

# 天然气水合物钻探的关键技术

姚彤宝

(中国煤炭地质总局 北京 100039)

**摘 要:**钻探取样技术因能直观、准确地揭露天然气水合物的赋存状态,成为国内外天然气水合物勘查与研究的必要手段之一。本文根据天然气水合物的热物理力学特性,通过计算机模拟了 $0^{\circ}\text{C}$ 以上甲烷水合物和二氧化碳水合物在不同温度—压力条件下的分解过程,探讨了天然气水合物钻探的关键技术,针对青藏高原高寒永冻地区,给出了天然气水合物钻探技术的初步建议。

**关键词:**天然气水合物 热物理力学 钻探取样

## 1 前言

我国在青海省祁连山南缘永久冻土带成功钻获天然气水合物实物样品的消息一经发布,立即引起业界广泛兴趣。徐水师等学者合作完成的“青海木里地区多能源资源综合研究”项目表明,仅木里煤田天然气以水合物状态存在的资源量就达 $1.483946 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ,即便考虑气体的逸散率和地层孔隙率等因素,天然气水合物可释放的天然气总量也可达 $(2.710\ 92 \sim 2.991\ 36) \times 10^{11} \text{ m}^3$ 。该项目通过剖析、研究高原冻土带地区水合物的成因和赋存状态,提出了煤矿床、煤层气藏、“煤型气源”天然气水合物三位一体的广义煤炭资源的概念,并针对木里煤田的自然地理环境提出了煤炭、煤层气、天然气水合物科学规划、统一开发的思路,对我国在高原地区开展环境保护和寻找天然气水合物工作具有重大科学意义和实践价值。

尽管通过地质研究和勘查能够圈定天然气水合物异常区域,但从全球范围来看,国内外众多学者才测算的地球上天然气水合物的资源总量或局部区域的资源量的结果相差可达3个数量级以上。查明天然气水合物的生成、运移及富集成藏的地质条件成为准确估算天然气水合物资源量的关键点。由于能直观、真实、有效地揭露水合物赋存状态,并为水合物的生成、运移等研究提供通道,钻探技术成为国内外天然气水合物勘查与研究的必要手段之一。本文根据天然气水合物的热物理力学特性,通过计算机模拟 $0^{\circ}\text{C}$ 以上甲烷水合物和二氧化碳水合物在不同温度—压力条件下的分解过程,探讨了天然气水合物钻探的关键技术,针对青藏高原高寒永冻地区,给出了天然气水合物钻探技术的初步建议。

## 2 天然气水合物钻探技术研究现状

现有成果表明,天然气水合物既可形成于天然气富集处,低温、高压环境下的海底沉积物中,也可形成于大陆上的永久冻土带内。目前已证实,在太平洋、大西洋、印度洋的大陆坡、海盆、海槽、海底高原,及俄罗斯西伯利亚冻土带、美国阿拉斯加永久冻土带中均发现天然气(甲烷)水合物。

天然气水合物的形成和聚集受控于温度、压力、孔隙水成分和气源等四个主要因素。自然界天然气水合物只存在于低温、高压的条件下,且在常温常压下,天然气水合物将会分解为水和气体。经测算,1体积气水合物晶体在常温常压下可分解出164体积的 $\text{CH}_4$ 和0.8体积的水。天然气水合物是水和天然气(轻烃类,主要为甲烷 $\text{CH}_4$ ,也有少量的乙烷 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CO}_2$ 及 $\text{H}_2\text{S}$ 等)的冰状结晶化合物,水合物中的 $\text{H}_2\text{O}$ 在天然气分子周围形成特殊的笼型结构,典型的分子是 $\text{CH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ,其中 $n$ 的典型区间为6~9。对研究者来说,常温常压条件下获取天然气水合物的实物样品就显得十分珍贵。

天然气水合物作为一种清洁能源,且储量巨大,对其相关技术的研究与开发引起全球很多国家的关注。其中,美国、德国、日本、加拿大、俄罗斯、印度和挪威等国均制定了天然气水合物相关的开发计划,并纳入了国家能源战略。我国从20世纪80年代开始,全面地研究了天然气水合物的勘探、开发及环境等问题。国内外研究者们一致认为,钻探取样是了解水合物储藏条件最直接的手段之一,也是计算储量和制定开发方案的重要依据。

国际深海钻探计划(DSDP)及其后续的国际大洋钻探计划(ODP)多航次钻探取样过程中,先后使用了保压取样筒PCB、保压取心器PCS、活塞取样

器 APC、日本研制的 PTCS 和欧盟研发的 HYACE 等设备来获取天然气水合物实物样品。国内研究者在借鉴上述成功经验的基础上,广泛开展了针对海底天然气水合物取样技术研究,研制并完善了重力、静压、冲击和回转等工艺的钻探取样方法。此外,郭威等还研究应用冰冻取样工艺方法获取天然气水合物实物样品。大庆油田研制了 MY-215 保压取心工具,四川海洋特种技术研究所与青岛海洋所联合研制了天然气水合物深水浅孔保温保压取心钻具,这些工具主要靠重力贯入海底沉积物来钻获样品。浙江大学依托国家项目研究应用重力活塞取样器获取海底 30m 以浅天然气水合物样品。中国石化与上海交通大学、中国石油大学(华东)和四川海洋特种技术研究所等多家单位联合开展了天然气水合物钻探取心关键技术研究,取得了一定的成果,推动了国内深水深孔沉积物取样技术的发展。

近年来,我国已成功在中国南海和青海木里通过钻探手段获取到天然气水合物实物样品。然而,国内研究陆域天然气水合物钻探取样技术的机构或组织则相对较少。张永勤等提出应用绳索取心技术+保温保压取样相结合的办法来钻获陆域天然气水合物。虽通过木里地区钻探实践,验证了该工艺方法的技术可行性,推动了陆域天然气水合物取样技术的发展应用。但须承认,日、美、德等国的研究水平仍有一定优势,相应配套的工艺方法和钻探体系仍待继续研究、完善。

### 3 天然气水合物热物理力学性质

天然气水合物特殊的热物理力学性质决定其钻探技术的特殊性,这也从根本上限制着天然气水合物钻探技术的研究与发展。因此,准确掌握天然气水合物的热物理特性是把握钻探技术的根本。本文拟根据天然气水合物的热物理力学特性,展开天然气水合物钻探技术研究,并针对青藏高原高寒永冻地区,给出天然气水合物钻探技术的合理化建议。

Clarke 等认为,单一气体水合物颗粒的分解经由两个相继的过程,即先发生包络化合物水分子晶格破裂而随后发生晶格内气体分子脱附,且分解过程自水合物颗粒表面开始。事实上,混合气体水合物的结构与单一气体水合物并没有本质的区别,也即  $\text{CH}_4$  和其它气体组成的混合气体水合物颗粒的分解与甲烷气体水合物的分解遵循同样的步骤,即先晶格破裂后气体分子脱附。因此,甲烷等气体的

混合气体水合物的分解速率可以表述为:

$$\left(\frac{dn_H}{dt}\right)_p = \sum_j \left(\frac{dn_j}{dt}\right) \\ = -A_p \sum_j K_{dj} (f_{qj} - f_{gj}^v) \quad (j = 1, 2, \dots)$$

式中:  $n_H = \sum_{j=1}^n n_j$ , 即分解过程中存留在水合物中的气体分子的量, mol;  $A_p$  为水合物粒子的表面积,  $\text{m}^2$ ;  $K_{dj}$  为  $j$  组分分解速率常数,  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ ;  $(f_{qj})_j$  为  $j$  组分与实验温度平衡的逸度, Pa;  $f_{gj}^v$  为实验温度、压力下  $j$  组分在气相中的逸度, Pa;  $(f_{qj} - f_{gj}^v)_j$  为  $j$  组分分解的传质推动力, Pa。从定义上来看, 式中  $n_H$ 、 $A_p$ 、 $K_{dj}$ 、 $(f_{qj})_j$ 、 $f_{gj}^v$  和  $(f_{qj} - f_{gj}^v)_j$  等变量均为状态的函数。在函数推导过程, 假设封闭系统始终处于热源不断供给、体积可自由膨胀且压力基本保持不变的状态。但是, 该假设并没有考虑时间因素, 也即所得到的结论是一定时间的累计结果。

基于上述认识, 笔者做了如下假定: (1) 气体水合物晶格、晶形一致; (2) 同一温度下, 同种分子分解前后范德华力变化一致; (3) 水合物晶体依照由表及里、由外至内逐渐分解; (4) 分解后的气体部分以饱和态溶于分解后的液态水中, 分解的水始终处于液态; (5) 水合物的分解是瞬态完成的。在假定基础上, 通过计算机模拟软件分别对甲烷水合物和二氧化碳水合物进行了  $0^\circ\text{C}$  以上的模拟分解实验。而事实上水合物分解是吸热的过程, 将会降低水合物分解的“环境”温度, 本次模拟中并没有考虑吸热对分解的影响, 而是假定了水合物在设定温度下分解, 且将分解的压力  $P$  视为温度  $T$  的函数。图 1 为甲烷水合物和二氧化碳水合物分解模拟得到的  $P$ - $T$  平衡相图。

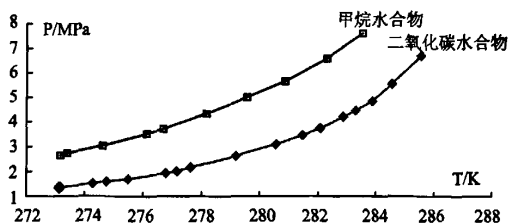


图 1 甲烷水合物和二氧化碳水合物分解  $P$ - $T$  平衡相图

图 1 中, 曲线表征水合物分解的临界状态, 即在曲线下方区域所代表的条件下水合物便分解为水和气体, 而在其上方时, 则不分解。由图 1 可以看出: (1) 保持水合物样品不分解所需的压力随温度升高而升高, 而压力随温度升高更趋明显; (2) 与二氧化碳水合物相比, 保持甲烷水合物不分解的条件更苛

刻;(3)在较低温度范围内( $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ ),保持甲烷水合物不分解所需的压力与温度呈现近线性趋势。同时,模拟数据显示,保持甲烷水合物不分解的平衡压力在 $+0^{\circ}\text{C}$ 时不超过 $3\text{MPa}$ , $6^{\circ}\text{C}$ 时约为 $5\text{MPa}$ 。这也与实际情况比较吻合。需要说明的是,上述认识是假定天然气水合物在纯水条件下分解得到的,分解过程不受其它介质(如泥浆、地下水)的影响,这与实际情况并不完全相符。

由于海水盐度或矿化度(溶液中极性粒子的增加)一定程度上能提高气体的溶解度,利于甲烷水合物的分解,国内外学者们对天然气水合物在其它介质中分解的研究也产生了广泛的关注,但目前仍未有得到定量的结论。雷怀彦等在研究海水中甲烷水合物的分解时认为,甲烷水合物的不稳定性决定了其在海水中的溶解和分解,这两种方式也是维持海底甲烷气动态存储与排泄平衡的主要途径。甲烷水合物在稳定存在的温压条件下,当海水中甲烷溶解不饱和时,就发生溶解,当海水中溶解的甲烷达到过饱和时,就会沉淀聚集、凝结形成甲烷水合物;而当其所处的温压条件由稳态转变为非稳态时,就分解生成甲烷气体和水。

然而,上述分析过程中甲烷水合物被置于完全开放系统中,且没有指出溶解与分解的主次关系。但可以肯定的是,无论水存在与否,水合物都会发生分解,且分解过程要比溶解过程更快。可以设想,当处于非稳态条件之下,甲烷水合物的溶解和分解开始时都将存在,若被置于相对封闭系统中,由于气体极低的溶解度,系统溶解将很快因达到饱和而中止,但分解还将继续。

因此,无论甲烷水合物分解时处于何种条件,其分解均可认为是一个气相、液相和水合物相同时存在的复杂动力学过程。笔者基于甲烷天然气水合物热物理特性模拟试验所得出的结论仍是适用的。只有依据并利用好天然气水合物的热物理力学特性,才能从根本上促进天然气水合物钻探技术的发展,发挥出这项技术的最大功用。

#### 4 天然气水合物钻探技术关键探讨

简言之,天然气水合物的热物理特性表现为在低温高压下存在,而在常温常压分解出大量气体和液态水。鉴于当前尚未在区域上大范围地钻获天然气水合物样品,也即存在还要从工作手段上提高资源可靠性的客观现实,天然气水合物钻探技术所要

解决的问题主要包括:取心取样技术、循环介质、低温钻进技术参数和工艺方法等。

理论上,天然气水合物晶体能够以较大尺寸在自然环境中存在,但现有钻探成果表明,天然气水合物晶体主要以客体形式充填于沉积层的孔隙之中,天然气水合物粒度相对较小。天然气水合物钻探取心取样技术的难点在于岩(样)心钻取后会发生分解,若不采取一定措施,钻探取样后难于保存和直接观测。当前国内研究天然气水合物钻探取心取样技术时,保温保压取心取样钻具的研制思路多以保压为主、保温为辅,取样器通常保压参数设计在 $20\text{MPa}$ 以上,甚至达到 $40\text{MPa}$ 。这个压力几乎高于常温下天然气水合物保持不分解的压力,也就增加了功能实现的难度。而模拟结果表明,降低天然气水合物钻探的工作温度,可以大幅降低取心取样钻具的保压设计值。因此,依据天然气水合物的热物理特性,设计出更为合理的取心取样钻具,这将是天然气水合物取心取样技术的重点。

如上所述,天然气水合物的热物理力学性质表明降低温度有利于保持其不分解,而天然气水合物分解本身吸热制冷的过程,这种制冷效应就使得天然气水合物具备自我保持稳定、不分解的特性。在青藏高原高寒地区,天然气水合物赋存于永冻层下,钻遇地层平均温度也低于冰点,并且由于分解吸热作用,势必温度将降得更低。这就要求循环介质要具有耐低温、抗蚀变性能之外,并具有能够抑制水合物分解和环境友好的特性。常规耐低温泥浆的耐温性在冰点之上,当温度低于冰点,泥浆的黏度、剪切力等参数将大幅恶化,其润滑、排渣能力相应也急剧降低。况且,青藏高原地区环境消融能力较差,一旦发生泥浆污染地层或地下水,环境恢复将极其缓慢,甚至可能导致灾难性事故。另外,由于泥浆中人为添加的处理剂或地层中矿物质的溶解,可能增加了泥浆中离子浓度从而促使天然气水合物的分解。因此,研制特殊的耐低温环保型泥浆是天然气水合物钻探的技术核心。

低温钻进一般认为是循环介质在低于常温下的钻探实践,对于水基泥浆往往在 $0^{\circ}\text{C}$ 以上,仅在冻土区和海底天然气水合物钻探中被提及,但业内尚未给出明确的界定。毋庸置疑的是,天然气水合物钻探技术应被视为低温钻进技术,但其特殊之处在于温度可以低至 $0^{\circ}\text{C}$ 以下。在低温条件下,设备的冷脆性放大,机械力学性能也变差,尤其在青藏高原高

寒空气稀薄地区,钻进技术参数和工艺方法必然要求做出相应的调整。天然气水合物被永冻层圈闭以沉积相赋存于地层孔隙之中,由于沉积地层可钻性通常小于 V 级,考虑完整取心取样要求,硬质合金回转钻进技术是较适宜的。若配合绳索钻探技术效果会更好。传统回转钻进主要技术参数包括:转速( $n$ )、钻压( $p$ )和冲洗液量( $Q$ )。天然气水合物钻探与其它矿产资源钻探一样,最根本目的在于安全、快速地成孔至目的地层,但因永冻地层中水以固态冰的形式存在,对钻探将产生“粘滞”作用,不适宜采用较高的转速  $n$ ,钻压  $p$  也宜选用小值。而当取心取样钻探时,孔内产生的岩粉量较少,又要避免冲洗液对岩样心的冲蚀,应采用小泵量、低流速,并可结合多层管取心钻具;而当全面钻进时,则宜采用大泵量、高流速,甚至可考虑反循环钻进技术。

## 5 结论与建议

天然气水合物钻探技术所要解决的问题主要包括:取心取样技术、循环介质、低温钻进技术参数和工艺方法等。通过笔者对天然气水合物热物理力学性质的模拟研究表明,在较低温度范围内( $0 \sim 10^\circ\text{C}$ ),保持甲烷水合物不分解所需的压力与温度呈现近线性趋势,同时认为降低温度更有利于抑制甲烷水合物分解。基于这种热物理力学性质,结合青藏高原永冻区天然气水合物钻探实际,得到如下认识:

(1)天然气水合物取心取样技术研究中,保温保压取心取样钻具的研制思路应以保温或降温为主、保压为辅;

(2)天然气水合物钻探循环介质应具备耐低温、抗蚀变、环境友好等特性之外,应能够对天然气水合物分解起到抑制作用;

(3)在青藏高原永冻地层中天然气水合物开展取心取样钻探时,应采用低转速、低钻压和低泵量,

并宜结合多层管取心钻具。

## 主要参考文献:

- 1 徐水师、王佟、刘天绩等. 青海省木里煤田天然气水合物资源量估算. 中国煤炭地质, 2009(9)
- 2 梁金强、吴能友、杨木壮等. 天然气水合物资源量估算方法及应用. 地质通报, 2006(5)
- 3 蒋国盛. 天然气水合物的勘探与开发. 北京: 中国地质大学出版社, 2001
- 4 许俊良、薄万顺、朱杰然. 天然气水合物钻探取心关键技术研究进展[J]. 石油钻探技术, 2008(5)
- 5 张洪涛、张海启、祝有海. 中国天然气水合物调查研究现状及其进展. 中国地质, 2007(6)
- 6 George J. Moridis, 廉抗利译. 天然气水合物走向生产: 现状、技术和潜力. 石油科技动态, 2009(5).
- 7 Sloan E D. Clathrate hydrates of natural gases. New York: Marcel Dekker, 1998
- 8 Buffett B A. Clathrate hydrates. Annu Rev Earth Planet Sci, 2000(28)
- 9 Collett T S. Energy resource potential of natural gas hydrates. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 2002(11)
- 10 刘华、李相方、隋秀香等. 天然气水合物勘探技术研究现状. 石油钻探技术, 2006(5)
- 11 郭威、孙友宏、V. K. Chistyakov 等. 天然气水合物孔底冷冻取样方法的室内实验研究. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2009(5)
- 12 张永勤、孙建华、赵海涛等. 天然气水合物保真取样钻具的试验研究及施工方案研究. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2007(S1)
- 13 Clarke M, Bishnoi P R. Determination of the intrinsic rate of ethane gas hydrate composition. Chemical Engineering Science, 2000(55)
- 14 雷怀彦、官宝聪、龚承林等. 海底甲烷水合物溶解和分解辨析及其地质意义. 天然气地球科学, 2007(4)

(收稿日期: 2010 年 7 月 19 日)

## The Key Technologies for Natural Gas Hydrate Drilling

**Abstract:** Coring drilling has become one of the necessary methods to natural gas hydrate prospecting and studying, because it can directly and accurately uncover the occurring state of the hydrate. Based on thermal physical mechanics of natural gas hydrate and simulated methane hydrates and carbon dioxide hydrates under different temperature( $0^\circ\text{C}$  all above)/pressure condition, this paper discussed natural gas hydrate drilling, then gave certain preliminary recommendations for gas hydrate drilling in Qinghai-Tibet Plateau alpine permafrost regions. (by Yao Tongbao)

**Key words:** Natural Gas Hydrate, Thermal Physical Mechanics, Coring Drilling