

天然气水合物研究进展

长江大学地球科学学院 邵 帅

[摘 要]目前,天然气水合物以能量密度高、储量大和分布广等特点,被公认为是 21 世纪的重要后续能源。各国纷纷加大天然气水合物勘探和开发的研究力度。现有天然气水合物开采方法主要有注热开采法和非注热开采法两种,都不同程度地存在一些问题。本文在对现有开采方法优缺点进行分析的基础上,对注热开采天然气水合物方法进行了重点阐述,分析了采用注热开采方法的几种不同形式,为经济有效的开采天然气水合物提供依据。

[关键词]天然气水合物 勘探能源 注热开采法 研究进展

天然气水合物生成于地下低温、高压、富含有机质的沉积层内,特别是在石油、天然气藏周围。从目前调查情况看,天然气水合物遍布全球,无论是高原冰雪、永久冻土、两极冰盖还是大陆架边缘、大陆坡和深海区都有其踪迹。天然气水合物的主要成分是甲烷,形状与干冰相似,遇火极易燃烧,具有极高的热值。能效是煤的 10 倍,是常规天然气的 2-5 倍。燃烧后几乎不产生任何残渣,其污染要比煤、石油、天然气小得多。天然气水合物资源储备量特别巨大,是 21 世纪理想的、潜在的、非常规的、最具开发前景的新能源。

1. 天然气水合物的研究现状

1.1 国外研究简介

天然产出的水合物矿藏首次于 1965 年发现于俄罗斯西西伯利亚永久冻土带索亚哈油气田。1972 到 1974 年,美国、加拿大也在阿拉斯加、马更些三角洲冻土带的油气田区发现了大规模的水合物矿藏。同期,美国科学家在布莱克海岭所进行的地震探测中发现了“拟海底反射层(0/1)”。1979 年,国际深海钻探计划 DSDP 第 66.67 航次在中美洲海槽危地马拉的钻孔岩芯中首次发现了海底水合物。此后,水合物的研究便成为 DSDP 和后续的大洋钻探计划 ODP 的一项重要任务,并相继在布莱克海岭、墨西哥湾、秘鲁—智利海沟、日本海东北部奥尻脊、南海海槽、北美洲西部近海—喀斯喀迪安陆缘等地发现了 BSR 或水合物。前苏联资源部与科学院从 1980 年以来也先后在黑海、里海、鄂霍茨克海、贝加尔湖等水域开展了调查。德国在 20 世纪 80 年代中后期以联邦地球与资源研究中心、海洋地质研究中心为首的一些单位,结合大陆边缘等研究项目,利用“太阳”号调查船在阿拉斯加近海、喀斯喀迪安陆缘、苏禄海、苏拉威西海、南海、莫克兰陆缘、挪威陆缘和巴伦支等海域开展了水合物的地震地球物理、气体地球化学调查。在各国科学家的努力下,海底水合物物化探异常或矿点的发现与日俱增,迄今已达 80 处。从 1995 年开始,日本、印度、美国、德国先后投资,实施了大规模的研究发展计划。韩国、俄国、加拿大、法国、英国、挪威、比利时、澳大利亚等国也正在制订计划或积极调查中。

1.2 国内研究简介

有关海洋天然气水合物的地质研究工作,在我国起步很晚,只是从 1995、1997 年开始,才先后在中国大洋协会、原地质矿产部的支持下,先期实施了“西太平洋天然气水合物找矿前景与方法的调研”、“中国海域天然气水合物勘探研究调研”两项软科学研究课题。为配合我国水合物的调查做好技术准备,国家高技术研究发展计划(简称 863 计划)海洋领域 820、主题于 1998 年启动了“海底天然气水合物资源勘探的关键技术”课题。经在南海北部示范区的实践试验,初步探索了 BSR 的处理技术和在我国当前技术条件下的地球化学、地热学研究方法。从 1999 年 10 月起,广州海洋地质调查局率先在南海北部陆坡区开展了水合物的实际调查,经试验、调查和远景评价的初步研究,取得了一批重要的物化探成果,预测出有意义的找矿远景区。与此同时,“683”计划进一步组织了“海洋天然气水合物地震识别技术”的研究课题,以期提高实际调查资料的处理技术,保证成果质量。同期,台湾大学等有关单位也相继发表了台湾西南部海域水合物地震调查的新成果,为加强南海水合物的认识提供了可贵资料。对东海深水海域—冲绳海槽的水合物成矿条件,普遍看好。几年来,有关方面的专家通过对该区地震、地热资料 and 沉积物样品的综合分析研究,有关成矿远景的认识比较一致。综上所述,我国对海底天然气水合物的研究还处在调查评价的前期阶段,虽已初步掌握其研究方法,并取得一些重要进展,然而研究程度还比较低,技术上还有较大差距。地质调查、“863”计划等各有关方面在“十五”期间将继续给予支持。

2. 天然气水合物探测技术

天然气水合物的勘探方法主要有 3 种:

- ① 地震勘探法,如地震地球物理探查、电磁探测、流体地球化学探查、海底微地貌探测等;
- ② 测井识别法,分为随钻测井法和电缆测井法;
- ③ 勘探取样法,即地质取样法,采用取样装置从海底取出沉积物样品,该方法证实天然气水合物存在的直接手段。

目前,在世界海域内已有 60 处直接或间接发现了天然气水合物,其中在 18 处钻探岩心中见到了天然气水合物,42 处有天然气水合物的地震标志 BSR。国内对天然气水合物的勘探刚刚起步,开展天然气水合物勘探取样装置的研究工作意义重大。总的来说其勘探方法与常规油气的勘探方法基本相同,陆地上主要依靠发现异常、寻找特殊标志及根据测井、声波测井来判断产层界面,在海域中利用地震声波速度异常和海底模拟反射层(BSR)预测是否存在天然气水合物。

2.1 地震反演技术

地震勘探是目前最常用、最有效的天然气水合物的勘探方法,其原理是利用不同地层中地震反射波速率之间的差异对天然气水合物层进

行探测。地震剖面上的拟海底反射层 BSR 通常具有与海底大体平行、负极性、高振幅、与沉积层理斜交的特点,表现为含天然气水合物沉积层与游离气沉积层或含水沉积层的边界,在这些地区 BSR 振幅极小,呈现空白的特征。

2.2 测井法

另一种重要的地球物理方法就是测井法,沉积在一起的天然气水合物变得更加致密,它不仅在地震剖面上表现为明显的异常而且在测井曲线上也有明显的反应。

(1)电阻率测井(R):含天然气水合物的地层,岩石粒间孔隙和裂缝被固体水合物占据,造成地层致密、渗透性差,表现为电阻率的增加。

(2)自然电位(sP):由于天然气水合物堵塞地层空隙,降低气体的扩散和渗透,所以与气水饱和层相比自然极化电位小。

(3)地震波速测井:天然气水合物导致地层粘结,地震波传播速度加强。

(4)密度测井:利用岩石对射线的吸收性质进行测定,由于天然气水合物的密度略小于水的密度,因此略有降低。

(5)井径测井(sv):钻井过程中,分解后的天然气水合物会造成井壁坍塌,井径扩大。

(6)放射性测井(GR):在中子测井中含有天然气水合物的地层略有增加,而伽玛能谱测井中含天然气水合物的气层与饱和水相比略有降低。

2.3 地球化学探测技术

地球化学探测技术提供了多种有效的天然气水合物的识别方法,可用于分析与天然气水合物有关的气体性质、孔隙水特性、沉积物全岩地球化学特性、沉积物中自生矿物的地球化学特性等,与地球物理方法互为补充。地球化学探测发生异常的原因有:

(1)地层中水合物分解出来的甲烷向上扩散引起沉积物和附近海水中甲烷的含量和同位素发生异常。

(2)受水合物的笼型结构限制,水合物生成过程是排盐的过程,由此造成地层孔隙水、盐离子浓度发生异常。

(3)在水、水合物的液—固转化过程中,由于同位素的选择性造成同位素发生异常。

2.4 保真取芯技术

保真取芯技术是天然气水合物评价最直接的方法,利用它可以验证地球物理和地球化学等间接方法的有效性。近几年,勘探研究新技术崭露头角,其中一些新的技术进行了试验与应用,取得了良好的效果。如海底地震仪(ODS)、海底电缆(OBC)、天然气水合物的海底电磁探测技术(EM)等。同时,在海底观测方面支持和发展 NOA、A、MMS 和 DOS 海底观测系统的安装、运行和维护,该观测系统是实现实时监测水体、近海底沉积物和水合物稳定带之间相互作用的第一站。

3. 天然气水合物的开采技术

天然气水合物的储量巨大,但有效的从天然气水合物中开采天然气的方法至今还在探索和研究之中。

3.1 非注热开采天然气水合物方法

开采天然气水合物的方法众多,主要分为注热开采和非注热开采法,但都不同程度的存在不足。

降压法:只需控制井口压力,使井底压力低于地层温度下水合物的平衡压力,此方法适用于高渗透层,深度超过 700m 的大型水合物的开采。缺点是在井口易于再次形成天然气水合物,分解的气体中若含有 C 组分时,其平衡压力会显著降低,不利开采。

注入抑制剂:采用甲醇、乙二醇、丙三醇等化学药剂作为抑制剂,改变水合物平衡条件使部分天然气水合物分解。该方法十分简单,使用方便,缺点是费用昂贵,作用缓慢,对海底环境造成危害。

CO 置换法:将相平衡压力较低、更容易形成水合物的 CO 注入天然气水合物储层,形成二氧化碳水合物过程中释放热量,从而加热天然气水合物使之分解。此方法开采天然气水合物可以避免污染海底环境。缺点是开采时的反应速率较低。

3.2 注热开采天然气水合物方法

注热开采天然气水合物是一种较为有前景的开采水合物方法,它是借助热水、蒸汽将热量输送到井底或是利用井底加热装置和钻具旋转产生热量分解天然气水合物。但是由于注入的热量大多都加热岩层而损失掉了,所以效果并不理想。对此,提出了以下开采新思路。

(1)直井注热开采

在直井注热开采中,推荐采用盐水作为注热载体,盐水具有抑制水合物生成,防止采气过程中孔隙和井眼堵塞。为提高热效,尽量增加盐度,可使用饱和或超饱和盐水。若采用地热层的盐水,则地热层的温度便是盐水温度的上限,地热层盐水温度为 394K-477K。

(2)多分支水平井结构

采取向水合物储层的非渗透层底部注入能

(下转第 114 页)

计算 D 对 C 的依赖度 $\varepsilon_c(D)$ (根据公式)

Red=C;

WHILE ($\varepsilon_{Red}(D) \neq \varepsilon_c(D)$) {

计算 Red 中所有属性的松散依赖度; 根据松散依赖度对 Red 中的所有属性排序, 选择具有最小松散依赖度的属性 $a \in \text{Red}$, 如果有多个最小取第一个;

IF ($\varepsilon_{Red-a}(D) = \varepsilon_c(D)$) {

Red = Red - {a};

}

ELSE {

PRINT(Red);

BREAK;

}

}

3. 算例验证

我们根据图 1 中生成的决策表 1 进行算例验证。

编辑 .txt 格式的决策表命名为 T1-2。

T1-2.txt - 记事本

文件(F) 编辑(E) 格式(O) 查看(V) 帮助(H)

论文算法决策表

@ConditionAttribute a
@ConditionAttribute b
@ConditionAttribute c
@ConditionAttribute d
@ConditionAttribute e
@ConditionAttribute f
@ConditionAttribute g
@DecisionAttribute h

@data

1	0	0	1	0	0	0	1
0	1	0	0	0	1	0	2
0	0	1	0	0	0	1	3
1	0	0	0	1	1	0	2
1	0	0	0	1	0	1	3
1	0	0	0	1	0	0	2
1	1	0	1	0	1	0	2
0	0	0	0	0	0	0	0

@end

图 2

将 T1-2 路径输入到代码中在 vs2005 环境下, 约简结果如图 3 所示。

下半部分为兼容决策集输出。输出结果与文献[7]中算法结果 {CO1, RR1, CO2, CO3} 完全相同, 可见该算法的可行性。

在基于依赖度的属性约简算法中, 我们最大限度地利用了决策表中的数据, 得出有用的决策, 也就提高了决策信息系统的适应性。实践中, 决策表的样本数是很大的决策属性 d 的值为 0 时很可能是由于某种原因造成的错误值, 但是用本文的依赖度较好地忽略了这种类型的错误, 所以使得信息系统具有了一定程度的容错能力。

约简结果

1	0	0	1	0	0	0	1
0	1	0	0	0	1	0	2
0	0	1	0	0	0	1	3
1	0	0	0	1	1	0	2
1	0	0	0	1	0	1	3
1	0	0	0	1	0	0	2
1	1	0	1	0	1	0	2
0	0	0	0	0	0	0	0

兼容决策集

{CO1, RR1, CO2, CO3}

图 3

4. 结论

本文在经典依赖度基础上, 对算法进行改进, 得到一种能够对不一致决策表进行约简的方法, 使得由于在实践中属性 d 为 0、误输入或其它原因造成的很少量的失误具有一定的容错功能, 提高系统适应能力。适用于大量信息的样本处理, 因此用于配电网的故障诊断中是很适宜的。通过算例的计算机实现, 验证了新算法的可行性。

参考文献

- [1] Zapico A. Unifying expert systems and the decision sciences[J]. Operations Research, 1994, 42(3):120-123.
- [2] Skapura R. M.B uilding neural networks[M]. New York: ACM Press, 1996. 286.
- [3] Klir G, Yuan B. Fuzzy sets and fuzzy logic. Theory and applications[M]. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1995. 221-224.
- [4] 王楠, 律方成, 刘云鹏等. 粗糙集理论在变压器故障诊断中的应用[J]. 华北电力大学学报, 2003, 30(4): 21-24.
- [5] Pawlak Z. Rough sets- theoretical aspects of reasoning about data[M]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [6] 束红春, 孙想飞, 司大军. 基于粗糙集理论的配电网故障诊断研究[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(10): 73-77.
- [7] 栗然, 黎静华, 苏立军. 基于粗糙集的改进约简算法和决策树的电网故障诊断模型[J]. 继电器, 2005, 33(18).
- [8] 刘清. Rough 集及 Rough 推理[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [9] 王国胤. Rough 理论与知识获取[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2001.

5. 结束语

天然气水合物作为一种极具潜质的清洁能源, 其开采技术已经成为石油天然气工业新的研究热点。但是由于天然气水合物自身特点、成藏条件等增加其开采难度, 本文主要从勘探和开发两方面对天然气水合物的开发进行了论述。在勘探开发方面应采用先进的探测技术, 进行多方面全方位的勘察, 从而可以准确得知其储存信息; 在开采方面, 由于注热开采技术见效快, 所以本文推荐采用注热开采方法, 并提出注热开采降低热量消耗和节约能源的几种有效途径。在实际应用中应根据具体的地质条件及实际情况选用不同方式。另外, 天然气水合物赋存条件复杂, 开采时必须注意对环境的保护。天然气水合物的开发是一项艰巨而复杂的任务, 建立清洁的天然气水合物勘探、开采、储存、运输等生态一条龙工艺才是具有前景的开发方式。

参考文献

- [1] Sloan E Dendy. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. New York: Marcel Dekker, Inc, 1990.
- [2] Sloan E Dendy. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. Nature, 2003, 426(20): 353-359.
- [3] Carolyn A Koh. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates[J]. Chemical Society Review, 2002, 31: 157-167.
- [4] Shi Dou, Sun Chengquan, Zhu Yuenian. Development and Research of Natural Gas Hydrate in Abroad[M]. Lanzhou: Lanzhou University Press, 1992. [史斗, 孙成权, 朱岳年. 国外天然气水合物研究进展[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1992.]
- [5] 晨光进, 张长宇, 马庆兰等. 气体水合物科学与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 11.
- [6] 周怀阳, 彭晓彤, 叶瑛. 天然气水合物勘探开发技术研究进展[J]. 地质与勘探, 2002, 38(1): 70-73.

(上接第 112 页) 自动生热的放射性废液, 生成的热量向上传递, 加热水合物层。可结合水合物的开采周期采取间断性的注入放射性废液。具有费用小、放热多的优点。缺点是不渗透的热量交换慢, 产生放射性危险污染。

(3) 多层联合加热

此法采用热水或蒸汽作为载体, 循环操作热效率高。这种装置还可与海洋船舶的海底发电机燃料箱相连接, 燃料燃烧获得的剩余热能可以加热载体水。井口水温度为 308K-348K, 高温为 348K-373K, 过热超过 373K。

(4) 采用循环系统

将热源安装在储层中, 产生的热水通过井网系统上升至水合物层, 而冷水则注入到低温储层, 优点是可检测泵的入水量和温度, 缺点是对储层注入了多余的水, 使气相的相对渗透率降低。

(5) 水力压裂多分支水平井

在天然气水合物储层采用水力压裂多分支井是较为有前景的开采方法, 在压裂后形成裂缝系统, 增加加热载体与水合物层之间的对流, 加快并实现表面热交换, 明显提高了分解强度。

(6) 燃烧法开采天然气水合物

天然气水合物燃烧法主要是通过燃烧储层, 使温度达到天然气水合物的相平衡温度以上, 使其分解开采的一种方法。主要分为两种形式, 一种是自然, 另一种是强制燃烧。

4. 开采天然气水合物存在的问题

天然气水合物作为巨大的甲烷资源, 展示出诱人的前景。但在开发这种巨大能源的过程中也存在着极大的风险。开采时, 除了产生温室效应、破坏海洋生态平衡、发生海沟崩塌、海底滑塌等环境问题外, 还存在有水合物分解时产生大量水的处理问题及钻井中分解水使井壁坍塌、变形所带来的钻井平台风险等问题。所以我们在考虑其资源价值的同时, 必须充分注意到它的开发利用将给人类带来的严重环境影响, 从而寻求一种能够降低开采时产生的负面效应的有效方法。