

水射流破碎联合CO₂置换开采天然气水合物 新工艺及实验研究

李子涵^{1,2}, 陈晨^{*1,2}, 潘栋彬^{1,2}, 钟秀平^{1,2}, 聂帅帅^{1,2}, 孟奕龙^{1,2}

(1. 吉林大学建设工程学院, 吉林 长春 130026; 2. 自然资源部复杂条件钻采技术重点实验室, 吉林 长春 130026)

摘要: 本文对目前开采天然气水合物的5种方法进行了归纳总结, 重点分析了CO₂置换开采以及固体开采法, 并通过分析这2种开采方法的优劣势, 提出了水射流冲蚀、破碎海洋天然气水合物储层联合CO₂置换开采天然气水合物的新思路。水射流冲蚀、破坏水合物储层后形成的采空区能为CO₂提供更好的储藏空间并提高其与储层的作用面积, 提高置换效率; 封存的CO₂水合物也可以提高水合物储层的稳定性, 具有良好的互补效应。实验结果表明, 在整个置换过程中, 含采空区储层CH₄置换率为24.3%, CO₂封存率为22.1%; 完整储层CH₄置换率为15.3%, CO₂封存率为20.9%, 置换率提升约59%, 封存率提升约5.7%。采空区的作用主要体现在提升水合物置换介质的注入量上。
关键词: 天然气水合物; 水射流破碎; CO₂/N₂置换; 联合开采工艺; CO₂封存

中图分类号: P634; P744.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-9686(2021)S1-0290-06

New technology and experimental research on water jet crushing combined with CO₂ replacement to exploit natural gas hydrate

LI Zihan^{1,2}, CHEN Chen^{*1,2}, PAN Dongbin^{1,2}, ZHONG Xiuping^{1,2}, NIE Shuaishuai^{1,2}, MENG Yilong^{1,2}

(1. College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun Jilin 130026, China;

2. Key Laboratory of Drilling and Exploitation Technology in Complex Conditions of Ministry of Natural Resources, Changchun Jilin 130026, China)

Abstract: The five current methods of mining natural gas hydrates are summarized with focus on the analysis of CO₂ replacement mining and solid mining methods, and by analyzing the advantages and disadvantages of the two mining methods, a new approach, by which water jets erodes and breaks ocean gas hydrates in combination with CO₂ replacement, is proposed for the exploitation of natural gas hydrates. The mined-out area formed by erosion and breaking of water jets in the hydrate reservoir can provide better storage space for CO₂, increase its interaction area with the reservoir, and improve the replacement efficiency. The stored CO₂ hydrate can also increase the stability of the hydrate reservoir, providing good complementary effect. The experimental results show that during the entire replacement process, the CH₄ replacement rate in the reservoir containing the mined-out area is 24.3%, and the CO₂ storage rate is 22.1%; while the CH₄ replacement rate in the intact reservoir is 15.3%, and the CO₂ storage rate is 20.9%; indicating that the replacement rate increases about 59%, the storage rate increases about 5.7%. The function of the goaf is mainly reflected in increasing the injection volume of the hydrate replacement medium.

收稿日期: 2021-05-31 DOI: 10.12143/j.ztgc.2021.S1.049

基金项目: 国家自然科学基金项目“高压低温水射流作用下海底天然气水合物储层破岩过程与机理研究”(编号: 41672361); 吉林省科技厅国际合作项目“海洋天然气水合物置换开采关键技术研究”(编号: 20170414044GH); 吉林省省校共建项目“一新能源专项“油页岩地下原位开发利用示范工程”(编号: SXGJSF2017-5)

作者简介: 李子涵, 男, 汉族, 1996年生, 硕士研究生在读, 地质工程专业, 从事海洋天然气水合物钻采研究工作, 吉林省长春市西民主大街938号, lzh19@mails.jlu.edu.cn。

通信作者: 陈晨, 男, 汉族, 1965年生, 教授, 博士生导师, 从事岩土工程钻凿技术、基础工程设计、施工与计算机模拟研究及教学工作, 吉林省长春市西民主大街938号, chenchen@jlu.edu.cn。

引用格式: 李子涵, 陈晨, 潘栋彬, 等. 水射流破碎联合CO₂置换开采天然气水合物新工艺及实验研究[J]. 钻探工程, 2021, 48(S1): 290-295.

LI Zihan, CHEN Chen, PAN Dongbin, et al. New technology and experimental research on water jet crushing combined with CO₂ replacement to exploit natural gas hydrate[J]. Drilling Engineering, 2021, 48(S1): 290-295.

Key words: natural gas hydrate; water jet breaking; CO₂/N₂ replacement; combined mining technology; CO₂ storage

0 引言

为保障能源安全与保持经济可持续发展,促进能源独立,国家正在不断推进能源转型发展及能源革命,大力开发绿色低碳的新型能源^[1]。天然气水合物作为一种开发潜力巨大的新型清洁能源,受到我国高度重视。

天然气水合物是在一定条件下(通常为高压低温环境)由轻烃、二氧化碳及硫化氢等小分子气体(自然界中以CH₄为主)与水相互作用形成的白色固态结晶物质^[2-3]。表面看起来普遍为白色似冰雪状,能够点燃,因此俗称“可燃冰”。在自然界中,天然气水合物主要生长在泥质沉积物与砂质沉积物的孔隙或者裂隙之中且水合物赋存形态多样^[4-5]。海洋环境中大部分脉状、块状水合物和细粒沉积物中的水合物都属于非成岩水合物,一般没有像常规油气藏和砂岩水合物储层那样的稳定圈闭构造,没有岩石构架作为储层骨架,水合物本身即为储层骨架,储层不稳定,水合物层受到外界影响容易分解,储层易垮塌溃散且水合物分解难以控制。

目前的天然气水合物开采技术手段主要有5种:降压、热激、注化学试剂、固体开采与CO₂置换。降压、热激与注化学试剂是传统的开采思路,就原理而言,前3种方法都是通过井孔对地下原位天然气水合物施加外部干扰,破坏其相平衡从而达到产气的目的。固体开采法具有开采效率高等特点,但会在储层产生采空区,需要进行回填土,经济成本大;CO₂开采具有环保、保持储层稳定等特点,但开采效率低是目前亟须解决的问题。水合物在储层中的大范围分解有引发工程地质灾害(地层失稳、坍塌与滑坡)与环境问题(温室效应)的潜在风险,特别是针对海洋水合物储层,其具有的非成岩、力学性能差的特点无疑提高了水合物开发风险。

针对上述不足与问题,本文提出水射流冲蚀、破碎海洋天然气水合物储层形成采空区后注入纯CO₂流体或CO₂/N₂进行置换的联合开采方法,这能够为置换介质提供良好的贮藏空间并提高其与储层的作用面积,在进行后续开采的同时能够地质封存CO₂甚至提高水合物储层稳定性,具有良好的互补效应。

1 天然气水合物开采方法分析

目前已有的开采方法在原理上可以分为3大类:第一类是相平衡“破坏”法,通过外部环境的手段,改变原位储层的温压条件使天然气水合物分解(如图1所示),该类包括降压、热激与注化学试剂等;第二类是基于分子置换的原理,常见的是CO₂、CO₂/N₂与CH₄水合物的置换,也属于原位开采范畴;第三类是固体开采法,它是通过力学手段把天然气水合物储层破碎成流态化颗粒,随后矿浆被管式输送到开采平台进行气体收集^[6]。相较而言,第一类开采方法在工程中的长期应用会导致原位天然气水合物大范围分解,有引发工程地质灾害(地层失稳、坍塌与滑坡)与环境问题(温室效应)的潜在风险^[7],后两类开采方法能够避免这些问题,保持地层稳定性^[8]。下面对这些方法进行介绍与分析。

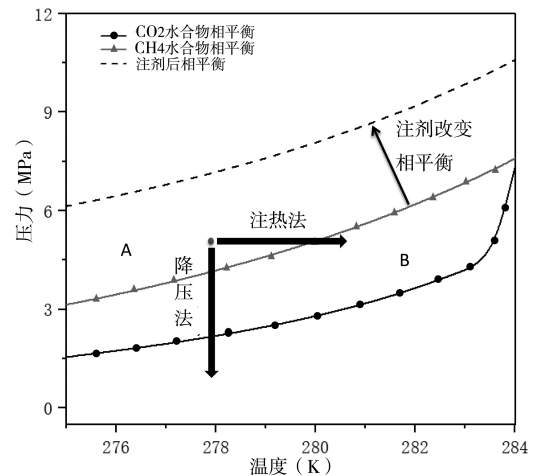


图1 相平衡“破坏”法原理示意

1.1 单一开采法

表1对目前已有的5种开采方法的原理及工艺进行了介绍。

1.2 联合开采法

鉴于我国南海非成岩沉积物储层不稳定的特点,单独采用加热、降压等开采方法适用性很差,众多学者提出了多种联合开采思路来弥补单一开采方案的局限性。

(1)降压联合注热法:由于水合物的分解是吸热反应,大范围的分解会造成储层温度降低,造成水合

表1 天然气水合物开采方法及部分开采工艺

方法	原理	工艺
降压法	降低井底压力,使井底压力低于天然气水合物相平衡压力	恒流法、恒压法,水合物储层改造、长周期循环降压生产等方式
热激法	提高储层温度,破坏水合物天然气水合物相平衡而使其迅速分解达到产气目的	单井热水循环法 ^[8] 、井底直接加热法 ^[9] 、原位燃烧法 ^[10] 、单井热流体吞吐法 ^[11] 、多井注热生产法 ^[12] 、地热能利用法 ^[13]
注化学试剂法	通过向生产井注入抑制剂,提高相平衡温压条件,使原温压处于相平衡曲线以下	主要可分为醇类(甲醇、乙醇与乙二醇等)和盐类抑制剂(KCl、NaCl与CaCl ₂ 等),其中乙二醇与NaCl研究得最为广泛 ^[14-16]
固体开采法	通过力学手段把含水合物沉积物破碎成细小的矿物颗粒,然后将混有水合物颗粒的浆液输送到地面或者海平面实现分解产气	水力提升法 ^[17] 、天然气水合物气体提升法 ^[18] 、浅层天然气水合物的水力输送 ^[19] 、海底浅层天然气水合物绞吸式开采 ^[20] 、机械-热联合开采 ^[21] 、水射流开采 ^[22] 、固态流化开采 ^[23]
CO ₂ 置换法	通过井筒向天然气水合物储层注入CO ₂ ,将填充在水合物水分子笼中的CH ₄ 分子置换出来而实现水合物开采的方法	CO ₂ 置换法开采方式主要有两种。第一种是单井注入 ^[24] ,第二种是双井联合开采 ^[25]

物无法继续分解;水合物分解过程中还会产生大量的自由水,造成水合物的二次合成,会堵塞渗透路径,影响长期开采效率;且如果降压过快,会造成出砂甚至强度破坏等海底事故。所以单一使用降压方法开采水合物具有一定的局限性。因此可以通过降压联合注热的方法弥补降压开采的上述问题以及单纯注热能量效率利用过低的劣势。Song Y等^[26]通过降压、双循环温水注入2种方法联合提高了开采水合物过程中的能量效率、产气速率等重要参数。

(2)CO₂置换辅助降压法:Gupta A等^[27]与2014年提出将相邻双井中分别采用降压法和CO₂置换法开采天然气水合物,可充分利用2种方法的优势并弥补其单独使用时的局限性。

(3)抑制剂-置换法:由于单独使用CO₂置换法开采天然气水合物效率过低、开采速率过慢,Khlebnikov V N等^[28]进行了注热力学抑制剂法和CO₂置换法联合开采甲烷水合物的实验研究。结果表明,当CO₂和15%的甲醇溶液同时注入地层时,CH₄水合物的分解和CO₂水合物的生成同时进行,开采CH₄和封存CO₂的效果最好。

2 水射流破碎联合CO₂置换开采天然气水合物方案

我国天然气水合物储层还是典型的非成岩地层,具有埋深浅、弱胶结与渗透性差的特点。水合物胶结作用形成整体,水合物本身就是地层骨架。相比于成岩水合物,采用降压法、热激法与注化学试剂法对其进行开发面临更大的潜在风险。CO₂置换法

也存在局限性,相较于其他水合物开采方法(降压、热激、注化学试剂与水射流开采),注入的CO₂对水合物储层作用缓慢,CO₂需要与水合物接触后才能置换出天然气,因此,改善水合物储层渗透性与增大CO₂与水合物接触面积能够有效提高置换开采效率。水射流冲蚀、破碎水合物储层是一个快速的过程,当被破碎的含水合物沉积物矿浆输送到开采平台后会在储层形成一个采空区(如图2所示),根据钻采井的布置方向,采空区可分为垂直采空区与水平采空区。

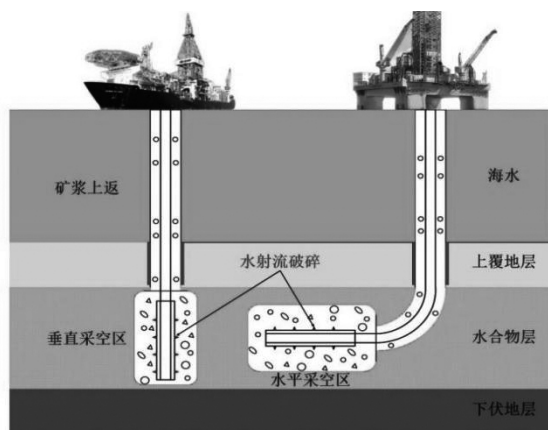


图2 水射流开采法在天然气水合物储层形成采空区示意图

笔者提出将水射流开采与CO₂置换联合起来的海洋天然气水合物开采思路,先进行水射流冲蚀、破碎,在水合物储层形成采空区后向内注入纯CO₂流体或CO₂/N₂进行后续开采(如图3所示),具体开采工艺如下:

(1)首先通过定向钻进技术钻进至水合物储层,到达预定位置后将隔水管和封隔器下至井内,再下入连续油管及水射流破碎装置,完井后下入流量计和温压传感器等检测辅助仪器,通过地面检测系统实时采集和处理井下数据。

(2)使用水射流装置将高压水喷射至周围水合物储层,通过巨大的冲击作用进行切割和破碎,在孔底形成固液两相的混合物;高压射流会在孔底产生射流割缝,促进水进入储层。

(3)通过循环将破碎后的混合物上返至地面钻井平台,在井底形成水射流破碎采空区,如图3(a)所示。

(4)之后向采空区注入高压液态CO₂,由于水合物储层非成岩的性质,高压的CO₂会侵入采空区的射流割缝,帮助裂缝扩展,如图3(b)所示。割缝会增强CO₂的扩散作用,加强置换效果。注入的CO₂至预定压力后,闷井一段时间后,通过井筒抽取CO₂/CH₄混合气体,采用气举反循环将混合气体运移至开采平台,分离出CH₄,然后将剩余的CO₂重新注入采空区。当水合物基本开采完毕,注入的CO₂将永久封存到采空区锁定的储层中,和储层中的水相互形成CO₂水合物稳定储层。

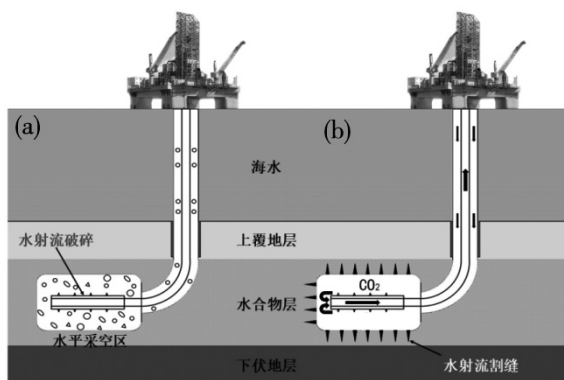


图3 水射流破碎联合CO₂置换开采天然气水合物工艺示意

在海洋天然气水合物储层形成水射流采空区后再注入纯CO₂流体进行置换开采与地质封存,可以较好地弥补这两种开采方法的局限性,充分发挥各

自的优势:

(1)水射流采空区可以增大置换介质与水合物地层的接触面积,即增大了其与采空区周围含水合物沉积物的作用面积,改善了向储层的渗透,有利于产出天然气。

(2)水射流冲蚀、破碎后会在含水合物沉积物内部产生一定数量裂缝,这一定程度上能够改善水合物储层中的渗透性与流动环境(改善井底渗流空间),有助于置换介质向储层深部渗透,进而提高置换开采与地质封存效率。

(3)采空区本身就是一个巨大海底空间,能够为CO₂的地质封存提供有利的贮藏条件。

(4)采空区内的CO₂接触到水合物后进行置换反应是放热反应,能够自发进行,不需要额外的能量输入,这能够简化置换开采/地质封存工艺。

(5)射流冲蚀破碎含水合物沉积物后无疑会给缺少自由水的水合物储层起到补水作用,有助于水射流采空区置换介质和周围沉积物中孔隙水相互作用形成CO₂水合物,水合物的胶结作用将增强采空区周围含水合物沉积物的力学稳定性。

3 含采空区储层CH₄水合物置换开采试验

本试验主要以CH₄置换率与CO₂封存率为评价指标,分析水射流采空区影响下的CH₄产出与CO₂封存动力学规律。在我国海洋水合物储层实际温压条件下,纯CO₂是以液态形式存在,但CH₄水合物合成后向反应釜注入液态CO₂是一个缓慢的过程,反应釜的加工材料为316L不锈钢,内径为6 cm,高为20 cm,有效容积509 mL。试验过程包括砂质沉积物(200~400目石英砂)制备、填充反应釜(预制采空区)、连接管路注CH₄并合成水合物、注入置换气体、过程中气袋取样、利用气相色谱仪分析置换过程中气体组分、试验结果分析。预试验结果发现,由于模拟的水合物储层尺寸有限,该过程会影响试验效果。因此,为凸显水射流采空区的影响,选择CO₂/N₂(摩尔比例为20/80)混合气作为本试验研究中的置换介质。试验参数设计如表2所示。

表2 含水射流采空区储层CO₂/N₂置换开采CH₄水合物试验方案设计

试验序号	有无采空区	置换温度/K	置换压力/MPa	孔隙度/%	水合物饱和度/%	水饱和度/%
1	无	274.2	10.2	50	45	5
2	有	274.2	10.3	50	45	5

图4所示为体系中CH₄置换率随时间变化的过程。对于含采空区储层,在3 h与置换反应结束后的CH₄置换率分别为5.1%与24.3%;而对于完整储层,在3 h与置换反应结束的CH₄置换率分别为1.81%与15.3%。对于含采空区储层,采空区的存在扩大了CO₂/N₂与储层的接触面积,一定程度上能够提高其在水合物储层中的扩散程度,表现为置换反应前期含采空区储层CH₄置换率明显高于完整储层;另一方面,该体系的完整储层与含采空区储层中CO₂/N₂-CH₄水合物摩尔比率分别为2.73与3.33,相对高的CO₂/N₂含量能够保持更大的置换驱动力,对CH₄置换率增长更有利。

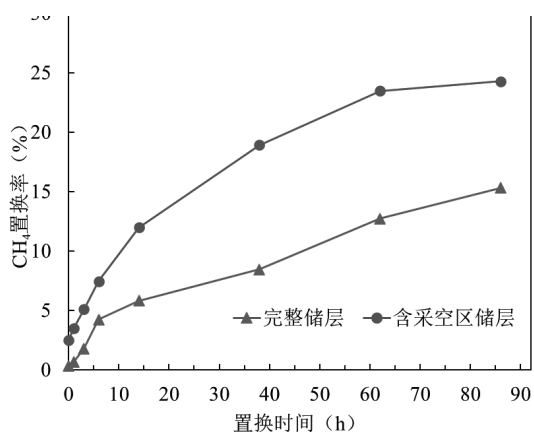


图4 体系中CH₄置换率的变化

图5为体系中CO₂封存率随时间变化的过程。对于含采空区储层,在3 h与置换反应结束后的CO₂封存率分别为12.4%与22.1%;而对于完整储层,在3 h与置换反应结束的CO₂封存率分别为10.2%与20.9%。在置换反应前期,含采空区储层中CO₂/N₂扩散程度大于完整储层,导致其发生的置换反应面积大于后者,更有利于CO₂封存,但在随着置换的进行,置换介质逐渐渗透到储层各处,完整储层的置换反应面积会大于含采空区储层,因为完整储层中CH₄水合物总量更大,此时其对碳封存效果更好,即使含采空区储层的置换反应程度高于前者(含采空区储层的CH₄置换率都高于完整储层可反映出来),因此,置换反应后期两者的CO₂封存率差距较小。

4 结论

(1)归纳总结了目前天然气水合物开采的5种主要形式:降压法、热激法、注化学试剂法、CO₂置换

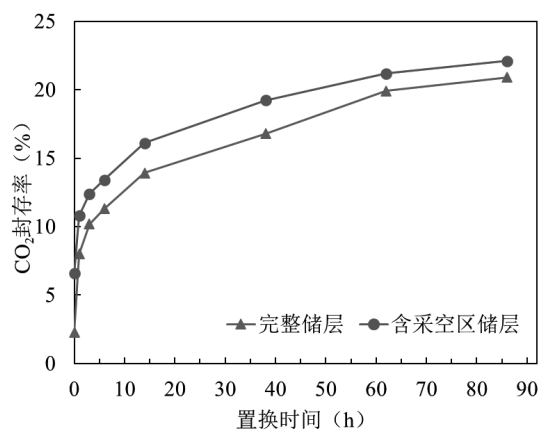


图5 体系中CO₂封存率的变化

法和固体开采法。

(2)提出将水射流开采与CO₂置换联合起来的海洋天然气水合物开采思路,先进行水射流冲蚀、破碎,在水合物储层形成采空区后向内注入纯CO₂流体进行后续开采。

(3)分析了联合开采的优势,即有利于更高效的产气,提高CO₂地质封存率,增强水合物沉积物层的力学稳定性。

(4)在体系中,采空区的存在对前期的CH₄产出影响不大,但可明显改善置换后期的CH₄产出程度,提升率约59%。且可略微提升置换结束后的CO₂封存率,含采空区的存在可提升约5.7%的CO₂封存率。相比于完整储层,采空区能够为CO₂/N₂提供额外贮藏空间且可以增强CO₂/N₂的扩散作用。

参考文献:

- [1] 赵云龙,孔庚,李卓然,等.全球能源转型及我国能源革命战略系统分析[J].中国工程科学,2021,23(1):15-23.
- [2] Sloan E D, Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases, third ed[M]. 2007.
- [3] Dendy SE. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. Nature, 2013, 426 (6964): 353-363.
- [4] Boswell R, Yamamoto K, Lee S R, et al. Chapter 8—Methane hydrates[M]. Elsevier Ltd, 2014.
- [5] Collett T, Bahk J-J, Baker R, et al. Methane hydrates in nature—Current knowledge and challenges[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 60(2): 319-329.
- [6] 张旭辉,鲁晓兵,李鹏.天然气水合物开采方法的研究综述[J].中国科学:物理学,2019(3):38-59.
- [7] Handwerger A L, Rempel A W, Skarbek R M. Submarine landslides triggered by destabilization of high-saturation hydrate anomalies[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2017, 18

- (7): 2429-2445.
- [8] Mekala P, Babu P, Sangwai J S, et al. Formation and dissociation kinetics of methane hydrates in seawater and silica sand[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 2708-2716.
- [9] 思娜, 安雷, 邓辉, 等. 天然气水合物开采技术研究进展及思考[J]. *中国石油勘探*, 2016, 21(5): 52-61.
- [10] GCF.tzgercdd, MJ Castaldi, Y Zhou. Large scale reactor details and results for the formation and decomposition of methane hydrates via thermal stimulation dissociation[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 95(1): 19-27.
- [11] 夏志增, 王学武, 王厉强, 等. 热水吞吐开采水合物藏数值模拟研究[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(6): 124-130.
- [12] Jin G, Xu T, Xin X, et al. Numerical evaluation of the methane production from unconfined gas hydrate-bearing sediment by thermal stimulation and depressurization in Shenhu Area, South China Sea[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 33: 497-508.
- [13] 孙致学, 朱旭晨, 刘垒, 等. 联合深层地热甲烷水合物开采方法及可行性评价[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2019, 39(2): 146-156.
- [14] Mohammadi A H, Richon D. Phase equilibria of hydrogen sulfide and carbon dioxide simple hydrates in the presence of methanol, (methanol+NaCl) and (ethylene glycol+NaCl) aqueous solutions[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 44(1): 26-30.
- [15] Mohammadi A H, Afzal W, Richon D. Gas hydrates of methane, ethane, propane, and carbon dioxide in the presence of single NaCl, KCl, and CaCl₂ aqueous solutions: Experimental measurements and predictions of dissociation conditions [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40(12): 1693-1697.
- [16] Javanmardi J, Babae S, Eslamimanesh A, et al. Experimental measurements and predictions of gas hydrate dissociation conditions in the presence of methanol and ethane-1, 2-diol aqueous solutions[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 57(5): 1474-1479.
- [17] 唐良广, 冯自平, 李小森, 等. 海洋渗漏型天然气水合物开采的新模式[J]. *能源工程*, 2006(1): 15-18.
- [18] Yosuke, Matsukuma, Jun, et al. Inlet configuration of a recovery system for methane hydrate using gas lift [J]. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 2007, 33(6): 599-605.
- [19] 窦斌, 蒋国盛, 秦明举, 等. 水力输送法开采海底浅层天然气水合物技术研究[J]. *地质与勘探*, 2009, 45(4): 427-430.
- [20] 徐海良, 林良程, 吴万荣, 等. 海底天然气水合物绞吸式开采方法研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2011, 50(3): 48-52.
- [21] 张旭辉, 鲁晓兵. 一种新的海洋浅层水合物开采法——机械-热联合法[J]. *力学学报*, 2016, 48(5): 1238-1246.
- [22] 高文爽, 陈晨, 房治强. 高压热射流开采天然气水合物的数值模拟研究[J]. *天然气勘探与开发*, 2010, 33(4): 49-52.
- [23] 周守为, 陈伟, 李清平, 等. 深水浅层非成岩天然气水合物固态流化试采技术研究及进展[J]. *中国海上油气*, 2017, 29(4): 1-8.
- [24] Xie Y, Zhu YJ, Zheng T, et al. Replacement in CH₄-CO₂ hydrate below freezing point based on abnormal self-preservation differences of CH₄ hydrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126283.
- [25] Kan JY, Sun YF, Dong BC, et al. Numerical simulation of gas production from permafrost hydrate deposits enhanced with CO₂/N₂ injection[J]. *Energy*, 2021, 221: 119919.
- [26] Song Y, Cheng C, Zhao J, et al. Evaluation of gas production from methane hydrates using depressurization, thermal stimulation and combined methods [J]. *Applied Energy*, 2015, 145(may 1): 265-277.
- [27] Gupta A, Aggarwal A. Gas hydrates extraction by swapping-depressurisation method [C]// *Offshore Technology Conference—Asia*, 2014.
- [28] Khlebnikov V N, Gushchin P A, Antonov S V, et al. Inhibition replacement methane recovery from gas hydrates: An experimental study[J]. *Earth's Cryosphere*, 2018, 22(2): 39-49.