



天然气水合物——21世纪的新能源

天然气水合物是一种在地球上自然产出的、以甲烷为主的烃气与水分子组成的白色冰雪状晶体化合物,俗称可燃冰。它是一种属于笼状包合物的特殊化合物,由水分子组成的多面体晶腔包笼着气体分子。水合物中的气体99%以上是甲烷,因此,天然气水合物有时又称作甲烷水合物或水合物。天然气水合物中的“天然”有两重意义,一是指它是天然生成的,二是指组成它的气体是以甲烷为主的烃类气体,成分接近天然气。水合物中的甲烷主要是生物成因的,少部分是热解生成的。

天然气水合物的晶体结构有3种,即I型、II型和H型,是由水分子组成的五角十二面体配合其他多面体组合而成。绝大多数晶体为I型。就结晶结构而言,可将天然气水合物看作冰的异形体或“压缩的天然气”。这种冰雪状的化合物只能生成和稳定于低温和压力较高的环境。在常压条件下,它只在零度以下稳定,而在30个大气压下,它能存在于0℃以上环境。在自然界,天然气水合物通常赋存在极地及高纬度寒冷地区的冻土带,或在深水海底沉积层中。

天然气水合物是一种高效的清洁能源,1 m³的固体甲烷水合物分解后可释放出164 m³(标准状态(STP)下)的甲烷气体。

1 天然气水合物的发现和研究简史

天然气水合物的发现和认识仅仅是近四五十年,虽然它在地球上也许已存在了几百万年。它的发现比1811年英国科学家Davy首次在实验室里合成出气体水合物晚了一个多世纪。

1961年,首次在西西伯利亚麦索亚哈油气田的冻土层中发现了自然界产出的天然气水合物。1979年,在执行深海钻探DSDP66航次期间,在中美洲海沟墨西哥近海的钻孔岩芯中,取到了天然气水合物,这是世界上首次被确证的海底天然气水合物,也是天然气水合物作为能源被研究的一个重要里程碑。1980年,美国地质调查所指出水合物在全球广泛分布,并列举了14个天然气水合物产地。之后,在执行深海钻探计划和大洋钻探计划过程中,相继在布莱克海岭、墨西哥湾、日本东南的南海海槽、卡斯凯迪亚等海域,发现并确证了海底天然气水合物的存在。2000年前后,已知全球有89处天然气水合物产地。2008年,美国地质调查所在维基网上公布,全球已公开发表并确证的以及推测的天然气水合物产地达155处,其中的39处由钻井和岩芯取样确证,其余116处则是根据BSR(拟海底反射层)及地球化学资料推测的,主要分布在世界三大洋的近海海底、大陆冻土带及内陆湖海中。

进入21世纪,随着现代工业对能源需求的日益增长,以及石油、天然气的供不应求,迫使工业大国积极寻求新型的替代能源。此外,近几年来,深海采油工艺技术的进步也使得海底水合物的开采在技术上成为可能,开采费用也有所降低。特别是,美、加、日等国在2002年和2008年,对加拿大马更些三角洲的Mallik陆上冻土层的水合物成功进行了两度开采试验,令人真实地看到了开采的可行性。

近几年来,美国、日本、印度等国已开始对海底天然气水合物开采进行了地质勘探和工艺技术上的准备,并将开采试验的时间表列入了国家的研究和开发纲要。同时,也明显加大了对海底天然气水合物资源可开发性的研究,在地质及开采技术研究方面取得了若干新成果。天然气水合物的研究已进入到了一个开采研究的新阶段。

中国对天然气水合物的研究起步较晚,但从上世纪末以来发展很快,已取得了举世瞩目的成绩。中国已在南海和青藏高原冻土带先后经钻探确证了海底和大陆水合物的存在,尤其是在中纬度高原上发现水合物,

在世界尚属首次。

2 天然气水合物对工业和社会的重要性

天然气水合物对人类社会的重要性涉及多个方面。

(1) 天然气水合物是一种高效且清洁的新能源资源。1 m³ 水合物可释放出 164 m³ 的天然气和 0.8 m³ 的水,其能量密度是天然气的 2~5 倍,是煤和黑色页岩的 10 倍,燃烧后只剩下 CO₂ 和 H₂O。天然气水合物的资源潜力巨大,在全球广泛分布,据最新的可信度较高的估算,全球天然气水合物所蕴藏的原位甲烷气量为 (1~5) × 10¹⁵ m³ (1~5 千万亿 m³)。部分学者从现代技术水平出发,认为可开发利用的水合物只有 280 万亿 m³,即使这样,也是全球天然气总储量的 1.5 倍,可供现在工业社会消耗 100 年。更重要的还在于科学家已经研究出了水合物的开采技术。2002 年及 2008 年,已对加拿大 Mallik 冻土带的水合物进行了试验开采,美国和日本也将从 2013 年起进行海底水合物的开采试验。因此,天然气水合物这一新能源的开发和开采并非遥不可及了。

(2) 天然气水合物会对全球气候产生影响。天然气水合物中的甲烷是一种比 CO₂ 温室效应更强的气体。虽然其半衰期仅为 7 年,但单分子甲烷储存热量的能力是 CO₂ 的 27 倍,对气候的增温作用是 CO₂ 的 10 倍以上。可以设想,只要全球水合物中 0.5% 的甲烷泄漏到大气中,就会引起全球气候迅速变暖,而且,这种影响的消除极慢。有资料表明,在地质史上,天然气水合物分解所引起的气候变暖曾导致新生代(约 55 Ma 之前)时期的所谓“晚始新世热最大”(Late Paleocene thermal maximum)事件存在了 1 000 年之久。

天然气水合物的快速分解,譬如不合理的开采,还可能破坏海洋生态平衡,引起海底滑坡、坍塌,甚至海啸和地震等地质灾害。因此,人类在开发利用天然气水合物之前,必须对开发开采的技术方法和工艺,以及开采对海洋的生态环境和大气环境可能带来的影响,进行周密系统的研究。

(3) 天然气水合物在天然气储存和运输中也有重要作用。天然气水合物是高度压缩的天然气,科学家正在研究把体积庞大的天然气转变成固体水合物进行储存和运输。以水合物形式储存占地面积小,温度低,因而更安全。把天然气转变成水合物也比天然气液化更节能,因此,这可能是一种节能的储运方式。

另外,油气在管道运输过程中常发生堵塞,特别是寒冷地区和深海海底的油气运输管道经常发生堵塞。这是由于在低温条件下天然气与气体中少量的水气发生反应形成了冰雪状的天然气水合物。根据水合物形成和分解的相平衡理论,可找到解决这一问题的方法,即在油气中加入微量的助溶剂(例如木醇、乙二醇),以提高水合物形成的温度,避免在运输过程中形成水合物。

3 天然气水合物的新分类

天然气水合物通常区分为大陆型和海洋型;或者,依据水合物中烃类气体的成因,区分为生物成因水合物和热解成因水合物。但是,这样的分类都过于简单,对天然气水合物开发利用的指导意义不大。Milkov (2002) 依据水合物产出的地质环境(主要是岩层和构造),把海洋天然气水合物富集成矿分为 3 个类型,即岩层成矿、构造成矿和复合成矿。Max (2006) 根据海洋水合物形成时气源流动的情况,把海洋水合物的形成归纳为两种模式,即扩散气流成矿和集束气流成矿,前者形成低品位的浸染状水合物,后者可形成瘤状、脉状和致密块状水合物。

近几年,科学家把作为能源资源的天然气水合物的分类与其开发开采的前景联系起来,提出按资源的“质量”和“可开采性”对水合物进行新的分类。这就是现在广为采用的 Boswell 天然气水合物分类系统。2006 年, Boswell 研究组打破了大陆水合物与海洋水合物的界限,以成矿地质构造框架和含矿沉积岩层的岩石特征为基础,把天然气水合物划分为 4 类:砂岩水合物(极地砂岩水合物、海底砂岩水合物);破裂泥页岩水合物(fractured clay-dominated plays);海床上和海床附近的块状水合物;泥质岩中的低品位浸染状水合物。

在陆缘海底沉积物中,绝大多数水合物赋存在无渗透性或渗透性差的黏土岩占主导的沉积岩系中,呈分

散浸染状,饱和度非常低。尽管这类水合物储有量巨大,但因其饱和度太低,埋藏又深,很难成为可开发利用的资源。如果泥页岩经历了构造断裂,具有了一定的渗透性,甲烷气体能渗入到岩层内的裂隙和微裂隙中,就能形成饱和度较高的水合物。另外,一些细粒的沉积岩(如粉砂岩、粉砂质泥岩)属弱渗透性的岩层,也是海洋型水合物的主要储存岩层。这类泥页岩水合物总体来说饱和度不高,但仍是工业开采能源烃类气体的目标。新近的海底钻探结果显示,印度和韩国的近海都赋存有这类水合物。

饱和度最高的水合物富矿当属以砂岩和粉砂岩为围岩的水合物,包括赋存于极地冻土带和海底的水合物。极地冻土带水合物虽然总量不大,但因其饱和度高和较易开采,已最先进入试验开采阶段。海底砂岩水合物是水合物资源的重要类型,其储藏岩层是渗透性良好的粗粒和中粗粒砂岩,因其饱和度高、资源量大,决定了该类水合物具有很大的开采价值和良好的远景。

为评估天然气水合物作为能源资源的前景,Boswell 在水合物新分类的基础上,又提出了“天然气水合物资源金字塔”的新概念。根据各类水合物在该金字塔中所处的位置,可简单清楚地判断出其资源量、资源价值及开采前景。处于金字塔最顶端的是北极砂岩水合物及海底砂岩水合物,资源价值最大而数量最少。往下,水合物的开采价值渐小,但数量逐渐增大。金字塔底是不具渗透性的海底泥质岩水合物,其“原位气体”的数量几乎代表了全球天然气水合物的总量,但开采价值极小,在可预见的未来也许都无法进行工业开采。

此外,Moridis 等(2004)提出的天然气水合物矿床分类,对水合物资源的评估和开采也很重要。该分类不论水合物是大陆型或海洋型,也未考虑水合物的饱和度,而只强调水合物储层的结构以及储层中是否存在流体(游离气体和水)。据此,将天然气水合物储层分为 4 等:一等为水合物储层之下是游离气体层和水层;二等为水合物储层之下仅有水层;三等为水合物层下面无流体层;四等为岩层中的分散浸染状水合物(无论是冻土带的或海底的)。此分类的最大优点是突出了水合物储层的结构以及明确了结构对开采的指导作用。如果储层之下有水,对降压开采有利,而储层之下存在游离的气体和水,则在开采伊始水合物被分解之前就可直接抽取甲烷气体。因此,在设计天然气水合物开采时,最优先选择的是一等和二等水合物矿床,而四等水合物储层则基本上不具备经济开发价值。

4 资源级天然气水合物——水合物矿床

天然气水合物因产出的地质环境不同,其赋存形式和质量(饱和度)也差异很大。绝大多数海底水合物呈分散浸染状,饱和度很低($< 10\%$),这意味着水合物在岩层中的含量(水合物浓度)不足 1%,可能无法作为能源矿产的资源。但也有许多地方的水合物是高饱和度的。科学研究的任务之一,就是从各地的水合物中筛选并鉴定出一批具有资源远景和开采价值的水合物,或称作“可开采的水合物资源”,也可称为“资源级天然气水合物”,以区别于笼统的天然气水合物。

关于资源级天然气水合物,目前尚无定量的或其他明确的标准。Boswell 将其分类中的砂岩水合物、破碎泥页岩水合物及块状水合物均归为资源级水合物。有的学者视资源级水合物为“高富集度水合物(concentrated hydrate)”。至于饱和度的具体数值,目前亦无统一标准,但从各地已勘测的高饱和度水合物资料中找到一些数据。例如,西北墨西哥湾砂岩水合物的饱和度为 60%~80%,阿拉斯加北坡冻土带水合物的饱和度是 60%~75%。在地球物理测量中,只有在岩层含水合物达到 35% 以上的情况下,才显示 BSR(拟海底反射层)。据此可推测,高饱和度水合物的饱和度应该在 50% 以上。

现在有不少学者把具有资源远景和开采价值的水合物称作为“天然气水合物矿床”,并指出,水合物也是一种矿物,可使用矿床的标准(如品位、储量)来评估水合物矿床。

当天然气水合物的勘察和研究进入到开采阶段,科学家面临的主要挑战就是找到和评估具有开采价值的水合物产地,即可作为开采目标(靶区)的水合物矿床。近几年,美国、日本等国的科学家在对墨西哥湾和南海海槽水合物进行详细的地震测量和钻探的过程中,在鉴别和判断高饱和度水合物及水合物矿床方面取得了不少新的经验。判断高饱和度水合物储层的主要标志有:BSR(拟海底反射层)BSR 不一定与水合物分布一致;电测井剖面中的高波速异常、高电阻率、高密度带;水合物储层为砂岩-浊积岩(粗粒碎屑岩);水

合物储层遭到强烈的断裂和破碎。

此外,水合物矿床还应具有如下条件:用钻孔、测井和岩芯取样确证了高饱和度水合物的存在;水合物储层具有一定规模(面积、厚度);存在或邻近地下基础设施(钻井、管道等);靠近天然气需求市场。能满足上述条件的天然气水合物矿床为数不多。在极地冻土带,加拿大的 Mallik 矿田及美国阿拉斯加西北坡的水合物矿床已进行或正在进行试验开采;墨西哥、南海海槽以及印度半岛陆缘近海 KG 区的海底水合物亦被纳入开发计划,预计 3~5 年内有可能开始试验开采。

5 天然气水合物开采的策略和方法

(1) 开采的策略

天然气水合物是一种全新的矿产资源,迄今人类尚未进行过规模化的商业开采。因此,首次的开采,特别是深海海底开采,是一种挑战。这种挑战可能是双重的,一是开采要取得成功,二是要避免对环境造成破坏。所以,首次开采前需要先行做许多探测、试验和技术准备。所幸,近十年来在 Mallik 冻土带,对天然气水合物的 2 次开采试验,已取得了丰富经验,基本上解决了前述问题。

可以推测,首次进行天然气水合物开采或试验开采的,应当是能源短缺或在水合物勘探和研究方面都比较先行和先进的国家,前者有日本和印度,后者为美国和加拿大。已经开始的陆上水合物试验开采以及未来海底的试验开采,都将以国际合作的形式来实施,并由政府、工业财团与科研机构协作进行。

首次开采应当优先选择研究程度较高的富矿,即试验开采的靶区选择“资源金字塔”顶端的砂岩型矿床,因为,这种矿床的水合物饱和度高,其围岩砂岩-粉砂岩是良好的水合物储层。水合物储层的面积、厚度都应经过一定网度的钻孔和取样的确证。例如,日本东南的南海海槽、墨西哥湾的 Alaminos 峡谷 818 区块。

矿床的结构对水合物开采的难易和效果也有着重要影响。水合物储层之下有游离气体+水层的矿床最易开采,产气效果也最好。

水合物开采前最好进行数字模拟。近几年来,数字模拟已有效地应用于水合物勘探和开采。由于海底水合物矿层无法直接接触,深海钻探费用昂贵,以及最初开采尝试的成功机率不高等因素,迫使科学家去研究一种数字模拟的替代方法,用以进行开采前的先期评估。数字模拟功能强大,方法灵活,成本较低,因此,在评估水合物开采的潜力和制定开采设计方案方面能起到重要作用。

(2) 开采方法

目前科学界普遍认为,开采天然气水合物的技术方法业已成熟,并已成功应用于极地冻土带水合物的开采。依据天然气水合物相平衡原理,水合物的开采有 3 种基本方法,即降压法、热激法和试剂注入法。新近出现的 CO₂ 置换法可算作第 4 种方法。热激法开采需要消耗大量热能,而且产气也不能持久,因此,被认为是不经济的方法,不能用于初期的开采。对 Mallik 水合物的试验开采表明,降压法是一种较且实用较为经济的开采方法,并且能持久开采。当用此法开采水合物储层之下有游离气体+水层的水合物矿床时,只需抽取少量水合物层下的水,即能开始产气,经过一段时间,产气速率才可达到峰值,往后,产气速率下降。此时若采取短时间热激法,又可把产气速率提上去。因此,降压法配合热激法被认为是一种行之有效的方法。

最近,美、日计划中的海底水合物试验开采也将采用降压法,只是海上开采的技术设备要比陆上的复杂。除开采用的钻探钻具外,海上开采还需要一个浮动钻井平台以及套管、防喷和安全设备等。近年发展起来的深海采油技术可借用于海底水合物开采。海底水合物降压开采的工作原理是由中心钻管对水合物储层进行抽水,使其降压,水合物因压力降低而发生分解并释放出甲烷和水,气液分离装置把气体分离出来,再通过外层管道将甲烷气体抽取上来。

6 未来 20 年天然气水合物的勘探-开采活动的展望

进入 21 世纪以来,对天然气水合物的研究已进入开采阶段,美国、日本、中国和印度等都先后制定了较

长远的开发和科研规划。在未来的 10~20 年,先行的工业国家如美国、日本将继续进行陆上和海底的试验开采,另有更多的国家会大力开展天然气水合物的调查、勘探活动。未来的 20~30 年,将是天然气水合物进入商业开采的关键时期。

最近,美国地质调查所根据美、日等国的发展规划,对未来 20 年全球有关天然气水合物的开发和研究活动综合出如下一些内容,其中有些已纳入规划和计划,有些则属于预测和推论。

(1) 2000~2015 年:

2012~2014 年 日本计划进行首次深海水合物开采试验;

2012、2013 年 美国能源部拟在阿拉斯加对北极水合物进行长期(一年以上)开采试验,并计划对 CO₂ 置换开采方法进行试验;

2014~2016 年 对墨西哥湾一个站位的水合物进行长期观测;

2015 年前 对墨西哥湾的水合物实施第二阶段深海钻探,还可能包括太平洋和印度洋陆缘的水合物分布区;

2015 年前 对海底水合物开采的技术进行可行性评估。

(2) 2016~2020 年:

首次对已完成试验开采的水合物矿在经济上的可开采性进行定量的随机评估;

发展海底水合物的 CO₂ 置换开采方法,并对其进行数字模拟研究;

将有更多的国家实施海底水合物的勘察和钻探活动;

美、加、日和其他国家继续开展冻土带和海底水合物的开采试验;

为解决能源需求,对某些边远地区(如阿拉斯加)的水合物可能开始进行工业开采;

天然气水合物小规模的商业开采尝试,预计在 2025 年后,在具有油气工业设施基础的极地冻土带地区进行。

(中国地质科学院矿产资源研究所 刘玉山 祝有海 吴必豪 供稿)

<http://www.kcdz.com.cn/>