



当代石油和石化工业技术普及读本

天然气水合物

于雯泉 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

和石化工业技术普及读本

天然气水合物

于雯泉 编著

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

天然气水合物 / 于雯泉编著. —北京: 中国石化出版社, 2017. 5

(当代石油和石化工业技术普及读本)

ISBN 978-7-5114-4301-4

I. ①天… II. ①于… III. ①天然气水合物-普及读物 IV. ①P618.13-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 067509 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号

邮编: 100020 电话: (010) 59964500

发行部电话: (010) 59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 3.625 印张 67 千字

2017 年 5 月第 1 版 2017 年 5 月第 1 次印刷

定价: 16.00 元

目 录

1	引言	(1)
2	天然气水合物的结构与形成	(10)
2.1	天然气水合物的结构	(10)
2.2	天然气水合物的形成类型	(14)
2.3	天然气水合物的形成条件	(16)
2.4	天然气水合物的成藏模式	(26)
3	天然气水合物的分布与勘探技术	(33)
3.1	天然气水合物矿藏的特点与分布	(33)
3.2	天然气水合物的识别标志	(39)
3.3	天然气水合物的勘探技术	(60)
4	天然气水合物的开发技术	(69)
4.1	天然气水合物的资源评价	(69)
4.2	天然气水合物的开发技术	(76)
4.3	天然气水合物的试采进展	(85)
5	天然气水合物的资源与风险	(95)
5.1	天然气水合物的资源前景	(95)
5.2	天然气水合物的风险	(101)
5.3	冰与火之歌	(105)

1 引 言

冰与火在人们的认知中是矛盾的两方，两者不可共存，而在世界各国的神话故事中，时常可以见到用冰中燃火的奇观来展示神奇的秘境或神明的威严。可是，随着人类科学探索的脚步向前迈进，冰中燃火不再是神秘不可揣度的奇迹，而是实实在在的普通科学现象。

自 20 世纪 60 年代以来，人们陆续在冻土带和海洋深处发现了一种可以燃烧的“冰”^[1-2]，这种“冰”触手冰冷，融化后确实是水，可却能够点燃生火(图 1-1)，这就让当时的人们十分的挠头，但随后大家就想起了一类化学物质——水合物，这种可以燃烧的“冰”是不是就是一种含有可燃气体的水合物呢？

其实人们认识气体水合物的历史已经超过了 200 年，早在 1810 年，英国皇家学会会员 Humphrey Davy 就在实验室中人工合成了 Cl_2 水合物^[3-4]，随后，法国、美国等许多国家的化学家们也成功地合成了一系列的气体水合物，这些多为 Cl_2 、 SO_2 、 H_2S 、 CO_2 等常见气体的水合物。在 1888 年，法国科学家 Villard 确定了 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 等水合物的存在，而这些气体水合物都是可以燃烧的。

后来，随着石油天然气工业快速发展，油气运输业



图 1-1 燃烧的可燃冰

日渐繁茂，在 20 世纪 30 年代，人们发现输气管道中很容易形成白色的冰状固体，这些固体对管道而言是堵塞物，给天然气输送带来了很大的麻烦(图 1-2)。后来，美国科学家 Hammerschmidt 研究后认为这些冰状固体其实是天然气的水合物，他认为在天然气输送过程中，由于压力较大，在温度较低时很容易形成各种水合物，从而会堵塞输送管道。这时，人们开始注意到气体水合物的工业重要性，从负面加深了对气体水合物及其性质的研究^[5]。当时，美国天然气协会委托美国矿务局对水合物进行研究，重点是分析气体水合物的形成与溶解方面，从而分析在工业条件下水合物的预报和清除。也正是在这一时期，水合物的研究获得了快速的发展，其晶体结构得到了确定，基于统计热力学的水合物热力学模

型诞生，热力学抑制剂也在油气生产和运输过程中得到了广泛地应用。

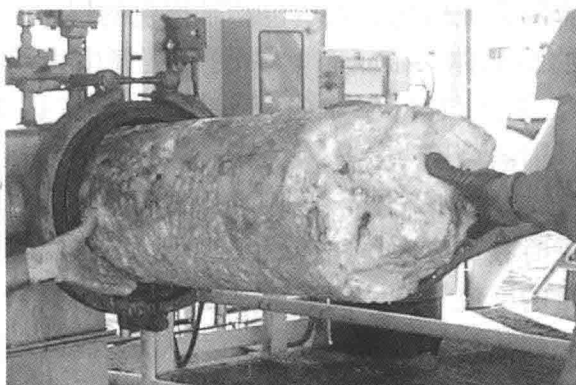


图 1-2 输气管道中的水合物

到了 1965 年，前苏联在西西伯利亚永久冻土带探索麦索亚哈气田时首次在地层中发现了天然气水合物矿藏，并在 1969 年开始采用注热、化学剂等方法对其进行开采，从而引起了多国科学家的注意。随后的 1972 年，美国在阿拉斯加北部利用加压桶首次从永冻土层中取出了气体水合物实物^[6]，1974 年在加拿大的马更些三角洲也发现了天然气水合物，从而掀起了 20 世纪 70 年代以来空前的水合物研究热潮。

随着对天然气水合物的不断发现，科学家们对其研究也不断深入，其概念也越来越明确，目前获得广泛认可的定义是由水和天然气气体分子(主要为甲烷)在中高压和低温环境条件下混合形成的冰态、结晶状笼型化合物^[7-8]。因其外观像冰，且遇火即可燃烧，所以又被

称为“可燃冰”。它是自然界中天然气存在的一种特殊形式，主要分布在深水环境和冻土带，自然界发现的天然气水合物多成白色、淡黄色和暗褐色的层状、块状或分散状的结晶体，由于自然界的天然气中甲烷含量最高，所以天然气水合物中甲烷含量也高达 80% ~ 99.9%，因而可以点燃。因为其形成时需要高压，所以 1m^3 天然气水合物可转化为 164m^3 的天然气和 0.8m^3 的水。开采时只需将固体的天然气水合物升温减压就可释放出大量的甲烷气体。而且天然气水合物燃烧后几乎不产生任何残渣，污染比煤、石油、天然气都要小得多，是一种较为清洁的能源，而且其储量巨大，据研究人员估算，全球天然气水合物的资源总量换算成甲烷气体可达 $1 \times 10^{15} \sim 2.1 \times 10^{15} \text{m}^3$ ，有机碳总量相当于全球已探明的石油、煤和天然气的两倍^[7]。因此，天然气水合物被认为将是 21 世纪的重要替代能源之一。

固体状的天然气水合物往往分布于水深大于 300m 的海底沉积物或寒冷的永久冻土中，而海洋中天然气水合物的资源量是陆地冻土带的 100 倍以上^[8]。海底天然气水合物依赖巨厚水层的压力来维持其固体状态，其分布可以从海底到海底之下 1000m 的范围以内，再往深处则由于地温升高其固体状态遭到破坏而难以保存。所以，对大洋进行钻探的各类科考项目都将探索与获取天然气水合物列入到研究计划中。从早在 1968 年由美国国家科学基金 (NSF) 资助的深海钻探计划 (DSDP)，到 1985 年正式开始的大洋钻探计划 (ODP) 都对海洋沉积

中的水合物进行了探索，在 1982 年，Glomar Challenger 号科考船在危地马拉附近沿海采集到了 1m 长的含有大量天然气水合物的沉积物样品，随后在美国大陆边缘地区以及哥伦比亚与秘鲁岸外的中美海沟处也都采集到了水合物岩心(图 1-3)，这极大的提高了国际学者们对天然气水合物的研究热情。2003 年实施的综合大洋钻探计划(IODP)和 2013 年开始进行的国际大洋发现计划(同样简称 IODP)都将天然气水合物作为一项重点探索研究的内容。

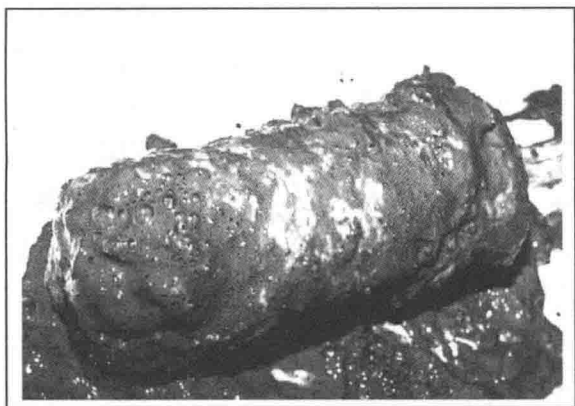


图 1-3 天然气水合物的岩心样品(ODP164, 1998)

由于天然气水合物具有巨大的经济价值和重要的战略意义，世界各国的政府部门也意识到对天然气水合物研究的重要性。20 世纪 80 年代，很多发达国家和发展中国家都将天然气水合物列入到国家的发展战略中。其中美国和日本率先制订了全面的天然气水合物研究发展

计划，由政府出资投入研究，对本国专属经济区和国际海底区域进行调查研究，内容包括天然气水合物的成藏机理、勘探开发技术、对环境的影响等。例如，日本在1994年建立了第一个大规模的国家天然气水合物研究计划“天然气水合物研究及推进初步计划”，年投入3000万美元，其内容包括周边调查、资源评估和开发技术等方面，后来又制定了简称“MH21”的开发计划，其研究内容为资源评估、开采与模拟和环境影响三大方面。随后，印度、韩国、英国、德国、俄罗斯、巴西等国家也先后制订了天然气水合物开发技术研究与发展规划。

我国对天然气水合物的研究起步较晚，1990年中国科学院兰州冰川冻土研究所冻土工程国家重点实验室与莫斯科大学合作，人工合成了甲烷水合物并对其性质进行了分析。1992年以后，我国陆续出现了系统介绍气体水合物的各类文献。在1995年，我国正式加入了ODP大洋钻探计划；在1998年召开的“中国21世纪能源科学发展战略思考研讨会”上，中科院与中国海洋石油天然气总公司都将天然气水合物作为能源资源提出来作为研讨会议题之一；2002年，国家“863计划”关于水合物资源调查关键技术研究项目启动；2006年，国家“863计划”启动天然气水合物勘探开发关键技术研究重大专项；2007年5月，国土资源部在我国南海神户海槽钻探中取得了天然气水合物的实物岩心；2008年11月，在青藏高原祁连山脉木里地区的永久冻土带钻

获了实物样品，这一发现也突破了陆域天然气水合物只存在于两极冻土带的认识^[9]，是全球首次在中低纬度高山冻土区发现天然气水合物实物样品(图1-4)；2011年，国务院批准设立了新的天然气水合物国家专项；2013年5月~2013年9月，中国地质调查局广州海洋地质调查局在珠江口盆地东部海域实施了3个航段共计102天的钻探取样工作，开展了10口井的钻探取心，均钻获实物样品；2013年8月，在青海省天峻县木里镇DK-9科学钻探试验井中，成功钻获天然气水合物实物样品，单层厚度超过20m；2016年6月25日上午，广州海洋地质调查局通报，继在我国南海发现大面积可燃冰分布后，我国首次在南海北部陆坡西部海域发现规模空前的活动性冷泉“海马冷泉”，分布面积约618km²。天然气水合物的研究与探索已经在我国呈加速之势。

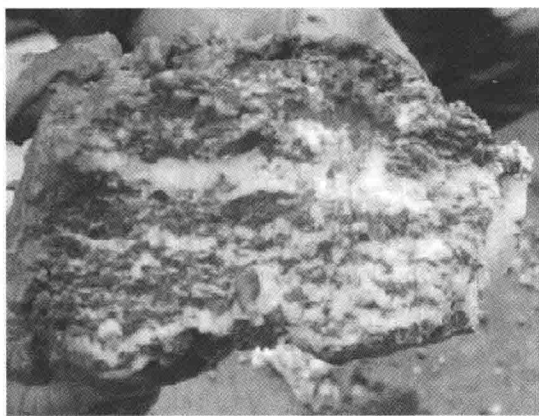


图1-4 冻土带中的天然气水合物

目前,天然气水合物的研究已经发展成为包括天然气水合物地质学、天然气水合物地球化学、天然气水合物地球物理调查技术、天然气水合物工程地质学及天然气水合物与全球气候变化关系学在内的一系列新兴学科。可以预测,在不远的将来,天然气水合物将成为化石能源中的主角。

参考文献

- [1] Boswell R. Resource potential of methane hydrate coming into focus [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56(1-3): 9-13.
- [2] Makogon Y F. Natural gas hydrates: A promising source of energy [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2010, 2(1): 49-59.
- [3] 姚伯初编译. 天然气水合物的发现和研究历史 [J]. 国外地质, 2000, (1): 1-11.
- [4] 吴时国, 王秀娟, 陈瑞新, 等. 天然气水合物地质概论 [M], 科学出版社, 2015.
- [5] 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): 330-339.
- [6] Collett T S. Natural gas hydrates of the Prudhoe Bay and Kupruk River area, North Slope, Alaska [J]. AAPG Bulletin, 1993, 77(5): 793-812.
- [7] Paull C K, Dillon W P. Natural gas hydrates: Occurrence, distribution, and detection [J]. American Geophysical Union Geophysical Monograph, 2001, 124: 3-18.

- [8] Sloan E D, Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases [M]. CRC Press, 2008.
- [9] 张永勤. 国外天然气水合物勘探现状及我国水合物勘探进展[J]. 探矿工程, 2010, 31(1): 15 - 19.

2 天然气水合物的结构与形成

天然气水合物是大自然给予人类的宝贵资源，就像神话故事中普罗米修斯的火焰给予了凡人光明与温暖，天然气水合物也给受到化石资源日益短缺困扰的各国政府带来了希望。那么它究竟是什么东西，它是如何形成的呢？

2.1 天然气水合物的结构

天然气水合物 (natural gas hydrate, 简称 gas hydrate) 是由天然气与水分子在高压 (大于 30 个大气压或 3MPa) 和低温 ($0 \sim 10^{\circ}\text{C}$) 条件下合成的一种固态类冰的、非化学计量的笼形结晶化合物，遇火即可燃烧 (图 2-1)。组成天然气的成分，如甲烷等同系物以及二氧化碳、硫化氢等可形成单种或多种天然气水合物。形成天然气水合物的主要气体为甲烷，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 (methane hydrate)，分子式为： $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，现已证实分子式为 $\text{CH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。

在自然界发现的天然气水合物多呈白色、淡黄色、琥珀色、暗褐色的轴状、层状、小针状晶体或分散状

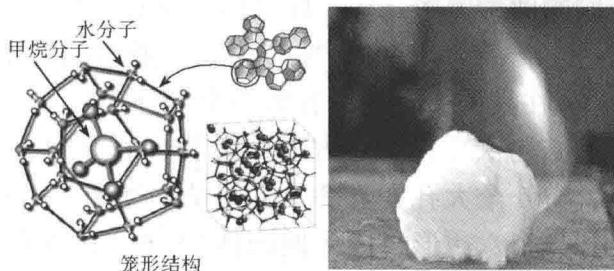


图 2-1 天然气水合物的结构

晶体^[1-2]，其密度为 $0.912\text{g}/\text{cm}^3$ ，小于冰的密度 ($0.916\text{g}/\text{cm}^3$)。它可在低于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度环境存在，也在高于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度环境存在。天然气水合物中，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，气体和水之间没有化学计量关系。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(分子间作用力)。如果不考虑客体分子，空的水合物晶格可以被认为是一种不稳定的冰，而当这种不稳定的冰的孔穴有一部分被客体分子充填后，它就变成了稳定的气体水合物。

水合物的稳定性主要取决于冰的孔穴被客体分子充填的比例，被充填的比例越大就越稳定，而被充填的比例则取决于客体分子的大小及其气相逸度。目前已经发现的水合物晶体结构(按水分子的空间分布特征区分，与客体分子无关)有 3 种，即 I 型结构、II 型结构和 H 型结构^[2-4]。I 型结构和 II 型结构的水合物晶格都具有

大小不同的两种笼形孔穴，H 型结构则有 3 种不同的笼形孔穴(图 2-2)，而一个笼形孔穴一般只能容纳一个客体分子(在高压时也可容纳两个氢分子)。

I 型结构水合物为立方晶体结构，它共包含 46 个水分子，有 6 个大孔穴和 2 个小孔穴。大孔穴由 12 个五边形和 2 个六边形组成十四面体($5^{12}6^2$)，共有 24 个水分子组成扁球形结构；小孔穴为五边形十二面体(5^{12})，共有 20 个水分子组成球形结构。I 型结构水合物的结构式为 $2(5^{12})6(5^{12}6^2) \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ ，其分子式为 $8\text{M} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{M} \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$)，M 表示客体分子，5.75 称为水合数。I 型结构水合物在自然界分布最为广泛，其容纳的客体分子直径要小于 0.52nm，目前发现的客体分子主要是甲烷(CH_4)、乙烷(C_2H_6)这两种小分子的烃以及 N_6 、 CO_6 、 H_6S 等非烃分子。

II 型结构水合物为菱型晶体结构，由 136 个水分子组成，共包含 8 个大孔穴和 16 个小孔穴。大孔穴由 12 个五边形和 4 个六边形组成准球形的十六面体($5^{12}6^4$)，由 28 个水分子组成；小孔穴同样是五边形十二面体(5^{12})，但直径上略小于 I 型结构的小孔穴。II 型结构的的结构式为 $16(5^{12})8(5^{12}6^4) \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ ，其分子式是 $24\text{M} \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{M} \cdot 5.67\text{H}_2\text{O}$)，其容纳的客体分子最大直径为 0.59nm，因此其除了能包容甲烷(C_1)、乙烷(C_2)等小分子外，较大的“笼子”(水合物晶体中水分子间的空穴)还可容纳丙烷(C_3)及异丁烷($i-\text{C}_4$)等烃类。

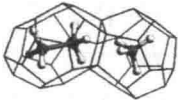
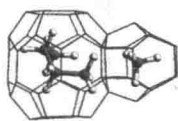
晶体类型	水分子数	晶穴种类	晶穴数	晶穴结构
I 型 	46	小	2	5^{12}
		大	6	$5^{12}6^2$
II 型 	136	小	16	5^{12}
		大	8	$5^{12}6^4$
H 型 	34	小	3	5^{12}
		中	2	$4^35^66^3$
		大	1	$5^{12}6^8$

图 2-2 天然气水合物的 3 种结构类型

H 型结构水合物为六方晶体结构，含有 34 个水分子，有 3 种不同的孔穴：由 12 个正五边形构成的十二面体(5^{12})孔穴，由 3 个正方形、6 个正五边形和 3 个正六边形构成的扁球形十二面体($4^35^66^3$)孔穴，由 12 个正五边形和 8 个正六边形构成的椭球形二十面体($5^{12}6^8$)孔穴。前两种孔穴较小，后一种较大。H 型结构的的结构式为 $3(5^{12})2(4^35^66^3)1(5^{12}6^8) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ ，其分子式是 $6\text{M} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{M} \cdot 5.67\text{H}_2\text{O}$)。H 型结构水合物的大“笼子”可以容纳直径超过异丁烷($i-\text{C}_4$)的分子，如 $i-\text{C}_5$ 和其他直径在 0.75 ~ 0.86nm 之间的分子。H 型结构水合物早期仅见于实验室，直到 1993 年才在墨西哥湾大陆斜坡发现其天然形态。II 型和 H 型水合物比 I 型水合物更稳定。除墨西哥湾外，在格林大峡谷地区也发现了 I、II、H 型 3 种气水合物共存的现象。