

# 陆域天然气水合物取样关键因素探讨

姚彤宝, 周 兢, 李生红

(中国煤炭地质总局, 北京 100039)

**摘要:** 温度和压力是保持天然气水合物不分解的 2 个重要参数。依据热物理力学理论和理想气体特性, 通过计算机模拟 0℃ 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, 得到甲烷水合物分解  $P-T$  平衡相图, 探讨了钻探获取陆域天然气水合物取样温压关系。

**关键词:** 天然气水合物; 理想气体; 热物理力学; 取样

**中图分类号:** P634.4<sup>+</sup>3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1672-7428(2011)01-0018-04

**Discussion on Key Parameters of Land Gas Hydrate Sampling/YAO Tong-bao, ZHOU Jing, LI Sheng-hong** (China National Administration of Coal Geology, Beijing 100039, China)

**Abstract:** Both the temperature and pressure are key parameters to keep natural gas hydrate as solid. Based on thermal physical mechanics and the characteristic property of ideal gas, and by computer simulating the decomposition of methane hydrates and carbon dioxide hydrates under different temperature (all above 0℃) and pressure conditions, the  $P-T$  balance station of methane hydrate dissociation was obtained and the relationship between temperature and pressure for land gas hydrate sampling was discussed.

**Key words:** gas hydrate; ideal gas; thermal physical mechanics; sampling

## 0 引言

2009年9月,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<sup>[1]</sup>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  $1.48 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ,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  $(2.71 \sim 2.99) \times 10^{11} \text{ m}^3$ 。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<sup>[2]</sup>。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,所以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<sup>[3,4]</sup>。

## 1 天然气水合物的赋存状态及其基本特征

现有成果表明<sup>[3,5,6]</sup>,天然气水合物既可形成于天然气富集处,低温、高压环境下的海洋沉积物中,也可形成于大陆上的永久冻土带中。研究证实,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4个主要因素<sup>[7,8,9]</sup>。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

收稿日期:2010-06-17; 修回日期:2010-09-27

作者简介:姚彤宝(1980-),男(汉族),河南南阳人,中国煤炭地质总局工程师,地质工程专业,博士,从事钻探技术与项目管理工作,北京市丰台区靛厂路299号,ytblog@163.com。

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。

研究者认为天然气水合物中甲烷气有细菌还原和热分解 2 种成因,不同成因的甲烷气具有完全不同的碳同位素组成<sup>[10]</sup>。细菌还原成因的甲烷气的  $\delta^{13}\text{C}$  值十分低,而热分解成因的甲烷气的  $\delta^{13}\text{C}$  值较高。当前尚未有木里地区天然气水合物中甲烷气  $\delta^{13}\text{C}$  值的报道,但根据美国和俄罗斯等国在冻土带天然气水合物中甲烷气  $\delta^{13}\text{C}$  值的大小,笔者认为,木里冻土地区甲烷气极有可能由细菌还原成因和热分解成因甲烷气共同组成,但以热分解成因占主体。

## 2 天然气水合物取样技术现状

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<sup>[11]</sup>。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<sup>[12]</sup>研究应用冰冻取样工艺方法采取天然气水合物实物样品。

自 2005 年以来,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。其中,张永勤<sup>[13]</sup>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。木里地区钻探实践验证了该工艺方法是可行的,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,国内相应配套的工艺方法和钻探体系仍待继续研究。

## 3 陆域天然气水合物取样关键因素探讨

由于冻土带内天然气水合物与海底天然气水合物相比埋深较浅、赋存的温压条件较低,且陆地勘探开发比海域在开采工艺与作业施工方面更为成熟和易实现<sup>[14,15]</sup>,仅从安全的角度考虑,天然气水合物的开采应经由陆地冻土区向海域逐步发展的过程。基于此,笔者文中仅限于对陆域天然气水合物取样关键因素探讨。天然气水合物的基本特性决定只有在一定的温压条件下它才可能存在。鉴于水合物升华分解出的气体决定其能源、资源属性,笔者通过气体的热物理特性分析来研究天然气水合物。

一般来说,沸点低的气体在较高的温度和较低

的压力时,更接近理想气体。由于天然气水合物常压分解后气体中  $\text{CH}_4$  为主体,而  $\text{CH}_4$  的沸点为  $-161.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,因此,可以通过理想气体状态方程来研究天然气水合物分解后的气体产物。当描述理想气体处于平衡态时,表征压强( $P$ )、体积( $V$ )、物质的量( $n$ )、温度( $T$ )之间关系的状态方程即为理想气体状态方程<sup>[16]</sup>。它建立在波义耳定律、查理定律、盖-吕萨克定律等经验定律之上。可表达为:

$$pV = nRT$$

式中: $p$ ——理想气体的压力; $V$ ——理想气体的体积; $n$ ——气体物质的量; $T$ ——热力学温度; $R$ ——理想气体常数,通常为  $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

由上可知, $R$  值随气体的状态变化,但对于气态  $\text{CH}_4$  来说可以认为是一常量。由此可求得:

$$R = \frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2} = \dots \quad (1)$$

通常,同一采样器的体积  $V_0$  不变,且工作环境温度  $T_0$  基本恒定。假设采样器的密封性良好,则在  $T_0$  持续不断地“加热”的条件下,所分解的气体在采样器内形成的压力与其物质的量成正比。在实际钻探取样中,天然气水合物的样品获取后,将会置其于更低温度下,从而切断  $T_0$  的“加热”;而且,随着水合物的分解吸热,样品在密闭腔内由其分解的“氩”包裹,“氩”和外围分解的气体将建立起“近稳态”的平衡。在这种情况下,天然气水合物的分解宏观上呈现出“中止”,密闭腔内的压力和温度将保持不变。

另外,Clarke 等认为,单一气体水合物颗粒的分解经由 2 个相继的过程,即先发生包络化合物水分子晶格破裂而后出现晶格内气体分子脱附,且此过程自水合物颗粒表面开始<sup>[17]</sup>。事实上,混合气体水合物的结构与单一气体水合物并不存在本质的区别,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<sup>[17]</sup>:

$$\left(\frac{dn_{\text{H}}}{dt}\right)_p = \sum_j \left(\frac{dn_j}{dt}\right) = -A_p \sum_j K_{d_j} (f_{\text{eq}} - f_{\text{g}}^v)_j$$

$$(j = 1, 2, \dots) \quad (2)$$

式中: $n_{\text{H}}$ ——分解过程中存留在水合物中的气体分子的量,  $\text{mol}$ ,  $n_{\text{H}} = \sum_{j=1}^n n_j$ ;  $j$ ——天然气水合物形成时结合的气体第  $j$  组分; $t$ ——时间,  $\text{s}$ ;  $p$ ——一定压力条件下,  $\text{Pa}$ ;  $A_p$ ——水合物粒子的表面积,  $\text{m}^2$ ;  $K_{d_j}$ —— $j$  组分分解速率常数,  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ ;  $f_{\text{eq}}$

——某组分气体在实验温度、压力条件下达到平衡的逸度, Pa;  $f_g^v$  ——实验温度、压力下某组分在气相中的逸度, Pa;  $(f_{eq} - f_g^v)_j$  ——促使组分  $j$  分解为气相的传质推动力, Pa。

从定义上来看, (2) 式中  $n_H$ 、 $A_p$ 、 $K_{dj}$ 、 $f_{eq}$ 、 $f_g^v$  和  $(f_{eq} - f_g^v)_j$  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, 与实际天然气水合物在一定受限空间内分解且吸热等情况并不相符, 而且, 该假设所得到的结论是较长时间内的累积结果, 并非是瞬态的。但其对于分析天然气水合物分解的过程仍是具有重要意义的。

基于上述分析, 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;
- (5) 水合物的分解是瞬态完成的。

笔者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 °C 以上的模拟分解实验。模拟中同时假设水合物分解后的水始终处于液态。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。在假定水合物分解的压力  $P$  为温度  $T$  的函数, 模拟得到甲烷水合物和二氧化碳水合物分解的  $P-T$  平衡相图, 如图 1 所示。

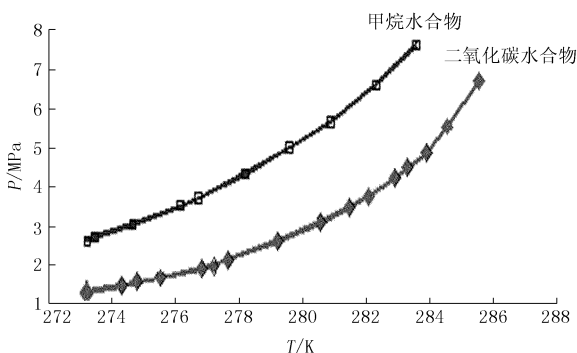


图 1 甲烷水合物和二氧化碳水合物分解  $P-T$  平衡相图

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 ~ 10 °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。

模拟数据显示, 甲烷水合物分解的平衡压力在 +0 °C 时不超过 3 MPa, 6 °C 时则为 5 MPa。可以看出, 降低温度有利于抑制甲烷水合物分解。若假设储存天然气水合物样品的密闭腔内的压力完全由天然气水合物分解气体产生, 则由理想气体状态方程可求得分解后的气体量为:

$$n = pV / (RT)$$

式中:  $p$  ——密闭腔的内压力, Pa;  $V$  ——分解后气体充填的体积,  $m^3$ ;  $R$  ——理想气体常数, 通常为 8.314 J/(mol·K);  $T$  ——热力学温度, K。

若考虑密闭腔内原有气体的分压作用, 上式中  $n$  值则会降低。

现有天然气水合物钻探取样中, 保压参数多在 20 MPa 以上, 个别大于 30 MPa, 保温参数多在 +0 °C 以上, 但侧重保压。较高的设计压力, 使得保压功能的实现相对困难。而就陆域冻土区天然气水合物钻探取样来看, 水合物埋藏较浅 (一般在 600 m 以浅), 其赋存的压力通常不会超过 7 MPa。因此, 钻探取样设备的保压设计参数可降低到 10 MPa 甚至以下。当采用平衡钻井工艺参数时, 孔底压力可达 6 MPa, 若在该压力条件下降低孔底循环介质的温度, 将接近天然气水合物分解的温压平衡条件, 其分解也将被有效抑制或延缓。

#### 4 结论

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、低温钻进技术等, 其中, 取心取样是直接证明天然气水合物存在和资源量估算的重要依据。为实现较高质量取心取样的目的, 则应充分考虑其特殊的热物理力学特性。基于此, 笔者初步模拟研究了天然气水合物的分解过程, 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) 在不影响正常钻进的前提下, 降低工作介质或环境温度有利于天然气水合物样品的钻获;
- (2) 天然气水合物取样的关键是保持其平衡的温压条件, 取样设计压力  $P$  值, 可根据其使用温度降低而降低;
- (3) 在适当的工作温度 (如 6 °C 左右) 下, 取样器的设计宜主要考虑其密封保压能力。

需要说明的是,尽管上述认识成立的前提是水合物分解前后不受其它介质(如泥浆、地下水)影响,这与实际情况并不相符,但笔者认为上述结论对实际仍具有一定的指导意义。文中所有观点仅供探讨,不妥之处,敬请指正。

### 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[J].中国煤炭地质,2009,21(9):1-2.
- [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[J].地质通报,2006,25(5):1205-1210.
- [3] 蒋国盛.天然气水合物的勘探与开发[M].湖北武汉: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,2008,36(5):32-36.
- [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进展[J].中国地质,2007,34(6):953-961.
- [6] George J. Moridis. 天然气水合物走向生产:现状、技术和潜力[J].廉抗利,译.石油科技动态,2009(5):74-78.
- [7] Sloan E D. Clathrate hydrates of natural gases[M]. New York: Marcel Dekker,1998.
- [8] Buffett B A. Clathrate hydrates[J]. Annu Rev Earth Planet Sci, 2000,(28):477-507.
- [9] Collett T S. Energy resource potential of natural gas hydrates[J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin,2002,86(11):1971-1992.
- [10] 吴传芝,赵克斌,孙长青,等.天然气水合物开采研究现状[J].地质科技情报,2008,27(1):47-52.
- [11] 刘华,李相方,隋秀香,等.天然气水合物勘探技术研究现状[J].石油钻探技术,2006,34(5):87-90.
- [12] 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[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2009,36(5):1-6.
- [13] 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[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2007,34(S1):57-60.
- [14] 陈多福,王茂春,夏斌.青藏高原冻土带天然气水合物的形成条件与分布预测[J].地球物理学报,2005,48(1):165-172.
- [15] 吴自成,吕新彪,王造成.青藏高原多年冻土区天然气水合物的形成及地球化学勘查[J].地质科技情报,2006,25(4):9-14.
- [16] 卢新平.简明普通物理学[M].上海:同济大学出版社,2007.
- [17] Clarke M, Bishnoi P R. Determination of the intrinsic rate of ethane gas hydrate composition[J]. Chemical Engineering Science, 2000,(55):4869-4883.

## 汪民强调:加强队伍建设 提高业务水平

**国土资源部网站消息** 1月17日上午,中国地质调查局2011年工作会议在京召开。国土资源部党组成员、副部长,中国地质调查局局长汪民作工作报告。他强调,要坚定不移地推进新机制“落地”,积极应对挑战,加快业务转型,不断加强队伍建设,提高业务水平。

汪民指出,过去的一年,是地质调查任务繁重、成效显著的一年,也是地调局建设极不平凡、具有里程碑意义的一年。2010年,中国地调局在年度工作量明显增加、抢险救灾应急任务十分繁重情况下,经过全局上下共同努力,较好地完成了各项任务:巩固扩大了“大讨论”成果;积极发挥技术优势应对重大自然灾害;系统总结大调查,精心谋划“十二五”;着力推进地质科技创新;狠抓经济行为规范和预算管理;全面加强领导班子建设;加快协调推进中央公益性队伍建设;深入开展创先争优活动,着力加强地质文化建设,内强素质、外树形象,队伍凝聚力和战斗力进一步提升。

去年,历时12年的地质大调查圆满收官,中国地质调查局走过了不同寻常的12年。汪民指出,通过不断健全完善和大调查的锤炼,中国地调局组织实施能力明显增强,调查研究能力显著提升,经济管理逐步规范,装备和基地建设稳步推进,党建和精神文明建设迈上了新的台阶,在推动地质工作改革发展、促进地质事业繁荣中,发挥着越来越重要的作用。

2011年是实施“十二五”规划的开局之年,做好2011年工作,开好局,起好步,对保障和促进地质调查事业又好又快发展,具有重要意义。就业务和队伍建设问题,汪民强调:

(1)精心做好“十二五”规划。中国地质调查局将成立规划编制领导小组,各单位要在7月底前完成规划编制工作,局中长期规划要在9月底前完成。

(2)进一步明确业务方向。经过12年的建设,地调局不断健全完善,建立了由区域性地质调查机构、专业地质调查机构、科技创新和技术支撑机构、公共服务机构组成的队伍框架体系。随着地调局职能的拓展和调查领域的拓展,特别是地质找矿新机制的落地,“358”目标明确,需要进一步准确定位,明确方向。首先,各单位要

抓住机遇,勇担使命,坚定不移地推进地质找矿新机制落地,找准位置,发挥作用。其次,大区地调中心要全面落实承担重大任务、项目管理、大区服务三项职责。三是要强化科技创新。

(3)加强经济管理。各单位要在宏观上把握好单位经济规模,优化资金结构,盘活单位优势资源,增强经济实力;中观上通过完善制度,重点加强项目经费管理,规范企业运行;微观上细化资金管理流程,强化管理环节责任落实,加强票据审核。

(4)建强领导班子。要加强领导干部的监管。全面推行“一报告两评议”工作,加大做好领导干部述职述廉、离任审计、重大事项报告、收入申报和干部任前谈话工作力度,切实落实领导干部谈心谈话制度和提醒制度。要加强民主管理,大力推行事务公开。

(5)积极推进队伍建设。协调推进队伍建设。按照精干、统一、效能和队伍规模、结构与任务相适应,立足当前,谋划长远,分步实施,逐步到位的原则,加快推进落实队伍建设。加快推进人才队伍建设。队伍建设的成败,很大程度上取决于队伍人员素质的提高和人才资源的开发与管理。培养和造就一批适合地质工作新形势需要的高素质专业化地质人才和领军人才,是一项非常紧迫的任务。抓好装备和基地建设。要高度重视保密工作。

(6)加强党建和精神文明建设。深入推进创先争优活动,全面加强党的建设,抓好凝聚力工程建设,开展好地质文化建设,加强党风廉政建设。

汪民指出,地质工作正处于改革发展新的节点。2011年各项目标任务已经明确,任务非常艰巨。各单位要紧密结合实际,理清工作思路,提升工作站位,抓住重点、突破难点。

汪民强调要进一步转变职能,转变工作方式,转变工作作风,坚决克服机关地质工作简单化,业务管理行政化的倾向。要积极应对挑战,加快业务转型,全面回归基础。地调局直属队伍特别是六大区中心,要在公益性地质工作定位问题上统一认识,严肃纪律,不折不扣执行党组决定。