

河北地质大学学术著作出版基金资助

天然气水合物 勘探开发新技术

唐志远 著



地质出版社

河北地质大学学术著作出版基金资助

天然气水合物勘探开发新技术

唐志远 著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 简 介

天然气水合物是一种非常规能源,因其巨大的资源量成为能源研究的热点。本书是作者长期从事水合物研究过程中的初步成果。全书围绕水合物勘探开发关键技术这个主题,在继承前人研究的基础上,从工程角度出发,力求深入浅出地阐述天然气水合物勘探开发的各项关键技术。主要介绍了自然界水合物形成的地质条件、有利于水合物勘探的地震、电磁、地化等最新技术,讨论了水合物开发过程中的深水区钻井问题、开采方式以及商业化生产所面临的挑战,探讨了中国水合物地质及勘探所取得的进展、存在的问题及国外水合物勘探开发对中国的启示等。

本书可供从事天然气水合物理论研究和勘探开发的科研人员阅读,也可供欲进入这一领域者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

天然气水合物勘探开发新技术 / 唐志远著. —北京:
地质出版社, 2017. 10

ISBN 978-7-116-10597-3

I. ①天… II. ①唐… III. ①天然气水合物-勘探-
研究②天然气水合物-气田开发-研究 IV. ①P618.13
②TE37

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 250500 号

责任编辑: 柳 青 朱汝烈

责任校对: 张 冬

出版发行: 地质出版社

社址邮编: 北京海淀区学院路 31 号, 100083

咨询电话: (010)66554528(邮购部); (010)66554632(编辑室)

网 址: <http://www.gph.com.cn>

传 真: (010)66554686

印 刷: 北京地大彩印有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 6.5 图版: 8 面

字 数: 200 千字

版 次: 2017 年 10 月北京第 1 版

印 次: 2017 年 10 月北京第 1 次印刷

定 价: 38.00 元

书 号: ISBN 978-7-116-10597-3

(如对本书有建议或意见, 敬请致电本社; 如本书有印装问题, 本社负责调换)

前 言

能源是社会经济发展的基础。随着社会的进步,能源需求逐渐从煤炭及石油转向更为清洁环保的天然气。天然气水合物是由甲烷等烃类气体与水在低温高压条件下形成,具有燃烧效率高、不产生污染的特点。其与煤层气、页岩气、致密砂岩气等一道属于非常规天然气能源范畴,其资源潜力巨大。

天然气水合物作为油气勘探的新领域引起世界各国的重视,多个国家相继启动了一系列针对水合物勘探和开发的研究计划。水合物研究对中国具有特殊意义,祁连山盆地、羌塘盆地、漠河盆地等冻土带地区以及中国南海都蕴含大规模的水合物资源,政府部门、科研机构、石油公司已经纷纷开始水合物的理论研究及开发试验。

与常规油气藏相比,天然气水合物藏在储层地质结构、开采环境等方面有很大差异,水合物的勘探开发面临着巨大挑战。在勘探方面,地震勘探仍然是最常用的勘探方法,然而,对断裂和泥火山等构造有关的水合物矿藏,地震勘探方法受到很大限制。水合物开发目前仍然处于试验阶段,还未有经济有效的开采措施。并且,对水合物开发可能带来全球气候变化、海底滑塌等潜在风险;此外,水合物处于北极冻土带以及海底等恶劣环境对开发及钻井技术提出了严峻挑战。因此,水合物勘探开发新技术的研究具有重要的现实意义。

本书围绕天然气水合物的成藏机理、地球物理勘探技术以及开发工程技术等方面的研究,在继承前人研究的基础上,从理论和实验角度出发,力求深入浅出地阐述水合物勘探开发的各项关键技术。

全书共分为6章,主要包括水合物基本概念、水合物成藏条件及地质特征、水合物地球物理勘探技术、井筒及岩石物理研究、水合物开发技术与工程,以及中国水合物地质及勘探等内容。

在水合物基本概念部分,介绍了天然气水合物的成因、资源分布特点以及世界研究现状。在成藏条件及地质特征部分,介绍了水合物藏的地质构造、烃类生成体系、地球化学、以及海底微地貌特征。在地球物理成像技术部分介绍了水合物藏勘探的地震勘探和电磁勘探方法,在地震勘探方面,描述了叠后地震技术、叠前 AVO 技术,以及多波多分量地震勘探技术在识别水合物藏中的应用以及所面临的主要问题;在海

洋电磁勘探方面，描述了针对不同储层类型的海洋电磁勘探技术，复杂电阻率分布模型、水合物饱和度估算以及实例分析。在井筒和岩石物理分析部分，针对水合物测井及岩心分析技术、水合物岩石物理性质、水合物实验模拟等内容进行了阐述。在天然气水合物开采技术与工程部分，详细介绍了水合物开发的钻井、成井技术，水合物开采可能引起的事故分析，以及水合物开发模拟技术等问题。在中国水合物地质及勘探部分，系统地分析了天然气水合物在中国青藏高原、漠河地区冻土带，南海水合物勘探开发已经取得的成果，所面临的问题与挑战，以及国外水合物勘探开发新技术进展对中国的启示等一系列问题。

本书是编著者从事天然气水合物学习和研究过程中的一个初步成果，在撰写过程中，参阅了大量参考文献，同时也得到多名业内专家的指导。在此对参考文献作者和指导专家一并表示感谢！

本书涉及内容广泛，由于作者水平所限，且非常规能源勘探开发技术发展迅速，书中难免有错误和不妥之处，恳请读者和同行批评指正。

作 者

2017 年 9 月

目 录

前 言

第1章 水合物基本概念	(1)
1.1 水合物的基本性质	(1)
1.2 水合物相平衡条件	(3)
1.3 水合物形成与分解过程	(5)
1.3.1 水合物形成的动力学机制	(5)
1.3.2 水合物分解的动力学机制	(6)
1.4 水合物地球物理特征	(7)
1.4.1 实验室光谱特征	(8)
1.4.2 现场响应特征	(9)
1.5 世界范围水合物资源	(11)
1.5.1 储层类型	(12)
1.5.2 资源分布与开发效益	(13)
1.6 主要国家和地区的研究	(14)
第2章 水合物成藏条件及地质特征	(17)
2.1 水合物成藏地质构造背景	(17)
2.1.1 主动陆缘成藏构造背景	(17)
2.1.2 被动陆缘成藏构造背景	(19)
2.2 烃类气体生成体系	(21)
2.2.1 气源成因	(21)
2.2.2 气源判别	(22)
2.3 水合物地球化学特征	(22)
2.3.1 海底浅层烃类丰度异常	(23)
2.3.2 孔隙水的地化异常分析	(23)
2.4 微生物及海底微地貌特征	(24)
2.4.1 水体甲烷渗漏	(25)
2.4.2 微生物及微地貌特征	(25)
2.4.3 水合物藏地貌特征	(26)
第3章 水合物地球物理成像技术	(28)
3.1 水合物地震勘探技术	(29)
3.1.1 水合物储层弹性性质	(29)

3.1.2	叠后地震响应特征	(31)
3.1.3	叠前 AVO 响应特征	(33)
3.1.4	多波多分量地震技术	(35)
3.2	水合物海洋电磁勘探技术	(36)
3.2.1	电偶极 - 偶极法	(37)
3.2.2	长收发距瞬变电磁勘探	(37)
3.2.3	频率域 CSEM 勘探	(38)
3.2.4	水合物饱和度	(39)
第 4 章	井筒及实验岩石物理研究	(41)
4.1	水合物测井及岩心分析技术	(41)
4.1.1	水合物测井技术	(42)
4.1.2	水合物取心及岩心分析技术	(44)
4.2	水合物岩石物理建模技术	(47)
4.2.1	时间平均方程	(48)
4.2.2	加权方程	(49)
4.2.3	Biot - Gassmann 理论	(50)
4.2.4	有效介质理论模型	(50)
4.2.5	松散沉积物接触模型	(52)
4.3	实验岩石物理研究	(53)
第 5 章	水合物开采技术与工程	(55)
5.1	水合物开采方式	(55)
5.1.1	注热法	(56)
5.1.2	降压法	(57)
5.1.3	注化学试剂法	(58)
5.1.4	二氧化碳置换法	(60)
5.2	水合物开发数值模拟与实验研究	(62)
5.3	钻井工程问题	(63)
5.3.1	钻井及井喷控制	(64)
5.3.2	套管及井筒稳定性	(65)
5.4	环境问题	(66)
5.4.1	水合物对海底地质环境的影响	(67)
5.4.2	水合物对海底生态系统的影响	(68)
5.4.3	水合物对气候变化的影响	(68)
第 6 章	中国水合物地质及勘探	(71)
6.1	中国冻土带水合物勘探	(72)
6.1.1	羌塘盆地	(72)
6.1.2	祁连山	(73)
6.1.3	漠河盆地	(74)

6.2 中国海域水合物勘探 (75)

6.2.1 东海水合物成藏地质条件 (75)

6.2.2 南海水合物成藏地质条件 (76)

6.2.3 南海北部成藏远景区 (77)

6.3 中国水合物勘探开发潜力分析 (80)

参考文献 (84)

图 版

第1章 水合物基本概念

天然气水合物（简称水合物）因其外观像冰而且遇火即可燃烧，所以又被称作“可燃冰”。它是在一定条件（合适的温度、压力、气体饱和度、水的盐度、pH 值等）下由水和天然气混合时形成类冰的笼形结晶化合物。自然界形成的天然气水合物主要气体成分为甲烷，对甲烷分子含量超过 99% 的天然气水合物通常称为甲烷水合物。在标准大气压下，完全饱和的单位体积的甲烷水合物分解可产生 164 单位体积的甲烷气体。

天然气水合物是 20 世纪科学考察中发现的一种新的矿产资源，在自然界广泛分布于大陆、岛屿的斜坡地带、主动和被动大陆边缘的隆起处、极地大陆架以及海洋和一些内陆湖的深水环境。天然气水合物成为近期的研究热点，主要出于以下三个方面的考虑：首先是考虑将天然气水合物作为潜在的未来能源。据统计，全球天然气水合物的含碳量约为其他已探明化石能源（煤，石油，天然气）含碳量的两倍。因此，天然气水合物是迄今为止所知的最具价值的海底能源矿产资源，很可能在 21 世纪成为煤、石油、天然气之后的替代能源；其次，甲烷是一种温室效应气体，地层中水合物大量分解释放气体足以引起全球气候的变化；最后，天然气水合物沿斜坡、断层泄露还可能引发海啸等地质灾害。此外，在温度压力合适的情况下，天然气水合物也可能在油气运输管道中形成而造成堵塞。随着勘探走向深海和永冻土区域，这种情况可能经常发生，对油气运输来讲，抑制水合物在管道中形成也是当前热门课题。

本章主要介绍了天然气水合物的基本物理化学性质、形成和稳定存在所需的相平衡条件、形成和分解的动力学机制、地球物理特征、世界范围内的分布，以及主要国家和地区的研究现状。

1.1 水合物的基本性质

在标准大气压以及临界结冰点（0℃）温度下，水开始由液态转变为固态。此时，水分子通过有序排列，并且由氢键作用形成六边形晶体结构，体积增大。在高于临界冰点温度下，通过增加压力以及冷却的办法，水分子也可以形成复杂的晶体结构。但是，这种晶体结构中存在网络状的大大小的洞穴，导致这种复杂晶体结构的不稳定性。可以通过加入一些其他特定成分物质填充洞穴，当大部分的洞穴被填充时，晶体结构的稳定性得到增强。此时，水分子作为主体，其他物质作为客体分子，这种主客体结构就是水合物的晶体结构形式。水合物的晶体结构为笼状结构，水分子形成外围框架结构，气体作为客体分子被关在笼中，当大约 90% 的笼子被气体分子填充时形成水合物。气体分子与水分子通过范德华力相结合，因为缺少化学键的作用，客体分子可以在笼中自由旋转，这个现象可以通过光谱技术观察到。

目前为止已发现三种类型的天然气水合物的结构，即Ⅰ类、Ⅱ类和H类（图1.1）。Ⅰ类结构的水合物为立方晶体结构，笼状框架中只能容纳甲烷、乙烷以及一些非烃类的小气体分子（如氮气，二氧化碳、硫化氢等）。Ⅱ类结构的水合物为菱形晶体结构，笼状结构较大，可以容纳从甲烷到异丁烷（C1~iC4）分子。而H类结构水合物与冰类似，为六方晶体结构，具有最大的笼状框架，可以容纳分子直径大于 iC4 的有机气体分子。

Ⅰ类结构在自然界中最广泛存在，其次是Ⅱ类，自然界中H类非常稀少，该类型水合物曾经在墨西哥湾被发现。受气源成因的影响，生物成因的水合物气体成分相对单一，主要为厌氧细菌还原生成的甲烷，表现为Ⅰ类结构；热成因的水合物气源来源于深部油气的裂解，气体成分比较复杂，可能包含Ⅱ类和H类结构。

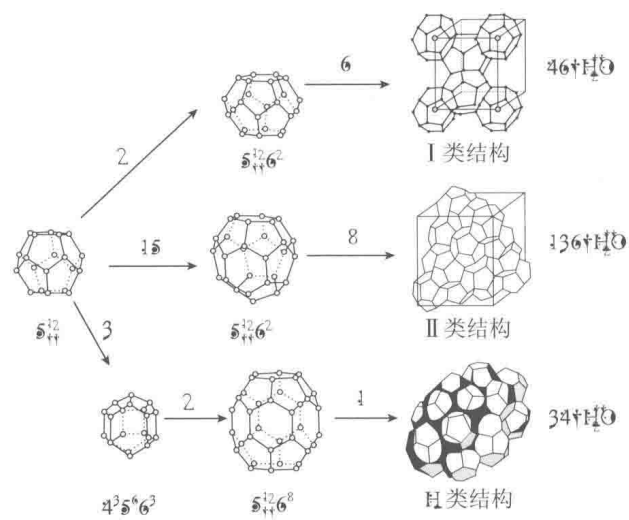
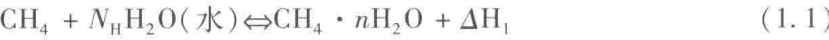


图 1.1 天然气水合物的三类分子结构示意图

（图中笼形结构下方数字代表晶体结构，如5¹²代表晶体结构为五边形十二面体；箭头上数字为不同水合物类型所需笼子数目）

天然气水合物的笼形结晶化合物可用 $M \cdot nH_2O$ 来表示，M 代表水合物中的气体分子，n 为水分子数。组成天然气的成分如 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 等同系物以及 CO_2 、 N_2 、 H_2S 等可形成单种或多种天然气水合物，除了气体，有些流体，像氧杂环戊烷也可以和水分子结合形成水合物。自然界形成天然气水合物主要为甲烷水合物，可以用以下方程描述其形成过程：



式中： N_H 为水分子数，对甲烷水合物，近似值为 6。水合物的形成是放热反应，分解吸收热量。对上式中水合物的形成， $\Delta H_1 = 54.2 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta H_2 = 18.1 \text{ kJ/mol}$ 。

天然气水合物的密度可以在 $0.8 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 之间变化，取决于形成水合物的气体成分、温度、压力及分子结构。甲烷水合物的密度近似为 0.91 g/cm^3 ， 1 m^3 饱和甲烷水合物在常温常压下能分解成 164 m^3 甲烷和 0.8 m^3 水。水合物分解吸收热量，以打破水分子间的氢键和客体分子与水分子间的范德华力作用，生成气体和水，分解只需要不超过本身蕴含能量的 15%。与石油和煤炭相比，天然气水合物是一种高效清洁的能源。表 1.1 为Ⅰ类水合物蕴含能量与常规能源的对比。

表 1.1 水合物与常规能源的能量密度对比

能源类型	密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	能量密度/($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$)
CH_4 (气体)	0.666	3.77×10^4
CH_4 (LNG)	420	2.12×10^7
CH_4 (I类水合物)	910	6.2×10^6
液态氢	70	8.5×10^6
汽油	740	3.26×10^7
航空煤油	780	3.39×10^7
柴油	780	3.71×10^7

1.2 水合物相平衡条件

充足的气源、合适的温度压力和储集空间是形成天然气水合物的基本要求。自然界中的天然气水合物赋存于海底沉积物和永久冻土带中。研究表明全世界 90% 的海洋中某一深度下均有适宜水合物存在的温度压力环境。天然气水合物稳定带 (Gas Hydrate Stable Zone, 简称 GHSZ) 控制着天然气水合物的成矿作用、分布规律和演化过程。术语 “GHSZ” 并不意味着该区域内一定有水合物, 而是如果有水合物形成, 可以在此区域内稳定存在。除压力、温度以及海水盐度等控制参数之外, 还需要有充足的甲烷来源, 只有在孔隙流体中甲烷浓度大于该压力和温度下的溶解度时候才能形成水合物。天然气水合物在陆缘普遍存在, 因为这些区域有大量泥沙涌入, 携带的大量有机质被迅速掩埋, 在缺氧条件下有机质转化成甲烷。GHSZ 厚度与水深、底层水温度、压力、地温梯度、孔隙水盐度、天然气成分有关。在该深度范围内, 只要沉积物中有足够的孔隙空间, 充足的甲烷来源和水, 就有可能形成天然气水合物, 具体分析如下:

(1) 地层的温度和压力

地层温度和压力是影响水合物稳定的主要因素。受地表温度、地温梯度和地层埋深等的影响, 在纯水 - 甲烷体系中, 大陆极地地区 (地表温度低于 0°C) 甲烷水合物深度上限是 150m; 大洋中 (海底温度约为 $0 \sim 3^{\circ}\text{C}$) 甲烷水合物一般产于水深 300m 以下的沉积层中 (Makogon, 1997)。海底温度可以通过直接测量获得准确数据, 海水温度随水深变化而变化。在低纬度地区, 受大气温度的影响, 海水水温较高, 并且具有较高的变化区间; 在中高纬度地区, 海水温度及变化梯度均低于低纬度地区。

(2) 地温梯度

地温梯度直接影响地层温度, 是决定 GHSZ 厚度的一项重要参数。相同水深条件下, GHSZ 厚度通常在高地温梯度区域较薄, 而低地温梯度区域较厚。地温梯度是地壳内部热流和岩石热导率的函数, 与热流成正比, 与沉积物的热导率成反比。不同沉积盆地或者同一沉积盆地不同构造部位, 由于沉积物岩石成分、密度、孔隙度以及含水量等因素限制, 其热导率也会在横向和垂向上有所变化, 而具有不同的地温梯度, 从而 GHSZ 厚度也不一样。例如, 在泥底辟构造中, 由于泥岩热导率差, 导致泥底辟内部温度高, 而上覆地层温

度低，泥底辟之下 GHSZ 变厚；与此相反，盐底辟之上 GHSZ 厚度则变薄。此外，深部大断裂和火山活跃带均能导致局部地温的升高，使 GHSZ 变薄。

(3) 气体成分

相同温度压力条件下，气体成分差异也会对 GHSZ 厚度产生影响。Max 等（1996）通过对甲烷-纯水体系物化条件试验说明，当甲烷中加入少量其他气体（如二氧化碳、乙烷）时，水合物-气体相边界将发生移动，水合物稳定性增强，GHSZ 变厚。

(4) 孔隙水含盐度

孔隙水含盐度变化会影响水合物稳定带厚度。当孔隙水盐度增加时，水合物-气体相边界将发生移动，GHSZ 变薄。在一个区域内海水的盐度在横向和垂向是变化的，因此在不同部位，GHSZ 底界面的深度也不一样。一般情况下，海水深度小于 150m 时，含盐度随水深增大而增加，当水深在 150m~500m 时，含盐度随水深增大而减小；当水深 500m~1500m 时，含盐度又随水深增大而增加；当水深大于 1500m 时，含盐度基本稳定在 34.6% 左右。

图 1.2 显示了 CH₄ 水合物维持稳定所需要的温度和压力条件。可以看出水合物在高温下保持稳定需要更高的压力（例如，高于 15℃ 时维持稳定需要大于 10MPa 的压力）。水合物稳定相边界取决于气体成分和盐离子浓度。一方面，压力相同条件下，添加少量的 CO₂、H₂S、C₂H₆ 或 C₃H₈，可以将稳定曲线推至更高的温度，增加水合物的稳定性；另一方面，增加孔隙流体盐度，会抑制水合物的稳定性。与纯水相比，在盐水饱和度为 33% 时，水合物分解温度将下降 1.1℃（Kvenvolden, 1998）。此外，深海沉积物的物理性质和表面化学特征也会影响天然气水合物的稳定性，同时降低稳定带的厚度，目前的研究一般不考虑这些因素。水合物稳定带厚度主要取决于地温梯度和海水深度，随着水深的增加而增厚；当水深不变时，水合物厚度取决于地温梯度。

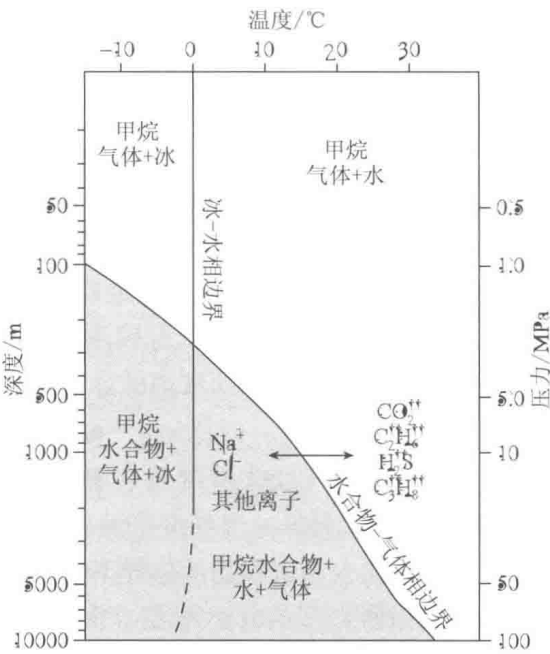


图 1.2 天然气水合物稳定相图

在海底沉积物受温度及压力条件限制方面,一般情况下,海水温度随深度增加而降低,海底之下地层温度主要受地温场影响。海洋环境温度压力场与水合物稳定相边界共同定义了 GHSZ。由于天然气水合物密度比水小,海水中如果存在水合物将会浮至水面发生分解,因此,海洋中水合物存在于海底沉积物孔隙中。水合物的稳定主要是温度(地热梯度)和压力的函数。大多数水合物稳定性研究假设为静水孔隙压力梯度,然而在超压地区,超压导致水合物稳定带底部下移。

1.3 水合物形成与分解过程

水合物形成与分解以及随时间变化的动力学模拟是一个三相(水合物相、流体相、气体相)反应过程,同时也是一个包含热传导、质传导和生成水合物的复杂反应过程。水合物成核和生长作用具有时变特征,给测量和建模带来困难。相比之下,对水合物稳定存在的温度和压力条件的热力学特征已有很好认识。监测水合物形成过程的困难很大程度上因为成核作用的随机性和实验设备对数据的影响。

在水合物的形成、分解和分布模型研究方面,考虑的影响因素主要包括:①深海沉积物埋藏史(沉积物压实引起的孔隙度和渗透率降低、流体驱替、温度和压力随时间变化、有效应力变化、热通量)。②原位地层 TOC 含量和溶解在孔隙水中的甲烷。③孔隙含气饱和度、压力、温度和流体盐度变化引起的水合物形成、分解和重新分布,水合物形成和分解被视为动态平衡过程,地质时间尺度将不再是重要影响因素。④硫酸盐在水合物还原带中的抑制作用。⑤游离气出现在 GHSZ 之下的可能性。⑥渗透性储层中的多相流体,水合物的形成与分解是引起渗透率变化的主要因素。

1.3.1 水合物形成的动力学机制

与热传导和聚合效应相比,水合物本征动力学机制近期被证明是水合物生长的次要因素。Englezos et al. (1987) 通过与高压搅拌容器中水合物的生长实验数据对比,提出了甲烷、乙烷和两者混合气体的水合物生长的 Englezos - Bishnoi 动力学模型。Englezos 假设水合物形成过程包含三个步骤:自由气溶解于流体、气体分子在流体中扩散到水合物骨架附近、气体分子被水合物笼状结构吸附。Englezos - Bishnoi 动力学模型是基于 I 类水合物模型数据建立,对 II 类和 H 类水合物的适用性未知。

(1) 聚块传递效应

Skovborg et al. (1994) 通过分析 Englezos - Bishnoi 动力学模型发现了两个限制因素:①模型不包含二次成核作用,所有粒子相同大小和相同的增长速度。②没有考虑聚块传递效应的影响。Skovborg 认为可以用聚块传递控制方程建立模型模拟整个水合物形成过程。然而 Skovborg - Rasmussen 模型受系统误差影响严重,更像一个数值拟合模型,缺乏理论意义。

(2) 热传导模型

水合物薄膜沿着水-气体界面横向生长过程非常复杂。Uchida 模型基于浸在 CO_2 液体中的水滴表面的水合物生长实验数据。该模型中,仅在水合物薄膜前面发生水合物结

晶作用,并由三相流体(水-客体分子-水合物)温度控制。假设热传导稳定,并且通过薄膜表面转移的热量与水合物结晶产生的热量达到平衡。Uchida 模型的主要缺陷是缺少物理依据。在高压下,直接测量水合物薄膜厚度一般比薄膜横向生长长度难度更大。

Mori et al. (2001) 基于水体和液化气体两种流体界面的水合物薄膜生长数据建立了水合物横向生长模型。该模型中,流体界面发生与水合物薄膜生长速度相同的对流作用。假定流体界面发生稳定的热对流传导,水合物薄膜具有半圆形前部,与 Uchida 模型一致,受三相平衡温度控制。在水合物薄膜生长速度与热传导关系方面,Mori 模型比 Uchida 模型与实验数据更温和。该模型主要缺陷是,水合物聚合体的密度接近水,横向生长的水合物薄膜并不会驱替前面的水,而是在原位由水转换为水合物,几乎不发生对流作用。

Freer et al. (2001) 基于甲烷气体和水界面的水合物薄膜生长实验数据,建立一维热传导水合物生长模型。模拟结果显示水合物薄膜生长速度比实验数据慢很多。

Mochizuki et al. (2013) 认为水合物薄膜初始非常薄,薄膜可能为具有很强的弯曲度凸轮廓,而不是平面,并据此建立了热传导二维模型。假定水合物薄膜横向生长比厚度变化更快,水合物只在薄膜前部生长,受三相平衡温度控制,不发生客体分子和水分子的相对移动,薄膜表面散失的热量与水合物生长产生的热量平衡。

水合物生长模型的构建是一个巨大挑战,目前,所有的模型都包含针对不同条件的匹配系数;大多建立在高压条件下,对管道内水合物形成过程缺乏适用性;大多数水合物生长模型大多基于 I 类水合物实验数据;并且在水合物生长过程中存在亚稳态,模拟中未考虑这些因素的影响。

1.3.2 水合物分解的动力学机制

水合物分解对开发水合物藏或者防止油气运输管道堵塞意义重大。目前建立的水合物分解模型大多基于热传导方程,还有一些基于动力学理论。Moridis (2002) 通过与水合物分解实验数据的比较显示,水合物分解中热传导起决定作用,而不是本征动力学因素,这一现象与热传导控制的冰化过程类似。只有在水合物分解早期,过程可能被本征动力学控制。因为在分解过程中热量被消耗,温度迅速下降到稳定界面,水合物内部到表面存在温度梯度,分解过程后期受热传导控制。

基于热传导控制方程,堵塞管道的水合物沿直径方向分解,而不是沿着轴线方向。分解一小段时间后水合物塞直径变小,仍保留在管道中心,周围被水包围,通过水传导热量供水合物进一步分解。图 1.3 为 X 射线 CT 扫描图像,提供了甲烷水合物岩心沿直径分解的直接证据,其中图序号(顶部)1~8 表示 0~245min 时间(底部)内,压力由 4.65MPa 下降至 3.0MPa,水合物岩心温度从 277K 下降至 274K。

海底环境下 CH_4 和 CO_2 水合物的分解率测试结果显示,海底条件提供了恒定的温度和压力,很大程度上消除了热传导效应影响。水合物分解速率只与客体分子有关,结果表明, CO_2 水合物比 CH_4 水合物分解更快,可能与 CO_2 的高水溶性有关。水合物分解的核磁共振研究表明,本征动力学不是水合物分解过程的主要影响因素。甲烷水合物分解过程显示缺乏中间状态(活跃状态),并没有显示笼状晶体分解由大到小的优先顺序。

“自我保护效应”可以让水合物在脱离所需的温度压力条件后的一段时间内维持稳

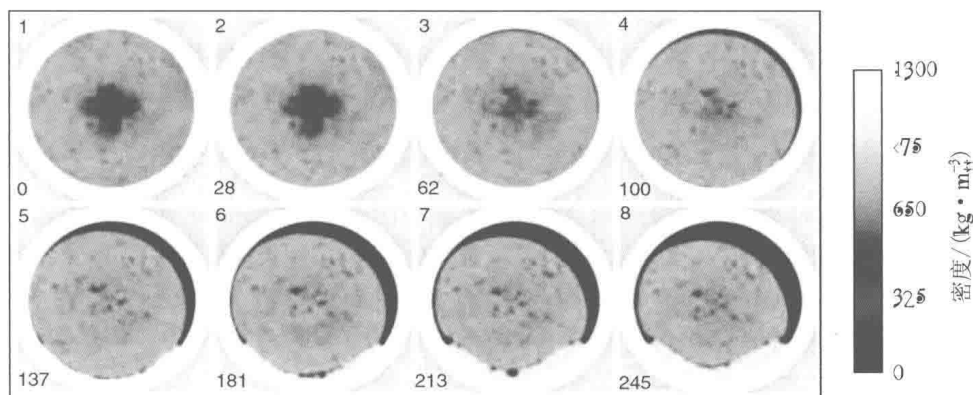


图 1.3 X-射线 CT 扫描图像显示水合物沿直径方向分解
(据 Gupta, 2007)

(图中左上角数字表示不同扫描次数, 左下角数字为此次扫描离初始时间间隔, 单位: min)

定。Stern 等 (2003) 在 242K ~ 271K 温度范围观测到“自我保护效应”, 压力迅速下降到 0.1MPa。随后观测到短暂的快速分解相释放水合物 5% ~ 20% 体积的甲烷。在气体释放过程中, 甲烷隔热冷却和热量吸收作用同时发生。在这个短暂分解相之后, 甲烷水合物维持“亚稳态”2 ~ 3 个星期, 取决于分解温度。CO₂ 水合物 (I 类) 也存在这种“自我保护”现象。然而, C₂H₆ - CH₄ 水合物 (II 类) 和 C₃H₈ 不存在“自我保护”。“自我保护”的具体原因还不明确。冰 - 屏蔽作用可以解释残余水合物 (<8%) 在温度缓慢上升和低温并且快速降压引起的“自我保护”效应。然而, 冰保护不足以解释甲烷水合物在 242K ~ 271K 温度条件下的异常现象。Kuhns et al. (2004) 基于中子衍射和电镜扫描数据认为, “自我保护”可能由于冰在 240K 左右温度时具有明显的韧化效应引起, 在 240K 温度以下, 冰覆盖了水合物晶体间孔隙, 阻止气体扩散。

综上所述, 水合物分解具有以下特征: ①堵塞管道的水合物分解方向为沿直径方向而不是轴线方向。②X 射线 CT 图像清晰地显示岩心水合物分解过程, 可获得原位地层条件下准确的密度剖面。③水合物分解为吸热过程, 受热传导控制, 科罗拉多矿业学院建立的 CSM 热传导模型已得到工业界认可。④CH₄ 水合物和 CO₂ 水合物在大气压和 242K ~ 271K 条件下, 自我保护效益维持时间为 2 ~ 3 周, 这个现象可以用于水合物运输存储。

1.4 水合物地球物理特征

针对冻土带和海底潜在的水合物资源, 人们进行了大量的野外考察和实验研究。水合物地球物理勘探方法包括地震、测井、重力、热流扩散、电磁技术和地化勘探等, 其中最普遍使用的为地震勘探。最初观测到海洋沉积物中的水合物是在 20 世纪 70 年代, 通过地震数据似海底反射 (BSR), BSR 被当作是水合物稳定带的底界面的标志, 代表水合物层以及下伏游离气层的声波阻抗差异。在测井曲线上天然气水合物层具有高纵波速度、高电阻率和扩径严重等特点。通过光谱特性实验可以帮助对水合物的晶体结构、气体成分、同位素等进行分析。

1.4.1 实验室光谱特征

(1) X 射线衍射

X 射线衍射是用于研究水合物的晶体结构的最早期技术。被用来识别主要的结构类型 (I 和 II)，确定晶体的空间结构。当 X 射线 (或中子) 定向到晶体样品，相长干涉效应产生尖锐的 Bragg 峰值。图 1.4 显示了冰中形成 CO₂ 水合物引起的一系列的 X 射线衍射效应。峰值特征受水合物和冰的晶体结构影响。随着时间的推移，CO₂ 水合物产生的 X 射线衍射能量增强 (冰的减弱) 直接与其含量有关。

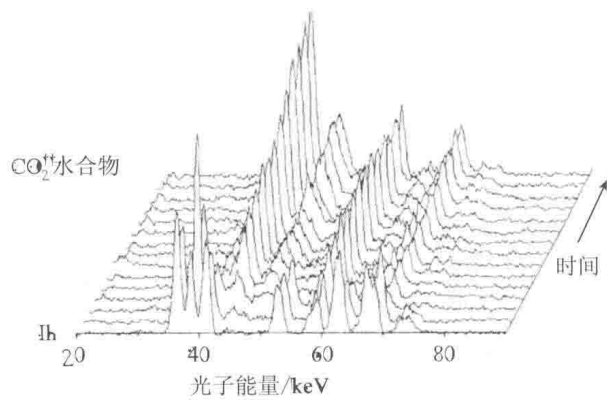


图 1.4 X 射线衍射效应显示了 CO₂ 水合物在冰中增长

(Ih 指六角形冰晶，第 1 条线是 Ih 冰晶的波谱，后面的是随时间推移 CO₂ 水合物逐渐增多后波谱)

(2) 核磁共振光谱法

核磁共振 (NMR) 光谱法是研究天然气水合物物理和化学性质最强大的工具之一。当放置在静态磁场，一些核具有核自旋性质并且吸收电磁辐射 (取决于电磁波波长)。吸收频率 (通常称 ppm，即 10⁻⁶) 通常与核周围环境有关。图 1.5 所示，甲烷水合物分解的 ¹³C 的 NMR 光谱显示甲烷气相的增加，水合物峰值降低。因为 I 类水合物存在两种笼状结构，峰值各不相同，从图中可以确定该水合物包含两种笼状结构。

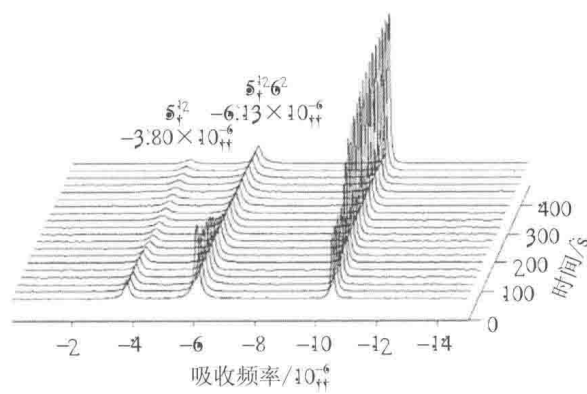


图 1.5 水合物分解时间相关的 ¹³C NMR 光谱

(3) Raman 光谱法

Raman 光谱法是另一种探测分子环境的分析技术，可用于测量高压下水合物的非破坏

性技术，比如通过蓝宝石高压晶格窗口。这种技术使用激光聚焦于样品，大部分激光光子弹性散射（与激光能量相同），小数量的光子非弹性散射（与激光能量略有不同）。CH₄分子弹性震动，特定震动吸收（Raman 位移）能量受分子周围环境影响，游离气和水合物中的 CH₄ 产生的能量和峰值都不相同。CH₄ 峰值范围也可以用于区分水合物不同笼状结构。

(4) 热量扫描差异法

热量扫描差异法（DSC）是一种差异分析技术，评价加热和冷却周期中，热含量（ ΔH ）随温度变化方程。 ΔH 随时间的变化也可以通过恒温操作模式监测。这项快捷通用的技术在 1980 年起已经引入到水合物研究，只需要少量样品（微毫克），可以在高压下测试。

这种技术的最新版本为调制热量扫描差异法（MDSC），可以分两条曲线：一条为可逆热力学现象；另一条为不可逆动力学现象。对水合物，可逆热力学现象曲线非常有用，因为这些响应特征用常规方法难以检测到。

1.4.2 现场响应特征

最初观测到海洋沉积物中的水合物是通过地震数据的“似海底反射”（简称 BSR）。水合物稳定性受温度影响，BSR 所在深度为海底沉积物地热梯度的划定提供了参考。BSR 反射在地震资料上特征明显，具有与海底近似平行、相位反转、与沉积层系斜交、BSR 之上出现振幅空白带等特点。地震勘探频率范围一般为 30 ~ 120Hz，对应分辨率 12m ~ 24m。大洋钻探计划（Ocean Drilling Program，简称 ODP）对环太平洋边缘大陆斜坡（秘鲁，智利，哥斯达黎加，俄勒冈州/华盛顿，日本）以及大西洋的美国被动边缘（如：布莱克海脊）等多个 BSR 区域进行了岩心取样，目的是了解海洋中水合物特征、分布以及富集规律。

(1) 地震响应特征

天然气水合物赋存在沉积物孔隙中会引起沉积物物理特性发生变化。如图 1.6 所示，相对于海底浅层沉积物，水合物储层的高纵波速度和横波速度特征，含天然气水合物的沉积层纵波速度一般会有所提高。水合物在地层中的赋存状态分为胶结型和非胶结型，在胶结条件下，水合物附着于沉积物颗粒表面或者作为骨架的一部分，沉积物纵、横波速度均有明显提高，并且深度胶结导致在整个储层段速度差异不明显，出现空白反射特征；在非胶结条件下，水合物分散于孔隙流体中填充孔隙，此时沉积物纵波速度仍有所提高然而横波速度变化不明显。此外，水合物还是很好的绝缘体，含天然气水合物的沉积层往往具有更高的电阻率。天然气水合物导致地震速度和电

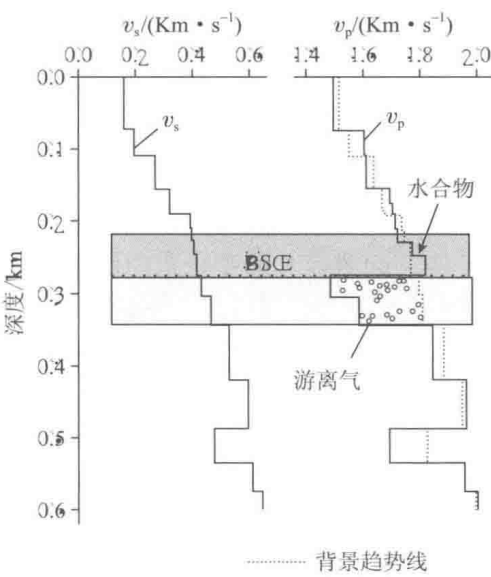


图 1.6 水合物储层纵波和横波速度特征示意图