

天然气水合物的研究 现状与发展趋势^{*}

樊栓狮 陈 勇

(广州能源研究所 广州 510070)

摘要 分析了世界天然气水合物研究现状和开发前景,评价了天然气水合物资源潜力,论述了天然气水合物的战略意义和有关重大科学问题,提出了该领域的发展建议及应采取的研究策略。

关键词 天然气水合物, 能源, 资源

1 天然气水合物的概念

天然气水合物是水与轻烃、 CO_2 及 H_2S 等小分子气体形成的非化学计量型晶体化合物 (Clathrate), 或称笼型水合物、气体水合物 (Gas hydrate) 或气水合物、水化



物^[1]。可被看作是一类主-客体 (Host guest) 材料。水分子 (氢键) 形成一种点阵结构, 气体分子则填充于点阵间的空穴。笼中空间的大小与客体分子必须匹配, 才能生成稳定的水合物。例如, He 、 H_2 (直径小于 0.3 纳米) 因太小而不能形成水合物, 但许多简单分子如单原子的 Ar 、 Kr ; 双原子的 O_2 、 N_2 ; 轻烃、氯氟烃、硫化物等都能形成水合物。目前, 发现的水合物结构主要有 I、II 和 H 型三种 (图 1)。

水和天然气在中高压和低温条件下混合时产生的天然气水合物, 外貌极像冰雪或固体酒精, 点火即可燃烧, 有“可燃冰”、“气冰”、“固体瓦斯”之

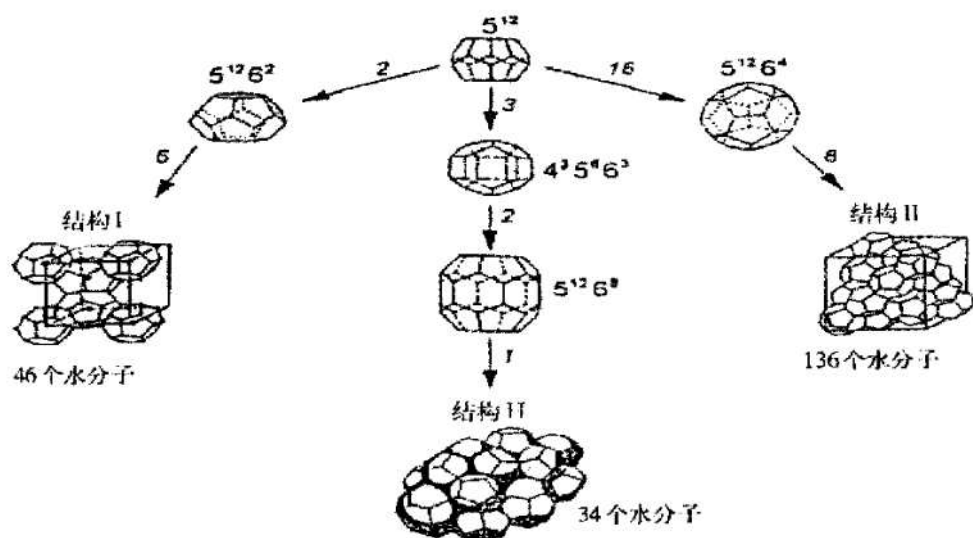
称。在自然界分布非常广泛 (图 2), 海底以下 0—1 500 米深的大陆架或北极等地的永久冻土带都有可能存在^[2,3]。

近年来, 有关天然气水合物方面的研究已引起各国政府、企业界和学术界的强烈关注, 因为它不仅涉及人类生存的资源与环境, 而且涉及未来发展的各种新技术。例如, 现已探明, 约为石油、煤等烃类资源总和两倍的地层甲烷水合物亟待人们去开采。同时, 仿天然气水合物结构可处理 CO_2 等温室效应气体; 可高温储存冷量, 实现电力调峰, 节约能源; 可储存和运输天然气等。首届和第二届国际天然气水合物会议 (分别于 1993 年和 1996 年在美国和法国召开) 都曾把天然气水合物储存技术、分离技术及地层甲烷水合物开发利用列为应引起关注的、很有前途的研究领域。在美国举办的第三届 (1999 年) 国际天然气水合物会议的主题是“水合物挑战未来”, 可见有关水合物的研究内容将更加广泛和深入。

2 社会经济价值和科学意义

天然气作为一种清洁、优质、高效、低成本和少

^{*} 收稿日期: 2001 年 2 月 21 日

图1 天然气水合物的笼型结构^[1]

污染的理想生态能源,同时随着传统气体能源的逐渐减少,人类对非传统型气体能源的需求越来越大,天然气水合物也将逐渐成为一种重要而清洁的潜在能源。天然气水合物可被视为高度压缩的天然气,每立方米可分解释放出 160—180 标准立方

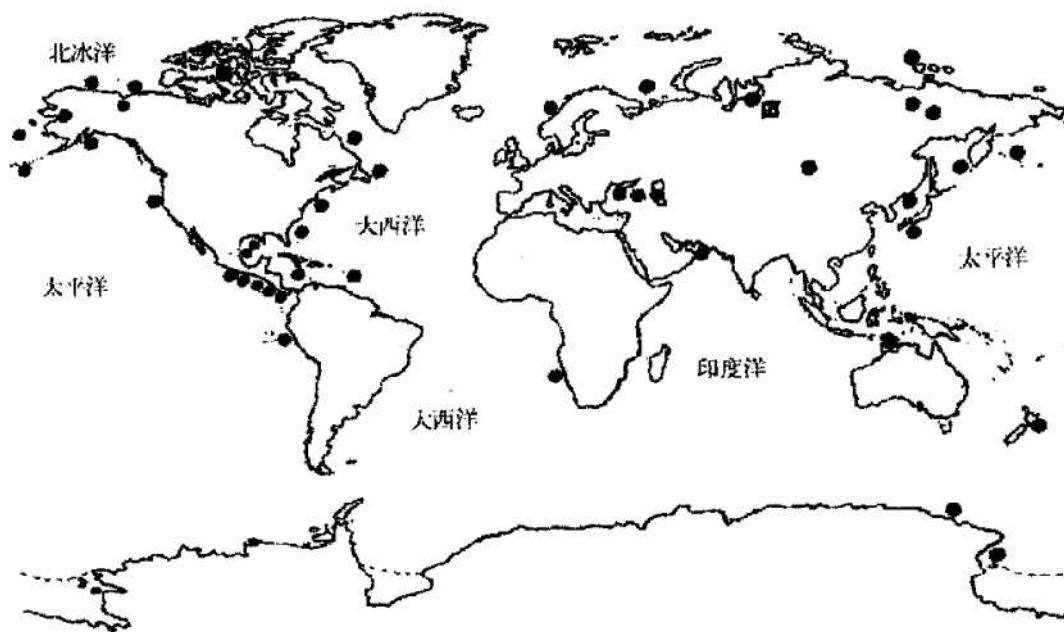


图2 全球天然气水合物分布

米天然气(主要组分为甲烷)。迄今,在世界各地(不包括中国)的海洋及大陆(冻土带)地层中已探明的天然气水合物贮量已相当于全球传统化石能源(煤、石油、天然气、油页岩等)贮量的两倍左右^[3],总资源量约为 $(1.8-2.1) \times 10^{16}$ 立方米。可

以预料,不远的将来,天然气水合物在为人类提供能源方面将担任主角^[2]。天然气水合物作为潜在能源之所以具有吸引力,不仅在于它的巨大储量,而且还在于它的埋藏深度较浅以及使其分解所需能量仅为可回收能量的 10%。不难看出,天然气水合物有望替代传统化石能源成为第四代能源。

同样重要的是,研究天然气水合物的形成机理及释放原理,在其它领域也具有重要的社会和经济价值^[2,4]。

当天然气需越洋作长距离输送时,通常采用低温液化航运输送或长距离管道输送。这些输送方式成本高,安全性差。经研究,若将天然气先转化为水合物,再在固态下航运输送,可达到经济和安全的目的。据报道,挪威已成功地开发了在 -15°C

和常压下的水合物状态输送天然气的技术,成本较之低温液化输送减少约 24%。另外,随着石油资源的日渐枯竭及城市污染的日益严重,国内外都在试行推广天然气汽车。美国已在试验将天然气转变为水合物(其平衡压力仅为 40 个大气压)作为车用燃料。所涉及的关键技术是如何使水合物快速气化,以满足内燃机系统的需要^[4]。

油气界虽然对水合物的生成导致生产设备或管线的堵塞早已熟知,但由于要求注入抑制剂的浓度相当高(可达到 30%—40% 重量),成本昂贵,加之环保要求日益严格,甲醇等具有毒性的抑制剂将被禁止使用,现亟待开发一种耗量少(小于 1%)、

无公害的动态抑制剂(Kinetic inhibitors)。另外,在国内外海洋钻井中,有时也需要考虑是否会穿过水合物层及其解决方案。

甲烷是高强度的温室气体,其温室效应较之 CO_2 要强近 20 倍。随着地球温度受温室效应的影响不断上升,一旦地层中的甲烷水合物分解,将会造成恶性循环,严重影响全球的气候条件。但从另一角度,气体水合物也可对改善环境保护做出贡献。美国和日本均在研究将工业废气中的 CO_2 富集后使之在海底(温度 $2-4^\circ\text{C}$)形成水合物。由于 CO_2 水合物的比重较海水大,由此可达到弃置于海底的目的。

除去能源、交通和环保领域外,仿天然气水合物结构还可研究开发一些与工业、民生甚至航天有关的新技术。例如,基于水合物的分离技术、海水淡化技术、生物分离技术;④自动制冷饮料;④材料合成与制备等。可见,气体水合物在 21 世纪无疑将会在能源、环保、交通、电力、化工及民生领域日益显示其影响。

天然气水合物能源利用技术的发展还将有力地带动物理化学、化学工程学、油气藏地质学、能源科学、计算数学等相关基础学科前沿领域的发展。

3 天然气水合物研究的现状及前沿

天然气水合物涉及资源勘探、开采利用、储运和转化等技术,近十年来逐渐成为研究热点。

许多国家投入巨资,成立专门研究机构,探明本国天然气水合物储量和研发开采工艺。美国成立天然气水合物研究中心,并与深海钻探计划、大洋钻探计划协调,2001 年美国能源部(DOE)支持四个国家重点实验室(Brookhaven, Lawrence Berkeley, Lawrence Livermore 和 Oak Ridge)开展水合物研究^[6],力图形成相关技术;日本由于能源缺乏,对勘探和开发海底天然气水合物资源格外重视,成立了天然气水合物研究促进会,已制定 1995—1999 年 5 年计划,并于 1999 年首次在日本近海试采成功;加拿大于 1998 年组织有美、日等国的 25 位科学家参加的陆地天然气水合物钻探和开发技术研究;印度

近期也投入资金进行前期准备工作。

到目前为止,还没有一种可以用来开采天然气水合物的具体而有效的方法。现阶段受关注的方法有:注入热水、降低储层压力、注入抑制剂、注入不会形成水合物的气体、采用微波技术等。实际投入生产尚有争议的只有俄国西伯利亚 Messoayaka 水合物气田,利用降压和注入抑制剂的方法已应用 19 年。最近,日本学者已开始进行开发天然气水合物的基础研究,用实验证实了将空气中 CO_2 的分离与天然气水合物的开发相结合的可能性。

对天然气水合物的物理和化学性质的认识和了解是解决上述问题的关键,不仅可解决天然气水合物的形成过程及历史、赋存状态及安全性、开采工艺和方法,还可为解决当前石油天然气工业生产中的水合物问题和天然气固态输送与贮存等实用新技术打下基础并提供依据。

我国许多海区具有天然气水合物存在的条件。最近,广州海洋地质调查局证实,我国南海蕴藏着丰富的天然气水合物,国家海洋局证实,东海也存在天然气水合物。

天然气低压、高密度、常温储存技术是一个世界性难题,制约了天然气推广利用和天然气汽车的发展。天然气水合物储存则是近年国外发展的新技术,由于可在低压和常温下安全地储存 $160-180\text{V/V}$ 天然气而颇受青睐,美国、挪威和日本等正着力于该技术,极有可能取得重大突破。美、日等国还在利用水合物技术处理温室气体 CO_2 方面进行了较多的基础研究,提出将 CO_2 置于海底形成水合物的办法永久沉积 CO_2 。同时,他们还在防止甲烷水合物释放等方面做了前期工作。中国科学院广州能源研究所等也在水合物的生成机理、生成条件与技术、新型天然气固态储存技术等方面做了大量工作,其研究和技术成果已达到国际先进水平。

天然气水合物的开发利用必将对我国能源发展及经济的繁荣产生重大影响,同时也对基础研究提出了更高的要求,并为之提供了更广阔的天地。近年来,在国家有关部门的支持下,我国已初步形成一支基础研究队伍。

4 发展趋势和若干重大基础性科学问题

近年来,天然气水合物的理化性质进一步被认识和掌握,研究方法不断发展和更新;相平衡理论和实验不断完善,手段不断更新,已发展到能对多元混合气体在含电解质/醇类溶液中生成混合水合物等复杂体系进行描述^[5];水合物生成/分解动力学逐步被认识、重视和发展;天然气水合物的开发利用受到世界各国的重视,其研究得到加强。

要使大规模开采水合物成为可能,还要做大量的基础研究工作,如天然气水合物的基础物理化学性质、传递过程性质、热力学相平衡性质、生成/分解动力学问题等,而这一直是国际上的研究重点,也将是今后的研究热点。此外,还要解决非平衡过程中的不可逆热力学及工程技术关键问题,如材料(强度、腐蚀性、稳定性);④设备(装置结构、机械工艺);④系统(优化、技术经济性分析等)等。

目前在天然气水合物方面需要进一步研究的科学问题有:

(1) 天然气水合物的传递性质和热力学性质的实验测定和研究,生成/分解动力学规律的进一步认识和掌握,丰富基础数据,建立基本模型;

(2) 地层(多孔介质)中水合物的形成与分解性能研究、方法描述,解决开采基础问题;

(3) 多孔介质中水合物的形成与分解性能和储放气规律及动力学问题研究;

(4) 天然气水合物的成藏机理;

(5) 新型水合物促进/抑制机理及关键技术;

(6) 天然气水合物开采利用技术研究;

(7) 天然气水合物对海底地质灾害和全球气候变化影响研究。

5 建议

我国的石油、天然气资源并不丰富,战略储备紧张。海洋、冻土带中天然气水合物的开发、利用是弥补油气能源不足的一种有效途径。目前,在我国南海、东海都初步发现了天然气水合物存在的证

据,同时,我国又是世界冻土第三大国,尤其青藏高原是多年生冻土带,可能埋藏着丰富的天然气水合物。要开发、利用天然气水合物资源,必须对水合物的热物性、分解动力学进行系统研究。天然气水合物的分解将导致海底滑坡等地质灾害,所释放的甲烷将引起全球温室效应。因此,水合物的分解排气、成藏机理等已成为有待研究的前沿课题。

根据国外当前水合物研究的发展动向以及我国能源资源和环境领域的需要,我们建议,应主要围绕基于天然气水合物相关高新技术开发和天然气水合物的勘探开采所涉及的重要基础科学问题展开研究,主要是研究天然气水合物生成/分解机理,以降低开采利用过程的风险。建议在中国科学院知识创新试点工程项目和国家重点基础科学研究规划项目中给予立项支持。要发挥群体作用,进行跨部门联合,组建相关研究中心,以尽快形成自主知识产权和技术优势。

参考文献

- 1 Sloan E D Jr. Clathrate hydrate of natural gases. New York: Marcel Dekker Inc., 1997.
- 2 樊栓狮,郭天民. 笼型水合物研究进展,化工进展. 1999, 18(1): 5-10, 13.
- 3 Kvenvolden K A. A review of geochemistry of methane in nature gas hydrates [J]. Organic Geochemistry, 1995, 23(11/12): 997-1008.
- 4 樊栓狮,郭天民. 天然气水合物能源利用及天然气水合物汽车. 新能源, 1998, 20(12): 7-11.
- 5 Fan S S, Chen G J, Ma Q L, et al. Experimental and modeling studies on the hydrate formation of CO₂ and CO₂-rich gas mixtures. Chemical Engineering Journal, 2000, 78: 173-177.
- 6 News from Oil & Gas Journal Online Story - Dec 19, 2000 http://ogj.pennnet.com/Content/cd_anchor_article/1_1052_OGJ-7-ARCHIVESSUB-87855-1-7_00.html.

Major Science and Technology issues in Energy Utilization with Natural Gas Hydrates

Fan Shuanshi Chen Yong

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, 510070 Guangzhou)

The current state and the prospects of the research and development for natural gas hydrates were analyzed. Resource potential of gas hydrates was evaluated too. Some major issues in research of natural gas hydrates were proposed. And the policies were given which should be used in china for natural gas hydrate research.

樊栓狮 广州能源研究所天然气水合物实验室首席科学家, 研究员。1965 年出生, 1996 年毕业于大连理工大学, 获工学博士, 1996—1998 年在石油大学(北京)化学工程与工业化学博士后流动站从事水合物研究。任中国矿业联合会地热专业委员会常委、广东省科技奖励学科专家组成员、广东茂名高岭土研究开发工程中心主任等。承担国家重点基础研究规划项目(973)子课题及广东省科技重点项目等。发表学术论文 35 篇, 与人合编英文著作 1 部, 申请专利 6 项。