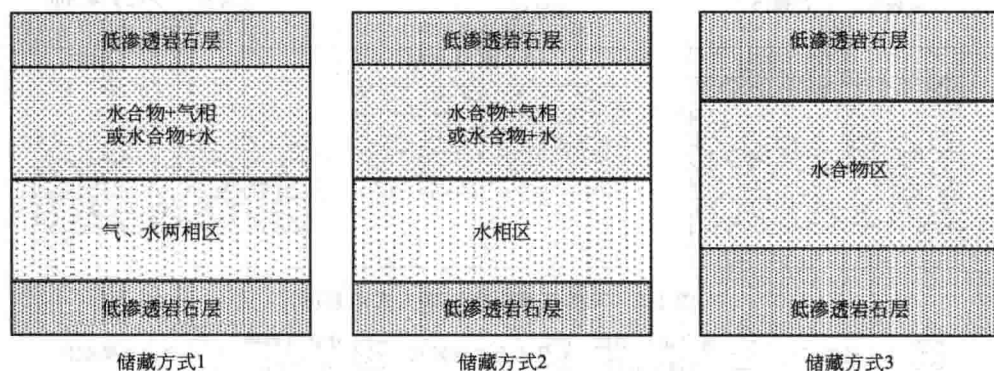


图 1-4 天然气水合物储藏方式示意图

天然气水合物储藏方式不同,开采方法也不同,一直以来关于天然气水合物开采方法的研究从来没有停止过,开采方法可以归纳为:降压开采法、注热开采法和注入化学抑制剂开采法或这些方法的任意组合。图 1-5 为相应的三种天然气水合物开采方法示意图。其中,降压开采法是通过泵吸作用使生产井的压力保持在储藏区温度相应的平衡压力之下,储藏区内自由流体在压差作用下流出井口,导致储藏区域内压力下降,当压力低于平衡压力时,水合物开始分解。因此降压开采法不需要额外的设备投入,是最直接经济的开采方法,适合于水合物藏长期开采。水合物降压开采技术的应用取决于以下两个因素:一是相对较高的渗透率以保证生产井的低压能够较快的传递到水合物藏中;二是水合物分解是一吸热过程,应该保证足够的

热量输入以保证水合物持续的分解。另外两个水合物开采方法是注热开采法和注入化学抑制剂开采法。在注热开采中，将水合物藏的温度升高到水合物储藏压力相应的平衡温度之上，造成水合物的分解。Sloan 研究发现^[24]，对 SI 型水合物，在不考虑热量损失的基础上，从水合物藏开采产生的天然气的热量是水合物分解所需热量的 15 倍。近年来关于注热开采的研究也取得了一定的进展，如通过注热水^[29]和电磁加热^[30]以及地热开采^[31]等。注热开采的困难在于从操作边界到水合物藏内的热量传递过程。例如当采用注热水开采法时，必须存在较高渗透率的区域以保证热水的流动而不产生异常的高压区。注入化学试剂开采法是通过注入抑制剂（如甲醇、乙二醇、氯化钙等）以改变储层温压平衡，造成部分水合物的分解，改变水合物稳定层的温压条件，天然气水合物失稳而分解。注入化学试剂开采法使用方便，但缺陷是费用昂贵，作用缓慢，且可能对海底生态环境造成污染，因此不宜开采海底沉积层水合物。

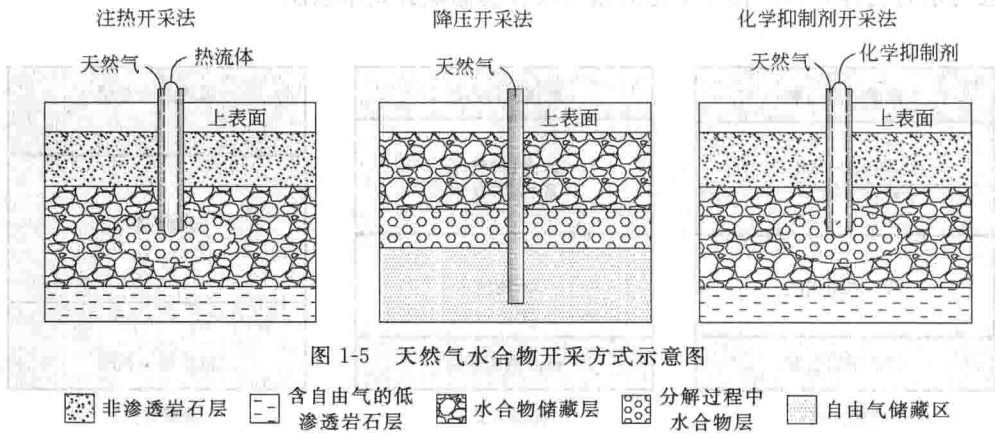


图 1-5 天然气水合物开采方式示意图

1.3 多孔介质中天然气水合物基础物性研究进展

由于自然界中水合物储藏地质条件复杂，开采困难。目前展开的研究主要集中在实验室，通过实验测量和理论模型预测来研究天然气水合物的热力学性能、动力学性能以及与多孔介质相互影响作用机理等，并取得了巨大的进展。

1.3.1 天然气水合物热力学研究进展

水合物的热力学研究包括相特性以及热力学性能，如密度、比热容、内能以及水合物在相平衡态时的焓。水合物的相特性主要由温度-压力平衡曲线以及组分质量