

文章编号:1673-9035(2010)01-0063-03

天然气水合物形成机理与开采方式*

徐兴恩¹ 蒋季洪² 白树强³ 陈玉峰⁴ 刘金晶⁴

(1. 中国海洋石油上海分公司, 浙江 宁波 315800; 2. 中国石油四川销售仓储分公司104油库, 四川 成都 610083;
3. 中国石油大港油田第六采油厂, 河北 黄骅 061100; 4. 中国石油冀东油田钻采工艺研究院, 河北 唐山 063004)

摘 要 天然气水合物是蕴藏于海洋大陆架及陆地永久冰土带的碳氢化合物, 将来可能成为人类的重要能源之一。为此, 阐述了天然气水合物的分布和形成机理, 对比研究了天然气水合物的降压法、热采法、化学试剂法、水力压裂法等几种不同的开采方式, 提出了尽快开展室外天然气水合物钻采方法研究以及我国南海和东海海区天然气水合物勘查研究工作的建议。

关键词 天然气水合物 形成机理 开采方式 钻采方法

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

0 引言

天然气水合物是在低温、高压条件下由水和天然气(主要是甲烷)组成的非化学计量的笼形结晶化合物, 透明无色、似冰, 俗称“可燃冰”、“气冰”、“固体瓦斯”, 其广泛分布于海洋大陆架的沉积物和陆地的永久冻土带中, 常温下可分解出天然气。在标准状况下, 1单位体积的天然气水合物分解最多可产生164单位体积的甲烷气体, 是一种重要的潜在资源。

1 天然气水合物形成机理

天然气水合物的形成有3个基本条件: ① 温度不能太高; ② 压力要足够大, 0℃时30个大气压以上可生成; ③ 地下要有气源。

前苏联学者首先提出气体水合物属于固体溶液的假设, 认为气体水合物是水分子与气体分子构成的络合物, 按照固体溶液理论, 由水分子构成的结晶体晶格是“溶剂”, 而气体分子则被看作是“溶质”。

在生成水合物时, 体系中存在两种平衡, 即准化学平衡和气体分子在孔穴中的物理吸附平衡。首先通过准化学反应生成化学计量型的基础水合物。

过程描述如下:



式中: λ_2 为气体分子A的孔穴常数; n 为水合物形成的摩尔分子数。

由于基础水合物间存在空的孔穴, 一些气体小分子, 如Ar、N₂、O₂、CH₄等会吸附于其中, 导致水合物的非化学计量性。

天然气水合物的生成是晶核形成和晶体成长的过程。在动力学上, 天然气水合物的形成为3步: ① 具有临界半径晶核的形成; ② 固态晶核的长大; ③ 组分向处于聚集状态晶核的固液界面转移。

晶核的形成比较困难, 一般都包含1个诱导期, 当过饱和溶液中的晶核达到某一稳定的临界尺寸, 系统将自发进入水合物的快速生长期^[1]。在一定压力条件下, 当温度过低达到一定摄氏度时, 天然气水合物结晶即可形成。诱导时间与过冷程度的经验函数关系式(诱导时间为水与客体分子接触到形成水合物晶核这一过程所需的时间)如下:

$$\lg \tau = 1.84(\Delta T - 7.49)^{-0.225} \quad (2)$$

$$\Delta T = T_{eq} - T_{exp} \quad (3)$$

式中: τ 为诱导时间, min; ΔT 为过冷度, ℃; T_{eq} 为

收稿日期: 2009-10-13 修订日期: 2010-01-06

* 本文受到四川省科技攻关计划(中俄合作)项目(编号: 05GG021-021)的资助。

作者简介: 徐兴恩(1978-), 工程师, 从事天然气水合物及天然气处理方面的研究工作。E-mail: weina8081@163.com

给定压力下水合物的平衡温度, $^{\circ}\text{C}$; T_{exp} 为实验温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

水合物的形成过程与周围环境及水的状态有关,在融化的冰中最容易生长并聚集。

2 天然气水合物开采方式

天然气水合物在地层储存环境(低温、高压)下以固体状态存在,而在开采过程中由于减压或升温的原因,将分解成水和天然气。天然气水合物的开发必须控制固体向液体、气体的分解,控制采收过程中分解的气体和水会再次形成天然气水合物。这是天然气水合物开采的技术难点。

天然气水合物的开发技术目前尚处于实验阶段,唯一的工业开采案例是前苏联麦索雅哈天然气水合物气田。目前,大多数天然气水合物的开发思路基本上都是首先考虑如何使蕴藏在沉积物中的天然气水合物分解,然后再将天然气采至地面。一般来说改变天然气水合物稳定存在的温度及压力,造成其分解,是目前开发天然气水合物资源的主要方式。天然气水合物开采方法有降压法、热采法、化学试剂法^[2-3]、水力压裂法等^[4]。

2.1 降压法

通过降低压力使天然气水合物稳定的平衡曲线移动,从而达到促使水合物分解的目的。一般是在水合物层下的游离气聚集层中“降低”天然气压力或形成1个天然气空腔(可由热激发或化学试剂作用人为形成),使水合物变得不稳定并分解为天然气和水。开采水合物层下的游离气是降低储层压力的一种有效方法。降压法最大的特点是不需要费用昂贵的连续激发,因而其可能成为今后大规模开采天然气水合物的有效方法之一。但是仅使用降压法开采天然气速度很慢。

通常降压开采适合于高渗透率和深度超过700 m的水合物气藏,若气体中含有重烃就需要较大的降压。另外通过调节天然气的开发速度可以达到控制储层压力的目的,进而达到控制水合物分解的效果。

2.2 热采法

热采法是研究最多、最深入的天然气水合物开采技术。热采法是利用钻探技术在天然气水合物稳定层中安装管道,对水合物地层进行加热,提高储

(上接第51页)具和附件也应值得关注,如小接箍或无接箍套管的扶正器、厚壁超厚壁套管安全下入工具、非API标准套管的井口工具甚至钻机相关设备等。

4) 对于油层套管试压,目前存在钻井、完井试压标准不统一、增产作业无标准的状况,建议通过某一部门或组织制定统一标准,以避免钻井、完井和增产作业中的分歧。

4 结论

1) 川西深井超深井套管损坏问题严重,主要原因有套管材质、性能或质量达不到套管安全要求,井身质量差或井眼轨迹复杂、施工周期长导致磨损严重,防磨减磨措施实际应用效果差,完井及增产作业要求高压试压而导致套管破坏等。

2) 要解决川西深井超深井套管损坏问题,应在采购套管时要求厂商提高套管质量的相关参数,确保性能,并在钻井工程设计中明确要求;加强过程

控制,在套管生产中实施第三方监造并检测,确保套管生产质量,在钻井中实施有效的防磨减磨技术,提高套管磨损后的剩余强度;统一完井试压标准,针对钻井、完井、增产作业之间试压标准存在差距的情况,在已有套管强度的基础上,以安全为原则,通过工艺措施等方法提高钻井试压标准和降低完井相关的工作压力。

参考文献

- [1] 仵雪飞,林元华,巫才文,等.套管防磨措施研究进展[J].西南石油学院学报,2004,26(4):65-69.
- [2] 张红生,郭永宾.套管防磨保护措施[J].石油钻采工艺,2007,29(6):116-118.
- [3] 谢桂芳,高翔.深井套管防磨技术研究与应用[J].石油矿场机械,2008,37(2):69-74.
- [4] 杨进,朱虎军,于海永,等.套管磨损防护技术应用研究[J].石油钻采工艺,2006,28(3):10-12.
- [5] 王卫,马清明,徐俊良,等.套管减磨接头的研制与应用[J].石油钻采技术,2003,31(3):38-39.

(编辑:蒋龙)

层温度,造成天然气水合物分解,再用管道收集分解出的天然气,其主要方法是将蒸汽、热水、热盐水从地面注入水合物层,这些方法各有其优点和不足。例如,蒸汽注入在薄水合物气层的热损失很大,只有在气层大于15 m时热效率才较高;注入热水的热损失较注入蒸汽的小,但水合物气层内水的注入率限制了该方法的大规模使用。热开采技术特别是在永久冻土区,即使利用绝热管道,永冻层也会降低传递给储集层的有效热量。

实践证明,电磁加热法是一种较常规加热方法更为有效的方法,电磁热很好地降低了流体的黏度,促进了气体的流动。

2.3 添加化学剂法

在储层注入抑制剂(甲醇、乙二醇、氯化钙等)以打破水合物平衡,造成部分天然气水合物的分解。近年来,国外正在开发两种新型水合物抑制剂,即动态抑制剂和防聚剂,它们抑制水合物形成的机理与传统的热力学抑制剂不同,加入量少,一般注入浓度低于1%。实验表明,天然气水合物的溶解速率与抑制剂浓度、注入排量、压力、抑制液温度等因素有关。

麦索雅哈气田在开采初期,有两口井在其底部层段注入甲醇后产量增加了6倍。在美国阿拉斯加的永冻层天然气水合物中做过实验,也获得明显的产气量。

2.4 水力压裂法

水力压裂工艺是利用温度相对较高的海水由高压泵通过注入井注入水合物储层,在加热水合物储层的同时还使其产生人工裂缝,为分解气体提供运移通道,从而达到高效开采水合物储层的目的。从生产井流出的气水两相流体经气水分离器分离出来的气体,经加工后直接输出(图1)。这种方法通过人工控制增加储层裂隙,促进储层压力降低,同时温热水提供分解所需热量,可以认为水力压裂开采是一种强化的综合热激法与减压法开采结合的新方法。

天然气水合物储层蕴藏有巨大的天然气资源,而且在天然气水合物储层之下往往还存在常规天然气资源。前苏联开发的麦索雅哈气田证明,永冻区

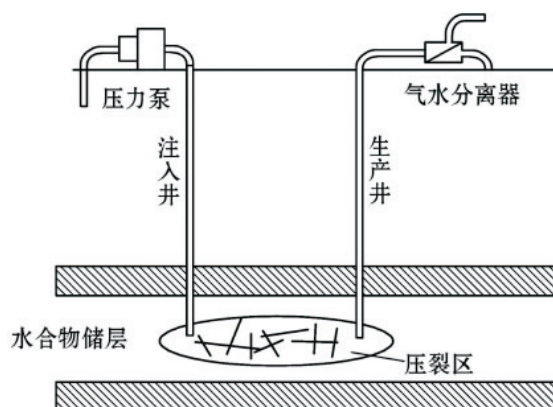


图1 水力压裂法开采天然气水合物示意图

的天然气水合物形成深度总是浅于常规气藏的深度,它像盖层一样封闭了其下的常规天然气。因此,开发天然气水合物不是采用单一方式的资源开发技术可以实现的,而需要利用综合开发技术。

3 结论

1) 天然气水合物的开发技术现在仍处于探讨阶段,需将来在生产中进行检验,逐步完善。

2) 天然气水合物矿藏的最终确定必须通过钻探来实现,其难度比常规海上油气钻探要大得多,一方面是水太深,另一方面由于天然气水合物遇减压会迅速分解,极易造成井喷。日益增多的成果表明,由自然或人为因素所引起的温压变化均可使水合物分解,造成海底滑坡、生物灭亡和气候变暖等环境灾害。因此,建议尽快开展室外天然气水合物钻采方法的研究工作。

3) 我国南海广阔的陆架及东海部分陆架具有形成天然气水合物的地质条件,建议尽快开展这两个海区天然气水合物的勘查研究工作,为我国国民经济可持续发展提供新能源。

参考文献

- [1] 孙志高,王如竹.天然气水合物研究进展[J].天然气工业,2002,22(1):92-94.
- [2] 赵建忠,石定贤.天然气水合物开采方法研究[J].矿业研究与开发,2007,27(3):32-35.
- [3] 张修安.天然气水合物开采及输送工艺技术研究[D].北京:中国石油大学,2007.
- [4] 李颖川,胡顺渠.天然气节流降温机理模型[J].天然气工业,2003,23(3):70-73.

(编辑:蒋龙)

ated Wells under Different In-situ Stress Fields

By ZHANG Wen-bo, ZHOU Peng-gao, LI Ya-shuang, XIONG Xu-dong, KANG Yi-li

ABSTRACT: A highly deviated well is characterized by a large deviate angle. So, its stress around well and borehole stability are different from those in a vertical well. In this paper, surrounding-wall stress of the highly deviated well is studied, and an effect of different in-situ stress fields on borehole stability is analyzed by modified Lade criterion. It is indicated that: (1) the stability is impacted by both in-situ stress field and well trajectory; (2) there is different stability rules in different stress fields and under different well trajectories; (3) an azimuth of borehole collapse in the highly deviated well is related to characteristics of both well trajectory and stress field, however, its rule is very complicated; and (4) for a horizontal well, the azimuth appears a symmetric distribution of $90/270^\circ$ or $0/180^\circ$.

Key Words: highly deviated well; borehole stability; collapse pressure; in-situ stress field; well trajectory

Improvement of Blowdown Ignition System in Wenhua Gasfield

By PENG Jun-feng, WEI Lin-feng, REN Yan-hui, YANG Jiang, LIU Wan-yuan, WEI Lin-guo

ABSTRACT: In production well station of Wenhua gasfield, to start its blowout ignition system will bring about manpower and resource waste as well as uneasily successful ignition. So, this study is to improve the system in order to be completely and automatically governed by RTU. The improved system can monitor pressure parameters of important equipments at any moment, guarantee a safe operation, and reduce resource waste and an effect of blowdown on normal production.

Key Words: Wenhua gasfield; blowdown ignition system; automation, improvement; energy saving and emission reduction

Formation Mechanism and Exploitation Method of Gas Hydrate

By XU Xing-en, JIANG Ji-hong, BAI Shu-qiang, CHEN Yu-feng, LIU Jin-jing

ABSTRACT: Gas hydrate, a kind of hydrocarbon, can be found in both ocean continental shelf and terrestrial permafrost regions. It will possibly become one of the most important energy resources. In this paper, both distribution and formation mechanism of gas hydrate are illustrated; several different exploitation methods, such as depressurizing, thermal recovery, chemical reagent and hydraulic fracturing, are comparatively studied. A suggestion is also made that a field research on drilling and exploitation method for gas hydrate should be conducted as soon as possible and a survey of gas hydrate should be conducted in South China Sea and East China Sea.

Key Words: gas hydrate; formation mechanism; exploitation method; Drilling and production method

Exploration on Some Issues Relating to Anti-Monopoly Law in Resource Enterprises

By LI Zi-zi, ZHONG Yi, FENG Lan, HE Lu

ABSTRACT: Anti-monopoly law is the core of fair trade economic laws to promote market competition and known as Economic Constitution. Anti-monopoly Law of the People's Republic of Chi-

na was implemented on August 1, 2008, which clearly defined the three kinds of monopolistic behavior, 7 exemption cases, and expressly prohibited administrative monopoly. Moreover, it proposed to conduct a review over foreign mergers and acquisitions related to national security. The promulgation and implementation of this law has a significant and far-reaching impact on regulating competition in China's market economy, achieving a rational resource allocation and protecting consumer's benefits. It will also bring opportunity and challenge to resources cooperation. It analyzed its impact on the resources enterprises based on China's anti-monopoly law, and put forward the basic understanding and suggestions related to monopoly and anti-monopoly in the current domestic petroleum and petrochemical industries.

Key Words: anti-monopoly; anti-monopoly law; resource enterprises; monopoly; competition

Gas Market Pricing in Zhejiang Province and Its Risk Analysis

By SU Xin, YANG Shuo, ZHANG Lei, DUAN Xiao-ping

ABSTRACT: The affordable prices of urban, industrial and power generation users are derived by analyzing major target groups that the Zhejiang province gas grid is supplying for based on principles of equal calorific value and equal price. The risks for gas pricing are discussed as well. The conclusion is that in Zhejiang province, gas customer groups including no matter natural gas are used as residential supply or industrial fuel and feedstock, the relevant customer groups can afford price fluctuation. Especially urban gas shows high competitive than other alternative energies.

Key Words: Zhejiang province; natural gas market; natural gas price; risk

Development Trend of Small and Middle LNG Market

By XU Zheng-bin, LI Wei, YAN Ying-xiao, XU Xiao-xuan

ABSTRACT: Based on a study on LNG application, we analyze LNG production and market capacity, supply-demand and competition situation, as well as economic benefits and costs of LNG industrial chain in China. It is pointed out that in the near future, a phased surplus of LNG production capacity will be occurred in China, but LNG still has its special advantage and market space in some areas of alternative auto or shipping fuel, gas storage and peak shaving, and gas demand from new users in area where there is no supplying pipelines available. A proposal to develop LNG market is made that the LNG market should be actively developed; newly added gas and pipeline pressure energy should be fully utilized to increase the comprehensive benefits of gasfield development.

Key Words: LNG, small device; liquefied technique; economic comparison

Implementation of CNG Project in Hainan Province

By XIA Yu

ABSTRACT: With abundant natural gas resources, Hainan province became the pilot region implementing CNG project by PetroChina. Nowadays, the CNG filling station network runned by a sound operation and management procedure has been built up in Hainan province. Therefore, industrialization and marketization of CNG project in Hainan province has been fulfilled, which has brought certain social and economic benefit.

Key Words: Hainan province; CNG; gas station; NGV