



华南理工大学

South China University of Technology



天然气水合物开采及新材料探索

樊栓狮 (S. S Fan)

华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室

天然气水合物新能源团队

ssfan@scut.edu.cn

2022. 11. 9

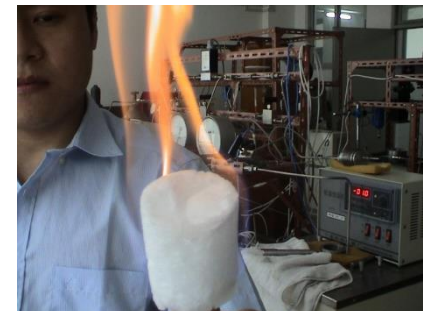
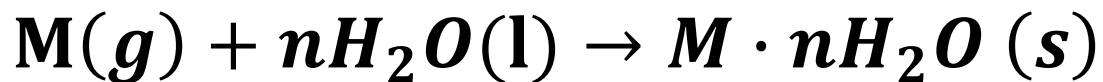
提 纲

- 1、天然气水合物概述
 - 2、天然气水合物开采进展
 - 3、天然气水合物催生新材料
 - 4、天然气水合物与储能
- 总结与展望

1 天然气水合物概述

1.1 什么是天然气水合物？

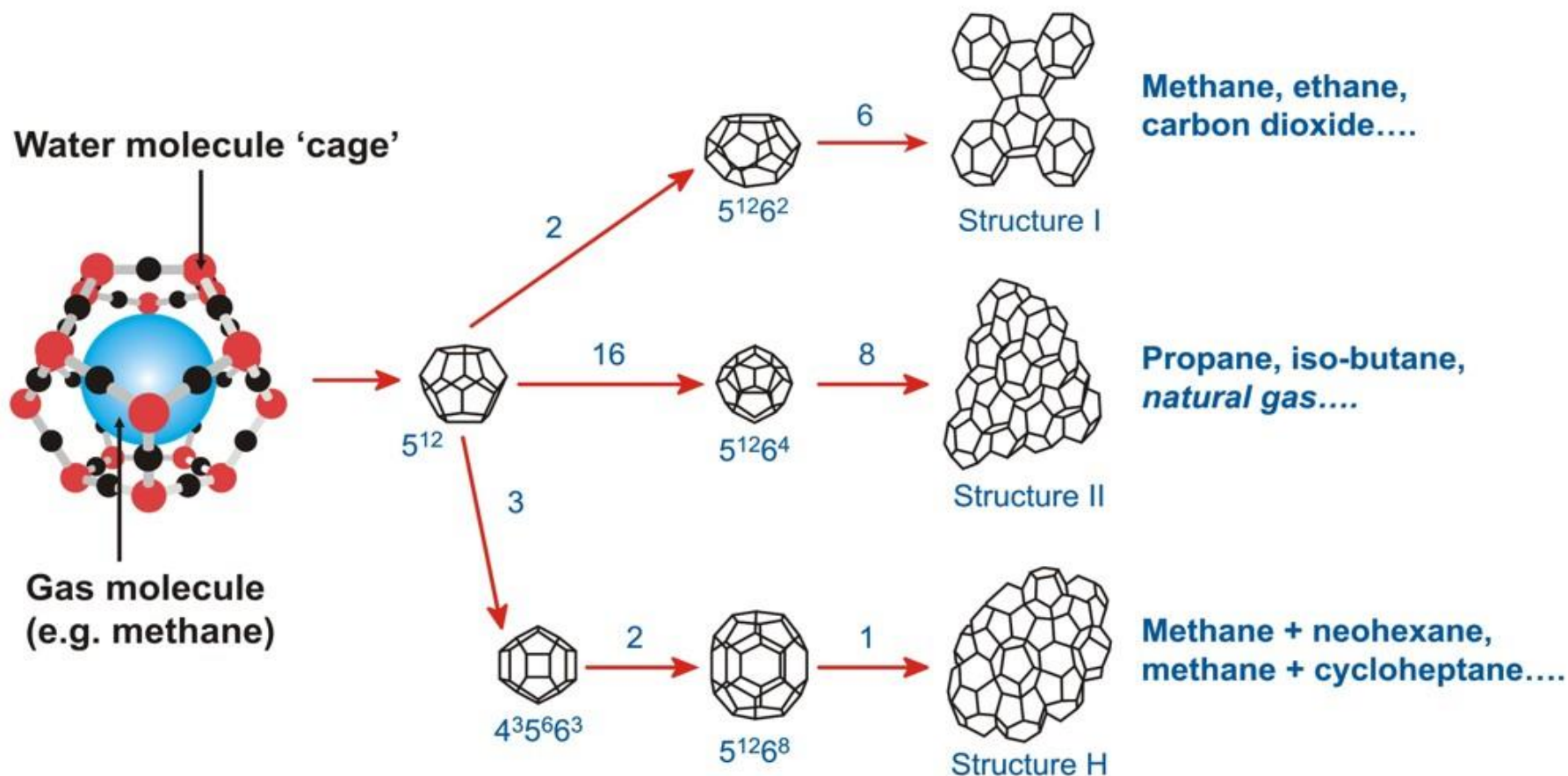
天然气水合物 (Natural Gas Hydrate, NGH) 是天然气和水形成的笼型晶体化合物，体积含气量高达175倍 (1体积NGH含天然气175体积)，可以在常压， -20°C 长期稳定存在。天然气水合物是我国第173个矿种



实验室中合成的水合物

1 天然气水合物概述

1.3 水合物的结构



提 纲

- 1、天然气水合物概述
 - 2、天然气水合物开采进展
 - 3、天然气水合物新材料技术
 - 4、天然气水合物与新能源
- 总结与展望

2 天然气水合物开采进展

2.1 天然气水合物的形成



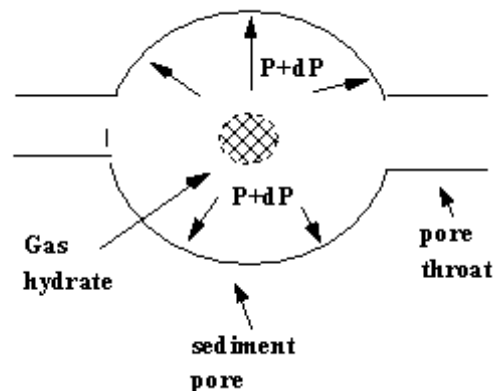
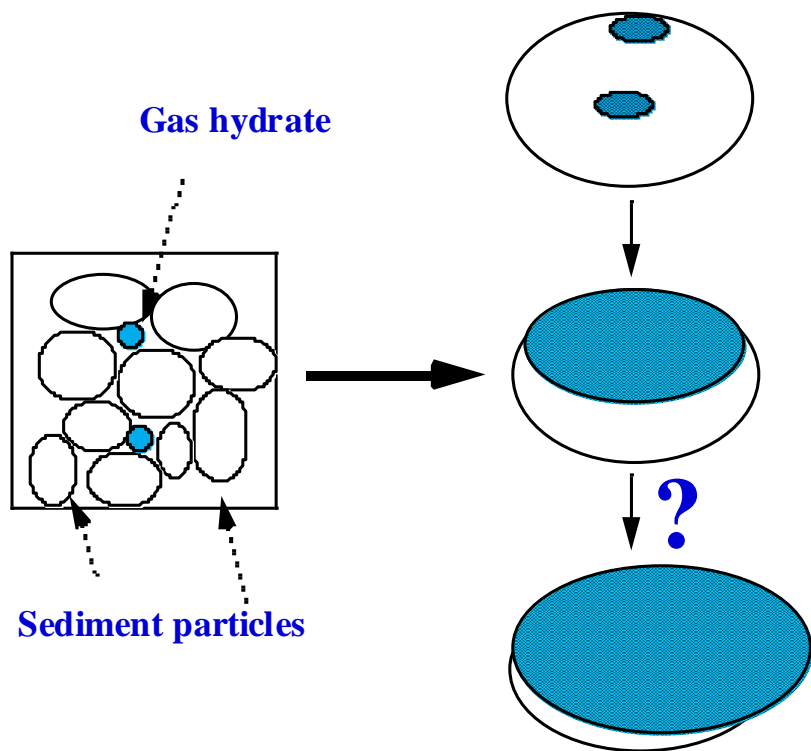
脉状气体水合物
(Southern Cascadia,
offshore Oregon,
ODP Leg 204)

孔隙间气体水
合物 (Nankai
Trough,
offshore Japan)

孔隙间气体水合物
(Mallik 5L-38,
Mackenzie Delta,
N.W.T., Canada)

2 天然气水合物进展

2.1 天然气水合物的形成



因为甲烷气体水合物的密度 ($\sim 0.93 \text{ g/cm}^3$) 小于孔隙水 (~ 1), 所以水合物的形成将造成一定的过压。这部分额外的压力是否能推动沉积物颗粒而为水合物省长扩展空间?

气体水合物能否长大以至于超过沉积物孔隙的局限?

2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

国内外天然气水合物开发现状



2007年，首次采到天然气水合物

2011年，正式起启动可燃冰的专项研究

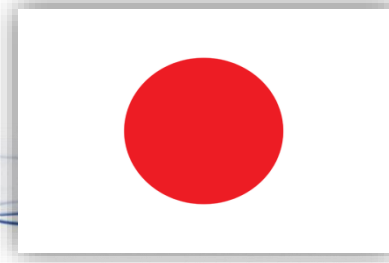
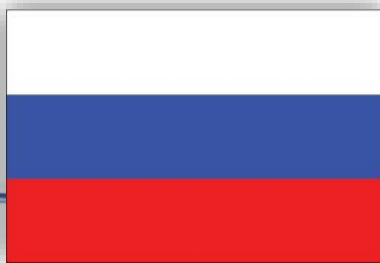
2017年，南海天然气水合物试采成功，持续产气**60天**

2020年，南海天然气水合物第二次试采，日均产气量**2.87**万立方米，实现了从“探索性试采”向“试验性试采”的重大跨越。

可燃冰开发时间表

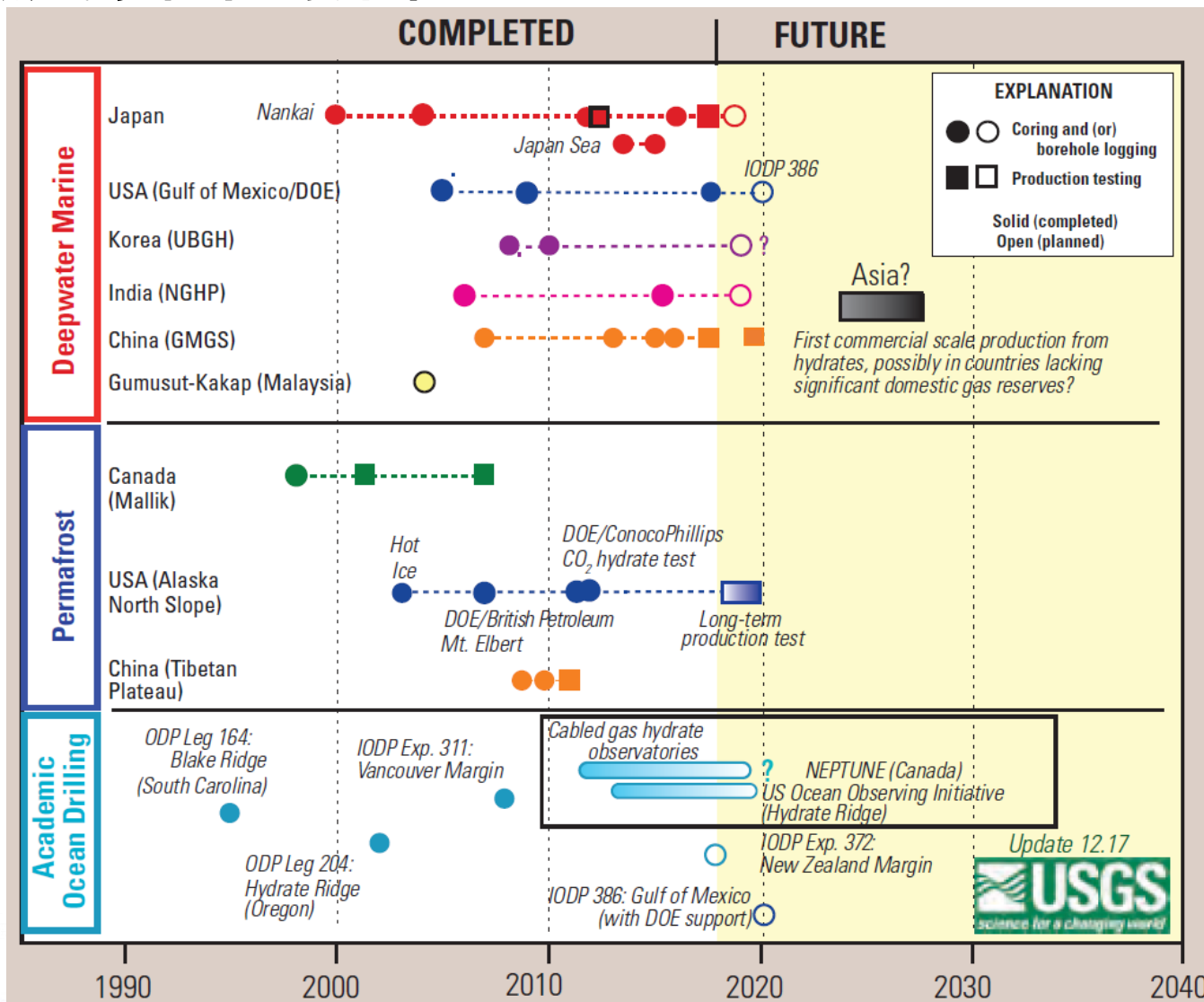
2021-2035 进行海上商业化试采

2036-2050 进行海上大规模商业化开采



2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

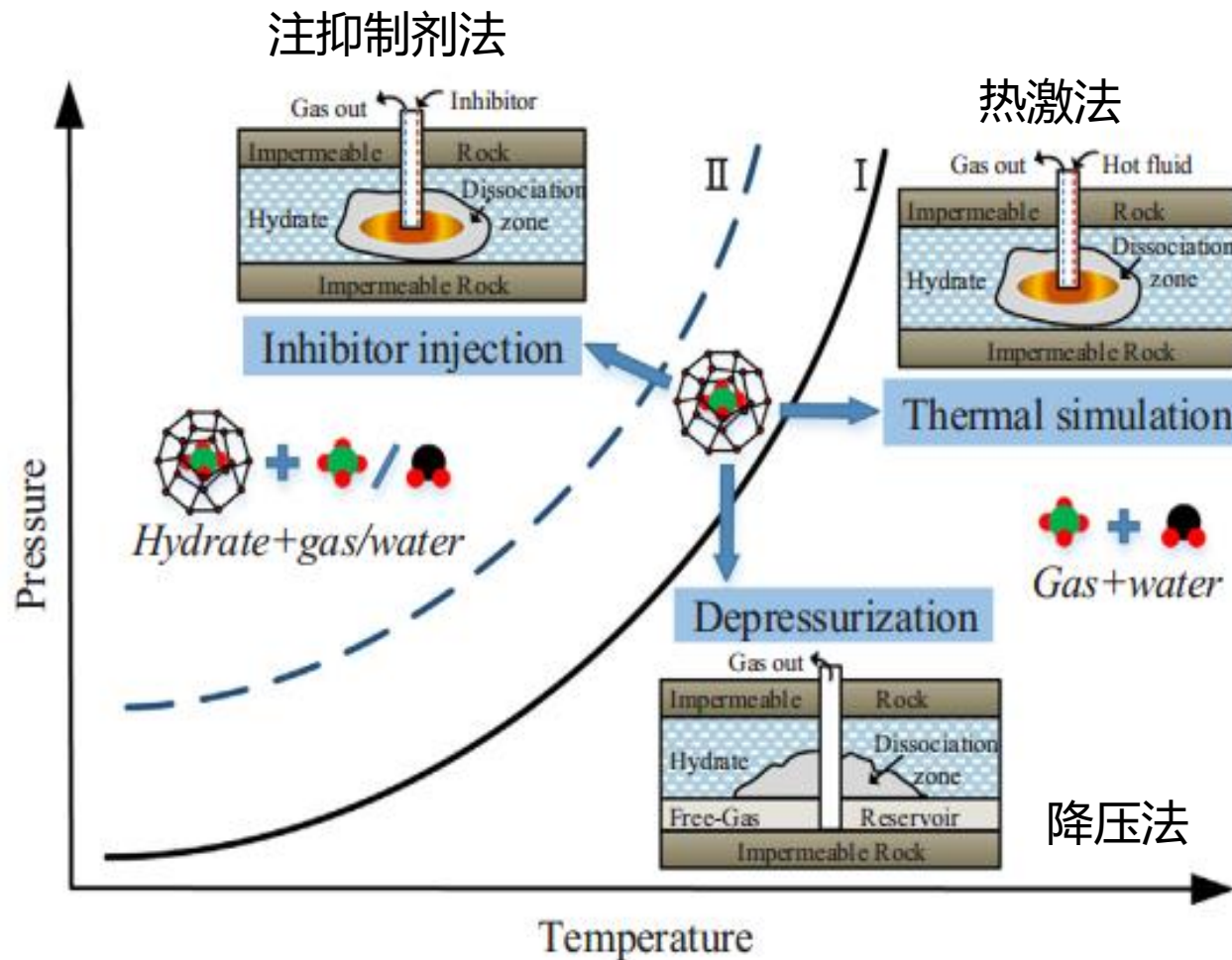


Hydrate & Gas Tech. In. 世界天然气水合物钻采计划时间表 (U.S. Geological Survey, 2017)

2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

开采技术原理



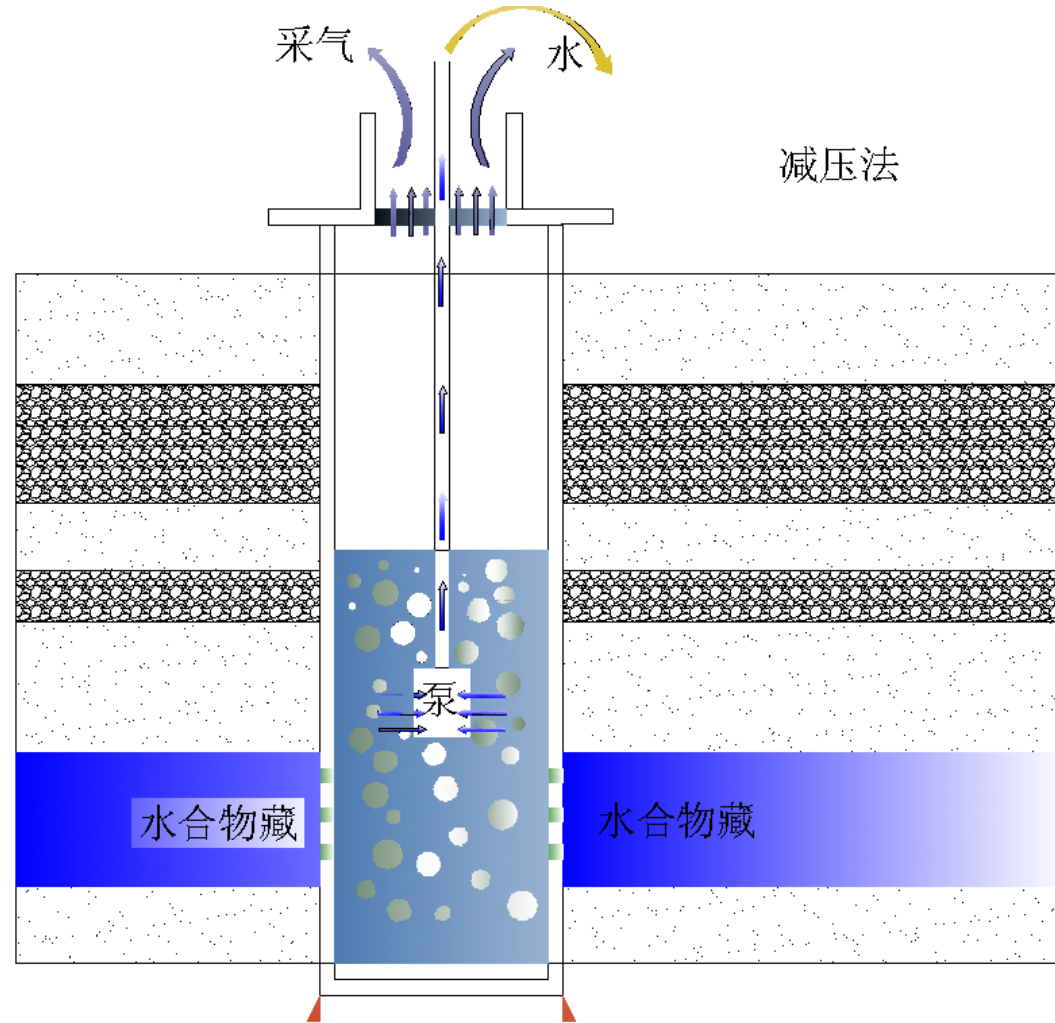
水合物原位分解法开采原理示意图^[2]

2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

开采技术

减压法

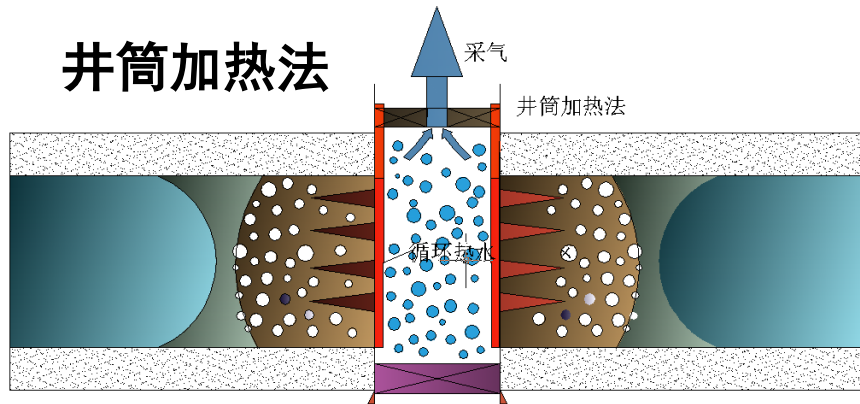


2 天然气水合物进展

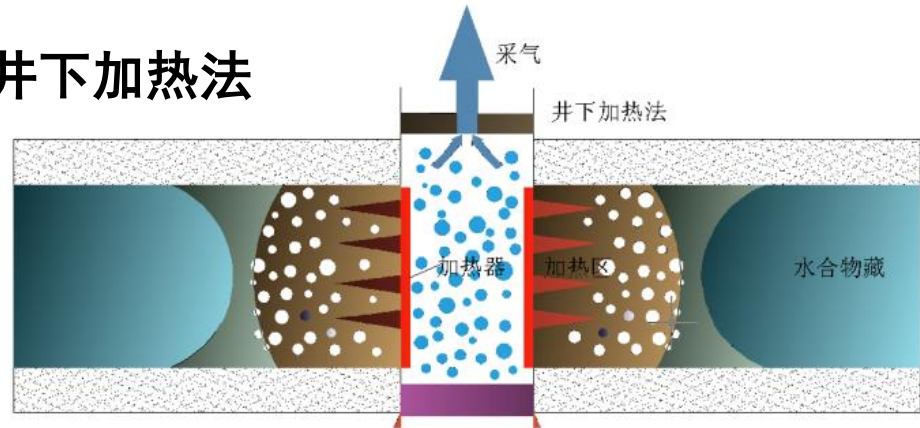
2.2 天然气水合物的开采

开采技术 热激法

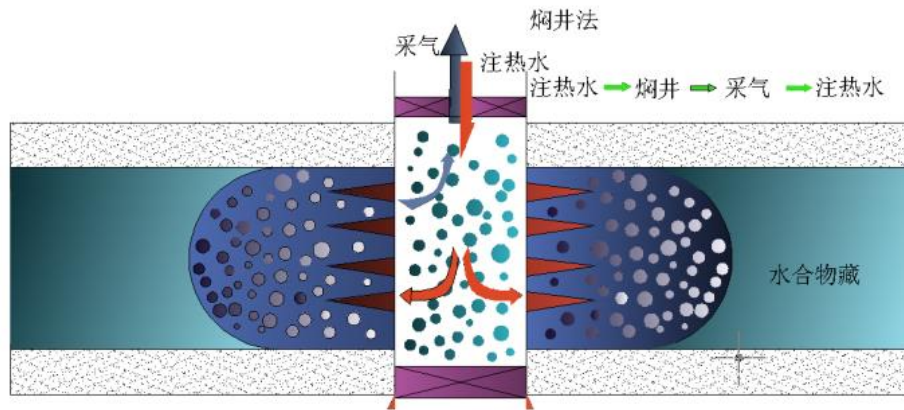
井筒加热法



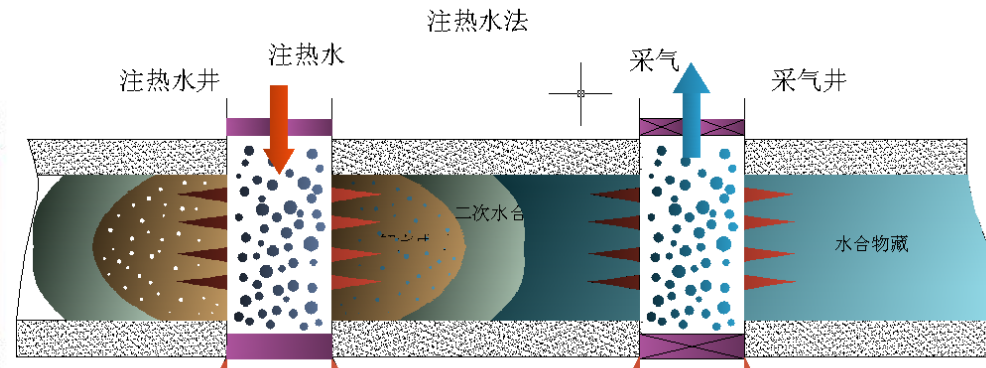
井下加热法



焖井法



注热水法

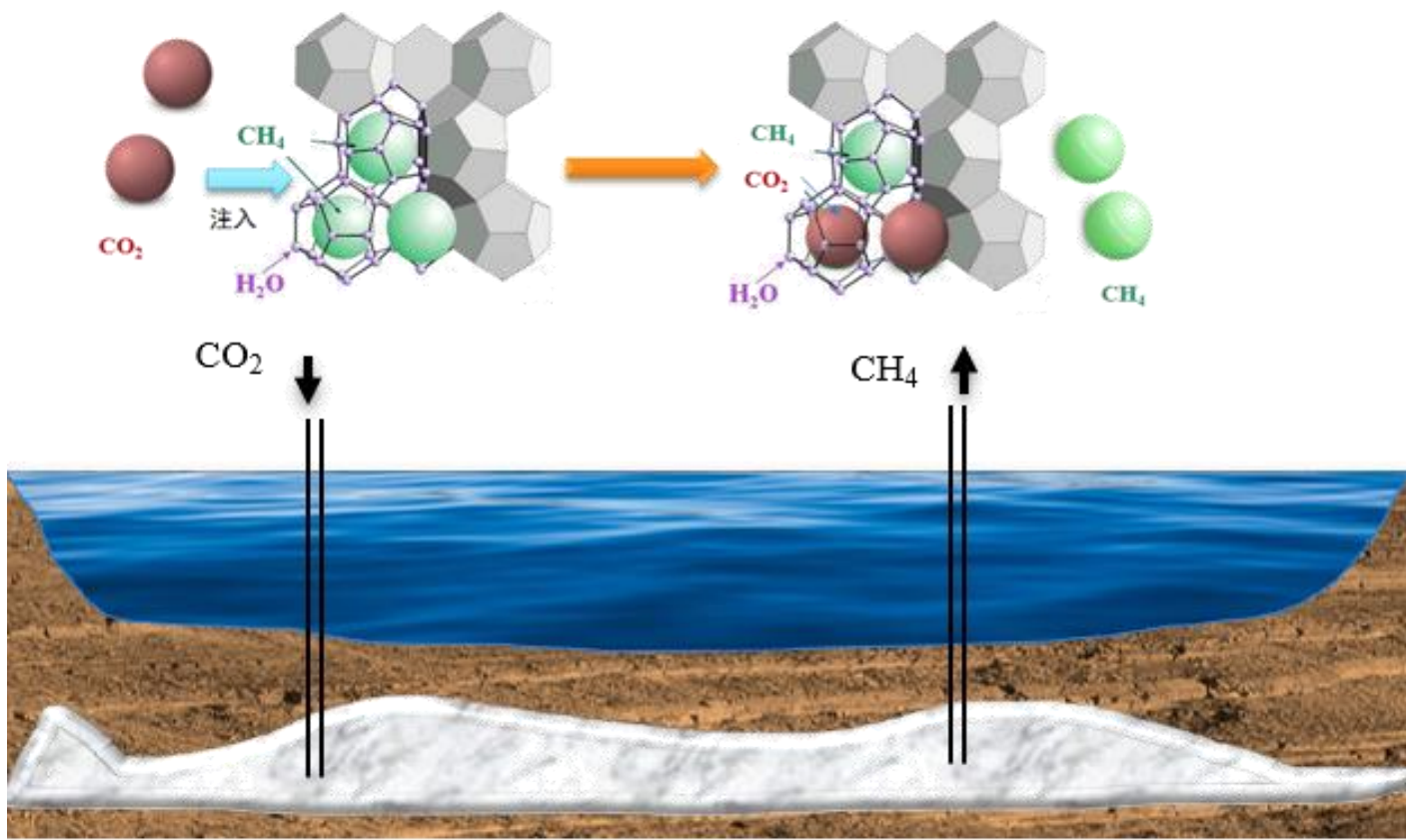
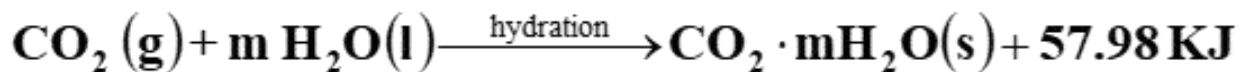
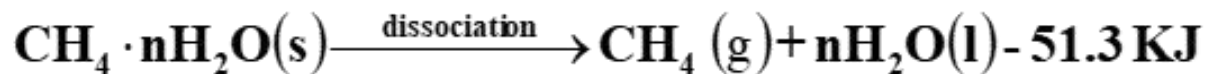


2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

开采技术

CO₂、烟气置换开采



2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

开采技术

原位燃烧法

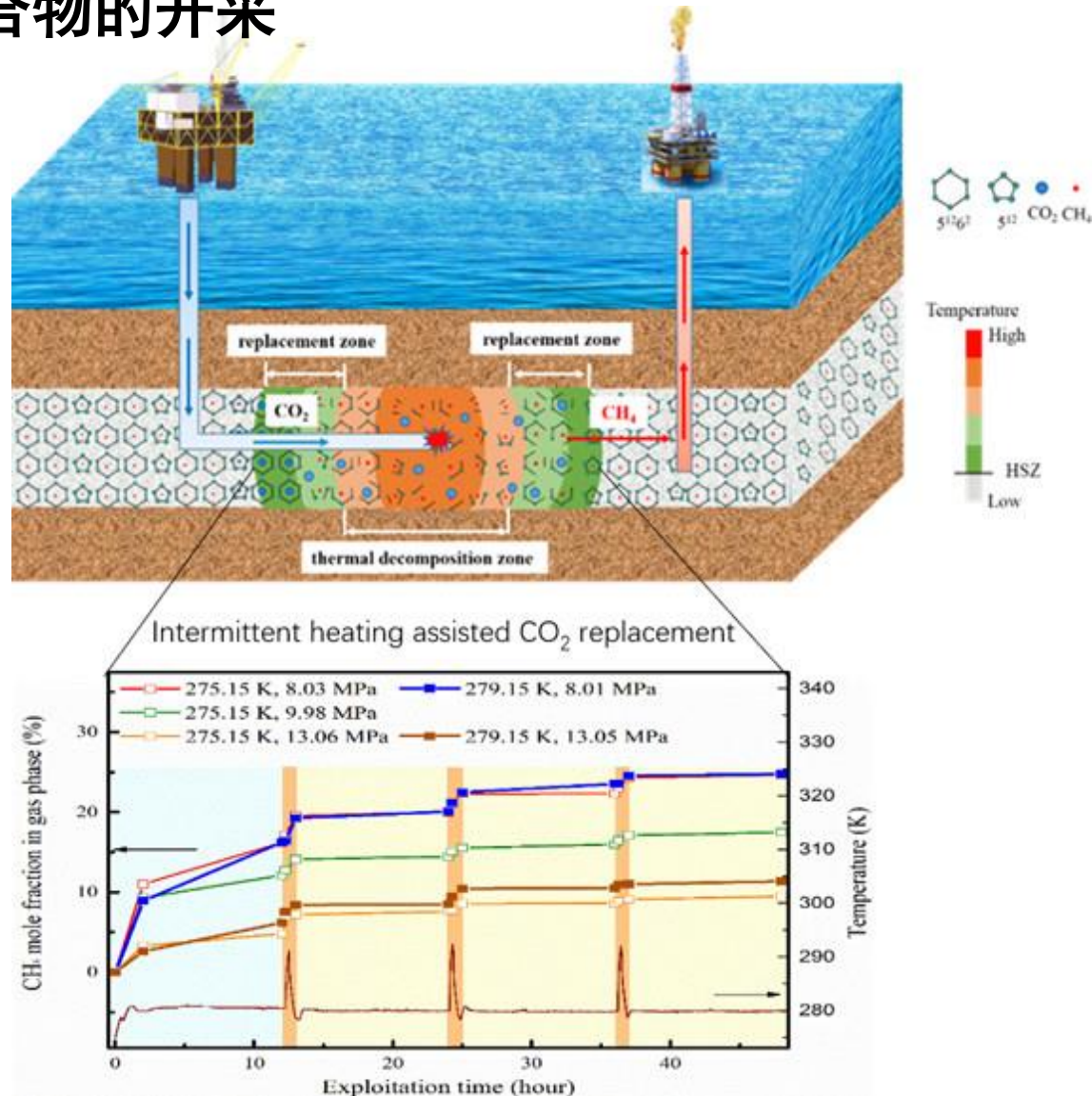


图 1 间歇式原位燃烧 CO₂ 置换联合开采天然气水合物示意图

2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

天然气水合物试采项目

Mallik 加拿大麦肯齐三角洲冻土带.



□ 2002年使用注热法开采，5天的时间产气463m³。

□ 2007年应用降压法开采12.5小时，产气830m³。

□ 降压法开采6天，产气1.3万m³，产水70 m³。

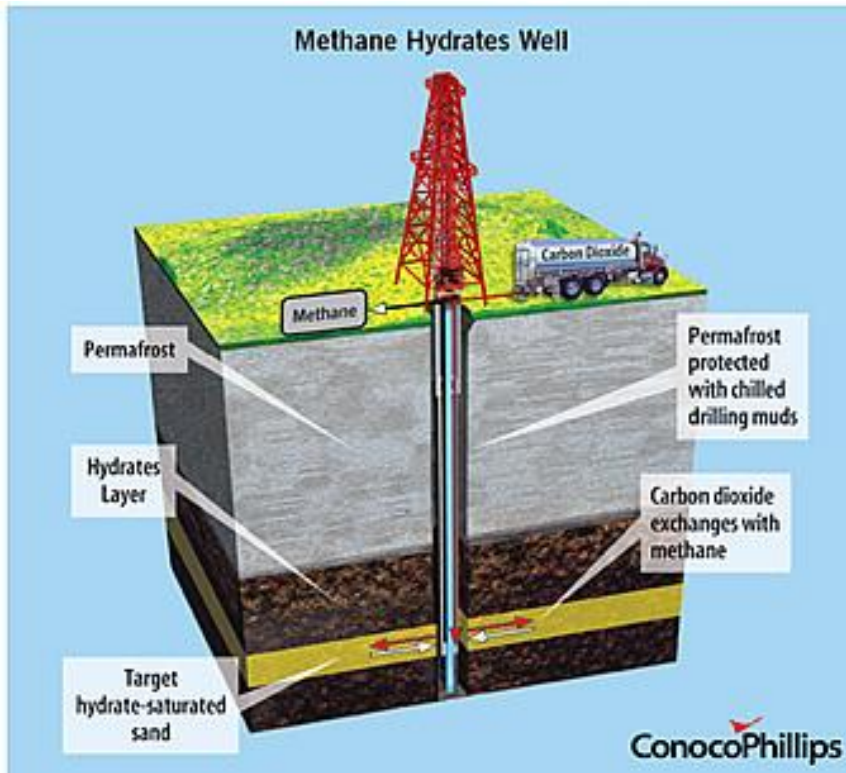
停止原因：效率非常低，出砂堵塞管道而被迫中止

2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

天然气水合物试采项目

Alaska 美国阿拉斯加北坡2012年采用二氧化碳和甲烷水合物置换法辅助降压法开采，投资2900万美元，开采一个月产气2.4万 m^3



停止原因：
产气主要得益于
降压法，置换开
采效率非常低。

2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

天然气水合物试采项目

Nankai Tough



- ❑ 2013年使用降压法开采6天产气12万 m^3 ，由于出砂问题被迫终止。
- ❑ 2017年5月开采12天产气3.5万 m^3 ，也是由于出砂问题被迫终止。到了2017年6月开采24天产气20万 m^3 ，这次开采没有出砂问题，但是效率较低。

2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

天然气水合物试采项目

中国南海神狐海域



- 2017年，中国南海神狐海域采用降压法连续试开采60天，累计产气30.9万立方米。
- 2017年，中国南海神狐海域的海洋弱胶结、非成岩水合物的采用固态流化技术开采，连续开采22天，平均日产8350m³

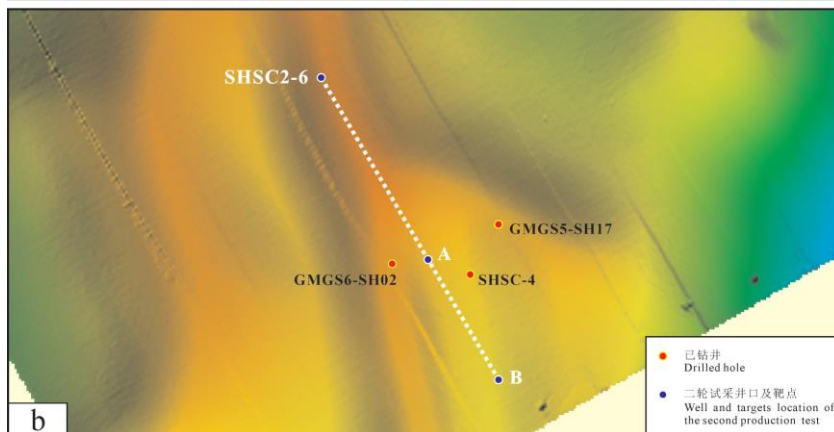
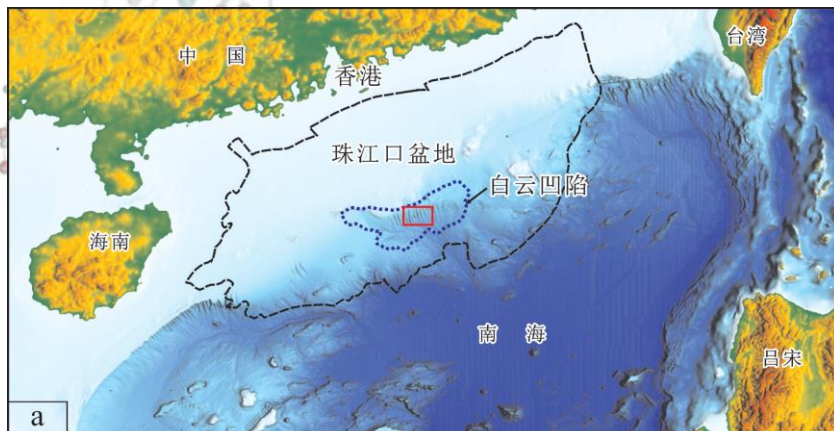
问题：30.9万m³气体包括天然气水合物分解产生的甲烷气体和水合物层下伏的游离气，总体来说效率也是非常低

2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

天然气水合物试采项目

中国南海神狐海域



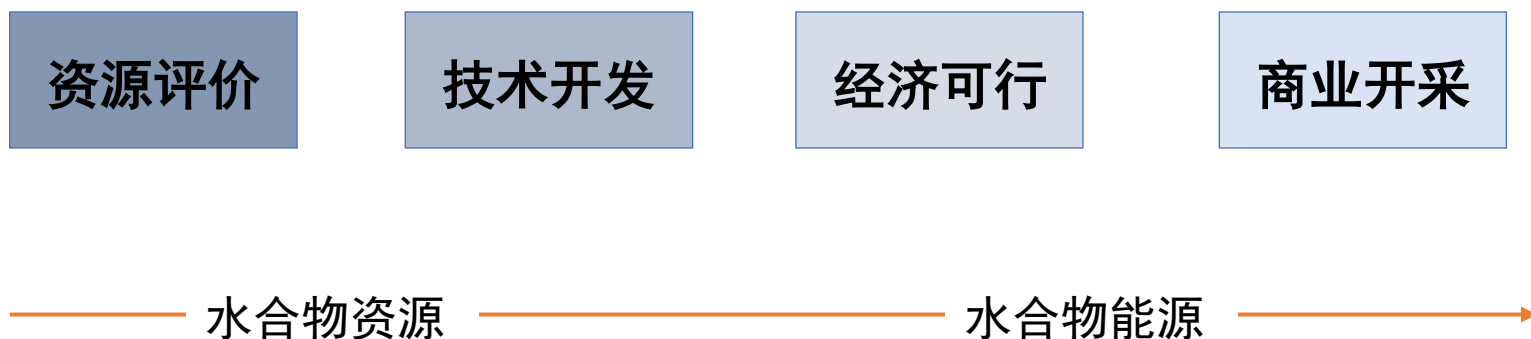
- 2020年，我国在水深1225米的南海神狐海域开展第二轮试采，本轮试采产气一个月（2020. 2. 17-3. 18日），产气总量86. 14万立方米、日均产气量2. 87万立方米，是第一轮60天产气总量的2. 8倍
- 本轮试采采用水平井钻采技术试采海域天然气水合物

2 天然气水合物进展

2.2 天然气水合物的开采

天然气水合物开采面临的挑战

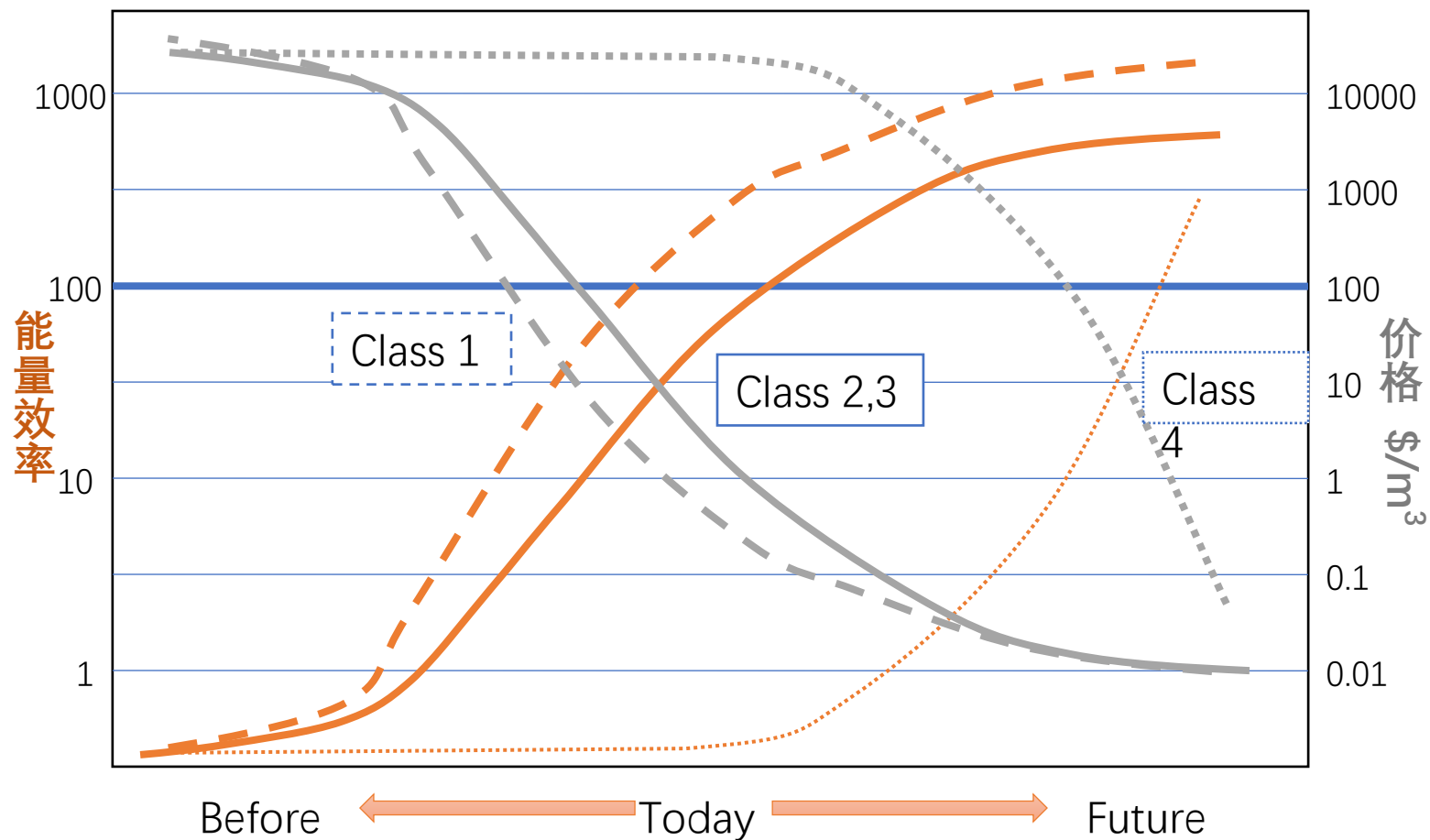
- 地质工程一体化？
- 安全、高效、经济开采
- 环境和工程地质风险



2 天然气水合物的成藏与开采

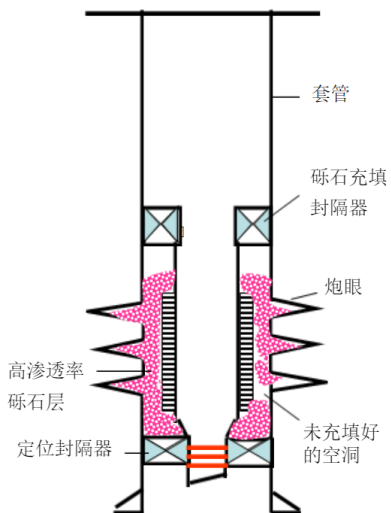
2.2 天然气水合物的开采

挑战：提高能量效率



防砂技术

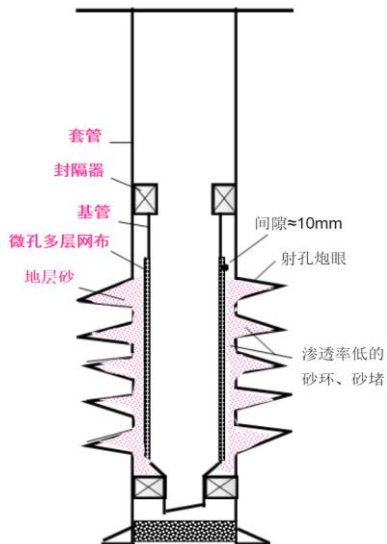
砾石充填



优点：成功率高，有效期长

缺点：填充存在“空洞”，导致防砂失败

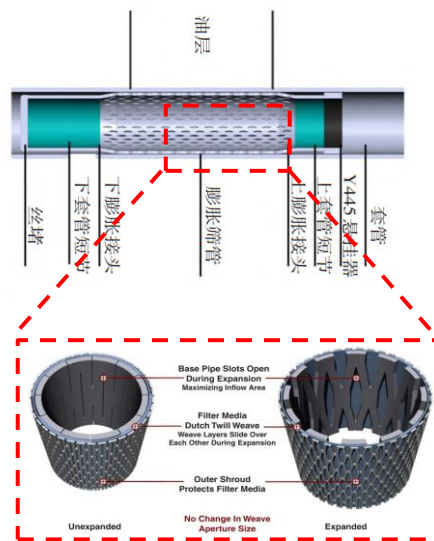
金属微孔网布



优点：有利于套洗

缺点：渗透率低

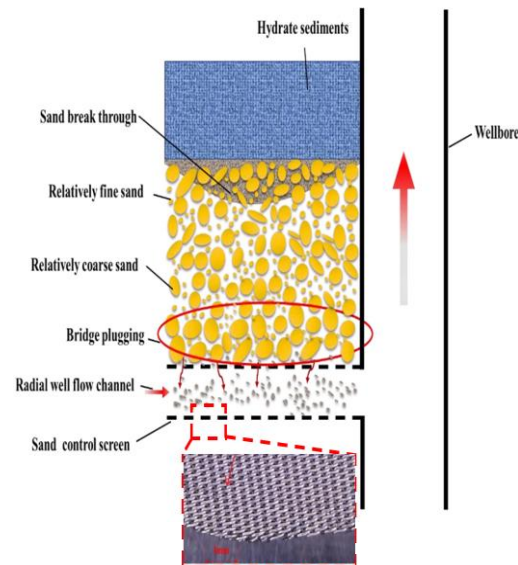
金属膨胀筛管



优点：完井效率高

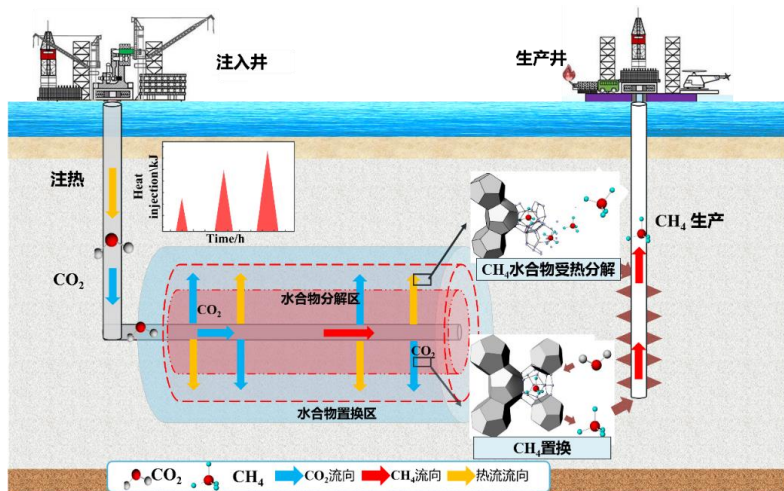
缺点：难以实现全零缝隙膨胀

复合技术



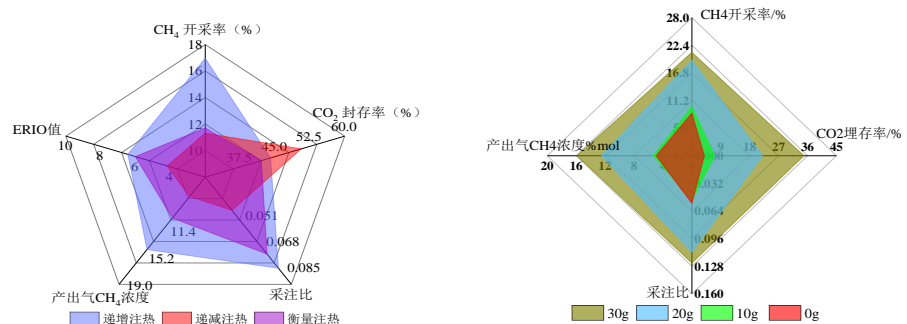
结合防砂筛管和砾石充填的机理图

稳固地层技术

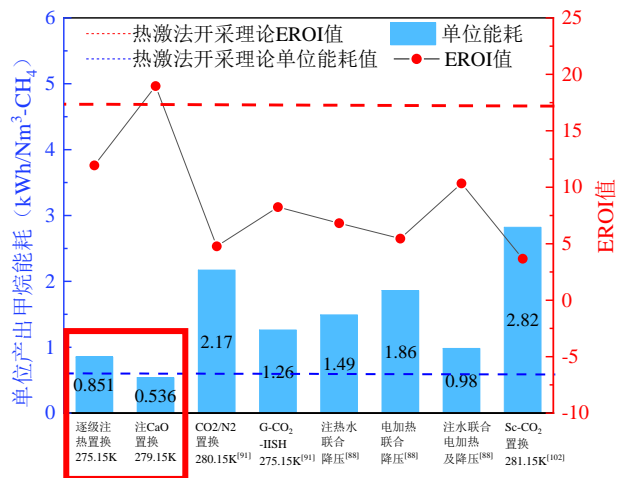


CO₂置换法开采示意图

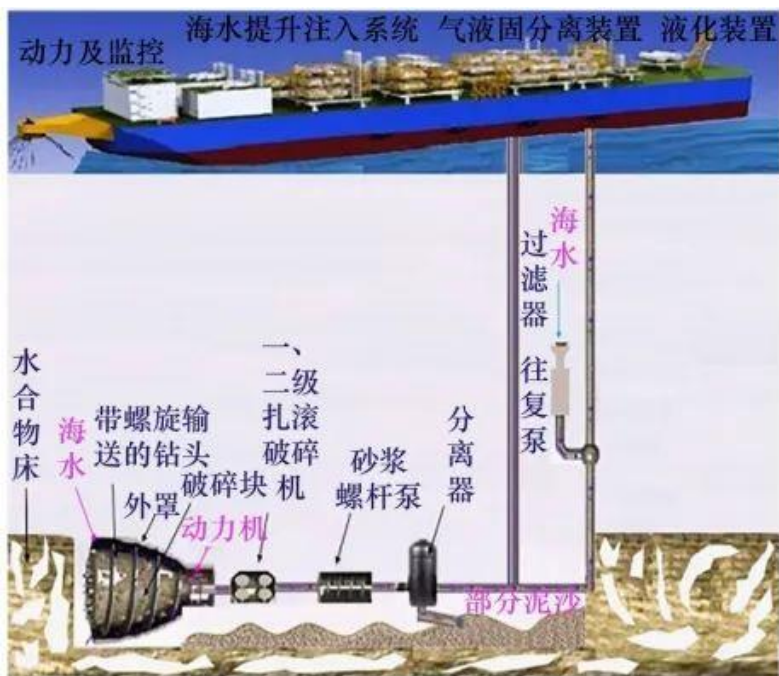
Fan Shuanshi, *J Nat. Gas Sci. Eng.*, 2022.



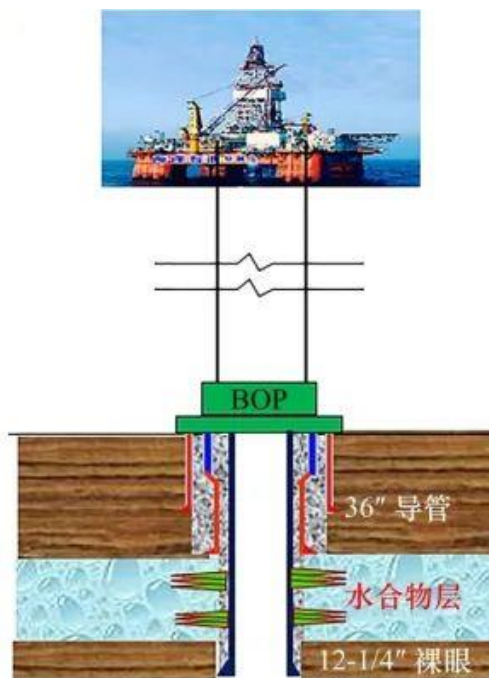
逐级式注热、氧化钙注入量强化CO₂置换开采CH₄水合物综合评价



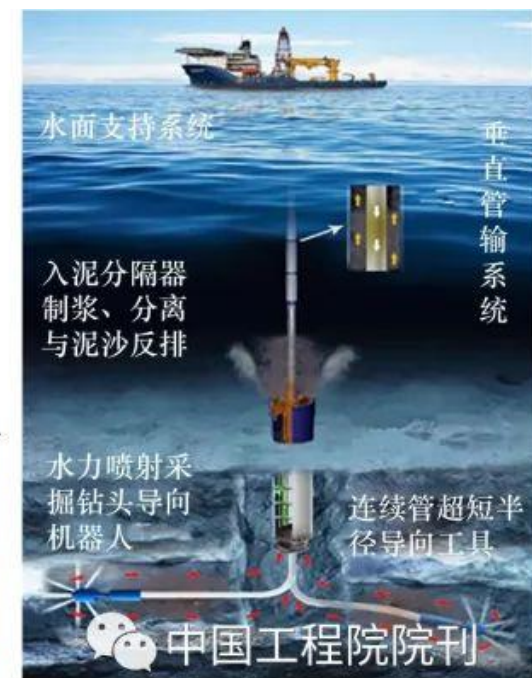
能耗低



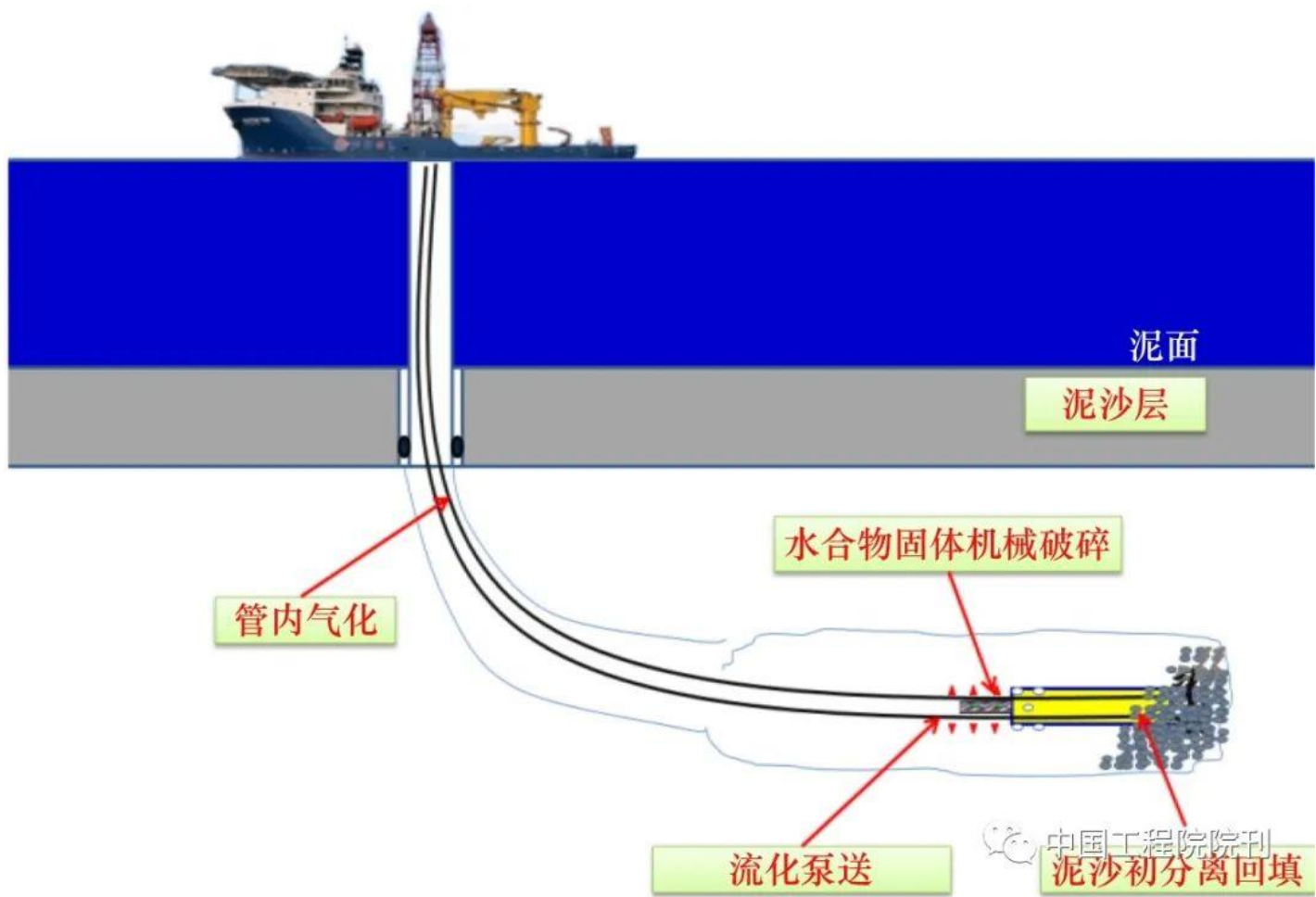
(a) 海床处采掘固态流化模式



(b) 中深层降压、注剂等开采模式



(c) 中深层固态流化开采模式



提 纲

- 1、天然气水合物概述
 - 2、天然气水合物开采
 - 3、天然气水合物新材料技术
 - 4、天然气水合物与新能源
- 总结与展望

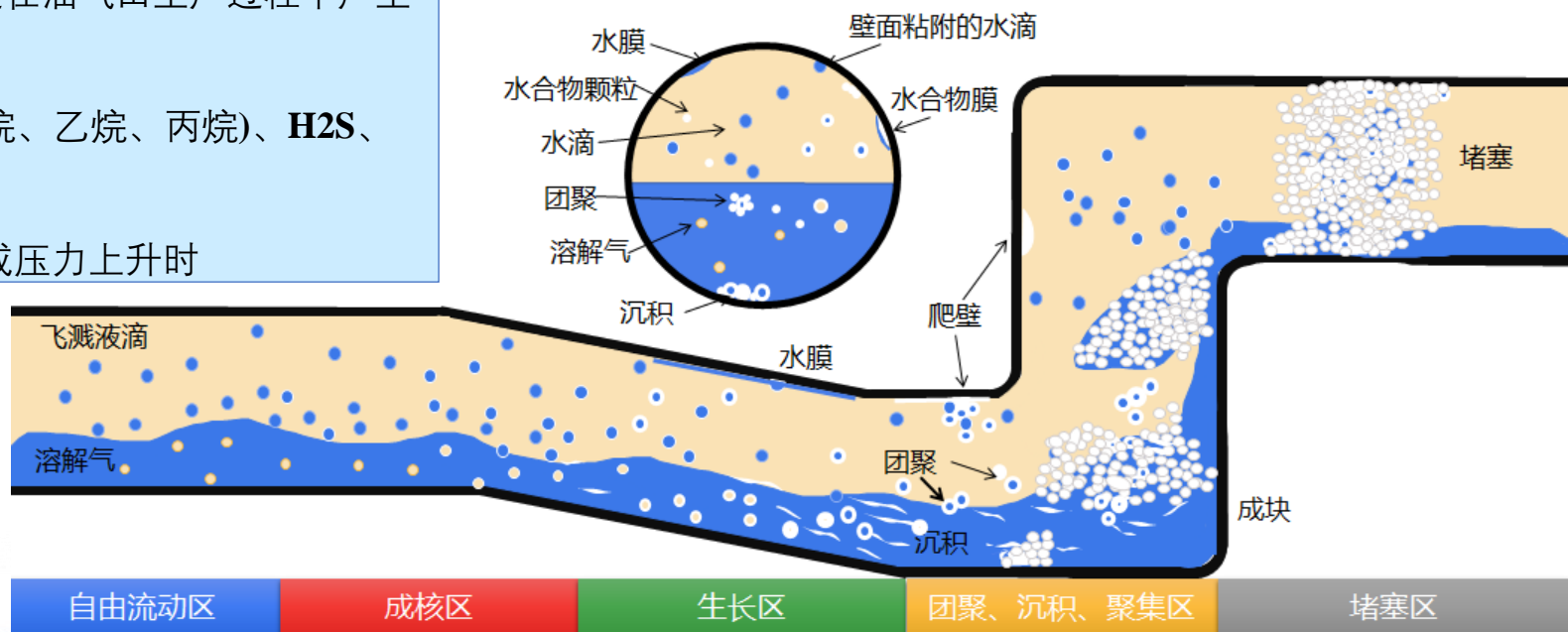
3.1 输气管道流动安全 (抑制剂)

天然气水合物的危害

- 堵塞管线
- 减产，损失
- 能源浪费
- 爆炸等安全事故
- 废井



天然气水合物是在油气田生产过程中产生
在任何时候
水与轻质烃(甲烷、乙烷、丙烷)、**H₂S**、**CO₂**
在温度下降并/或压力上升时



3.1 华南理工大学的水合物抑制剂技术与应用

超低温抑制剂

环保抑制剂

水合物抑制剂的回收

理论研究

实验室阶段

中试放大

气体水合物的相平衡

气体水合物的生长分解动力学

动力学抑制剂的抑制机理

新型抑制水合物涂层的发展

高过冷度

高效率

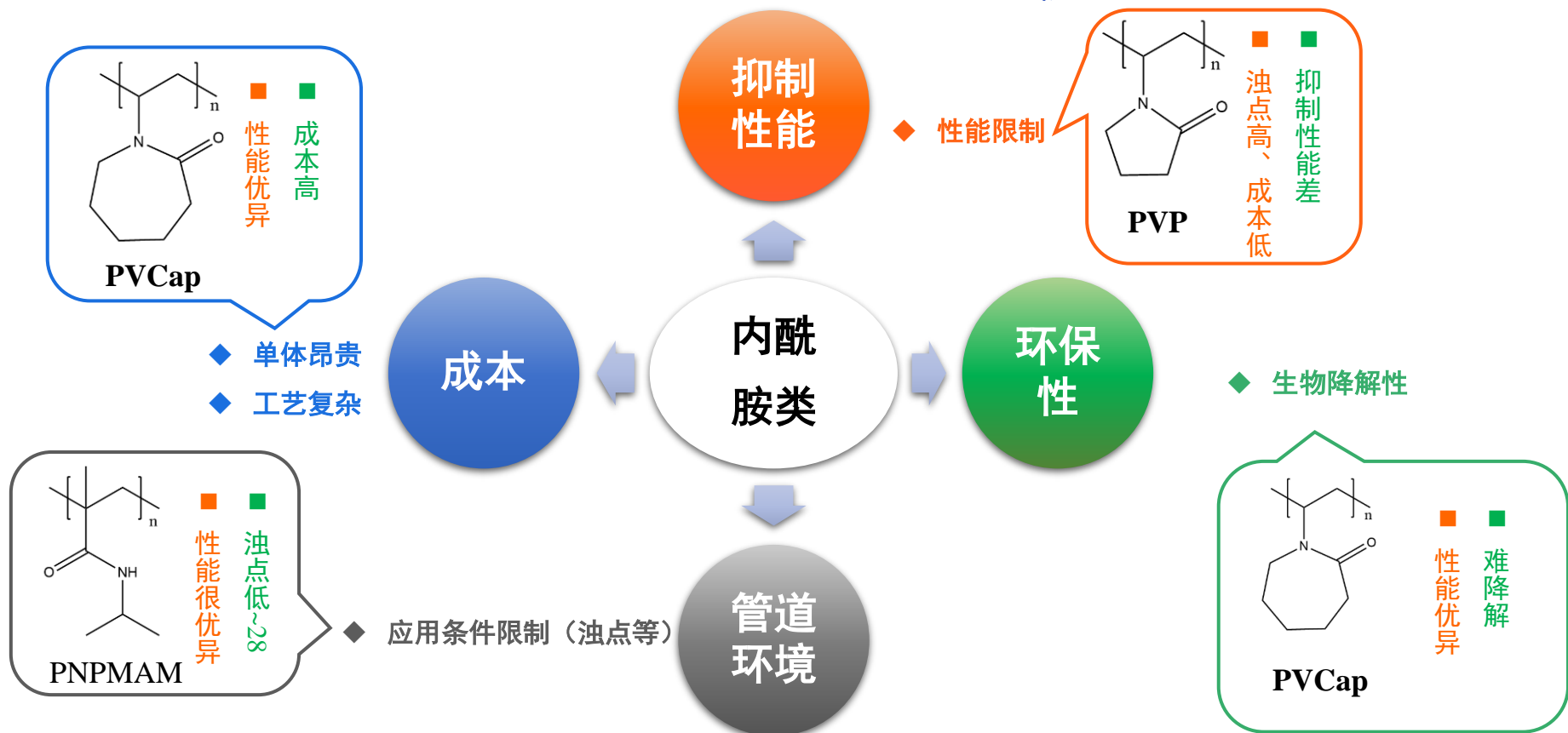
高环保型

低用量

低剂量复配抑制剂

低剂量抑制剂 (LDHIs)

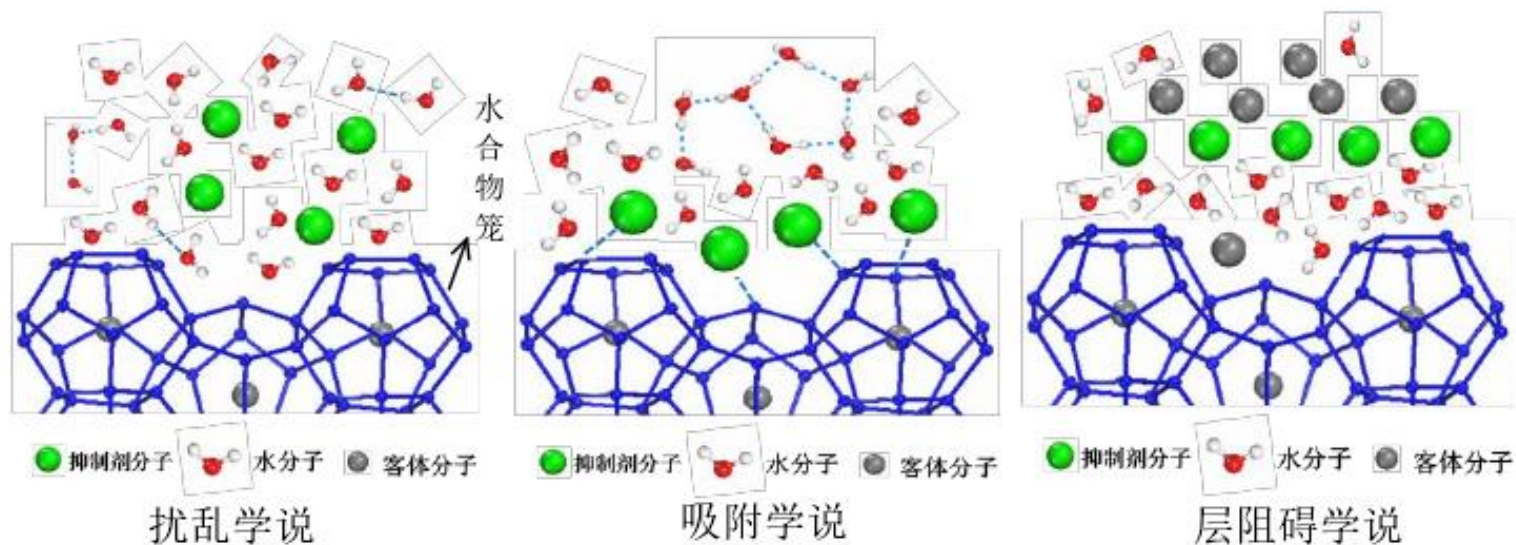
动力学抑制剂 (KHIs) | 内酰胺类聚合物



3.3 水合物抑制技术

水合物动力学抑制剂原理

KHI: 不改变天然气水合物的相平衡条件，而是延长了天然气水合物的成核时间和生长时间，从而降低天然气水合物聚集堵塞的风险。



本质：作用于水合物上。

优点：**用量小**



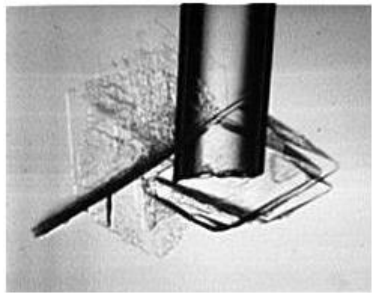
3.1 水合物抑制技术

动力学抑制剂

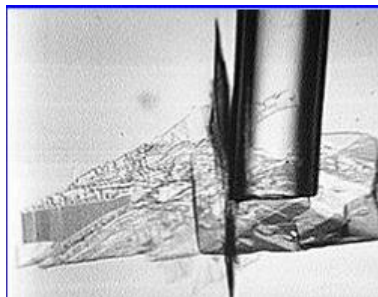
天然产物

❁ 抗冻蛋白AFPs (Antifreeze proteins) : 一类具有提高生物抗冻能力的蛋白质类化合物的总称。现已发现五种, 包括抗冻糖蛋白、抗冻蛋白 I、抗冻蛋白 II、抗冻蛋白 III、抗冻蛋白 IV。

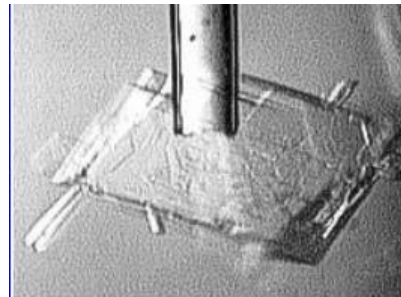
Zeng测试了THF水合物的抑制效果, 与PVP接近。还可以消除记忆效应



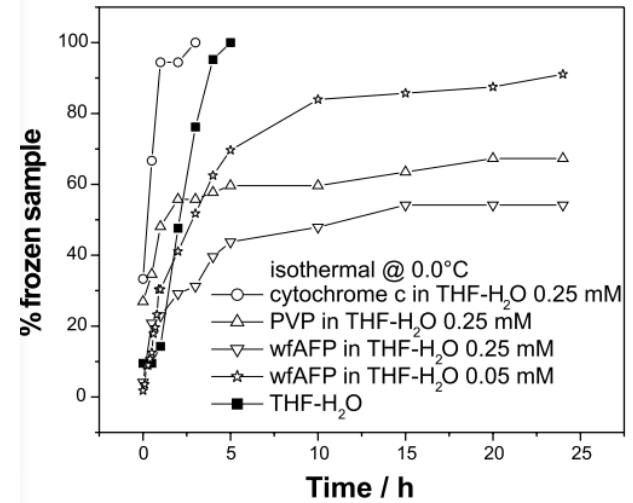
WfAFP



CfAFP



PVP

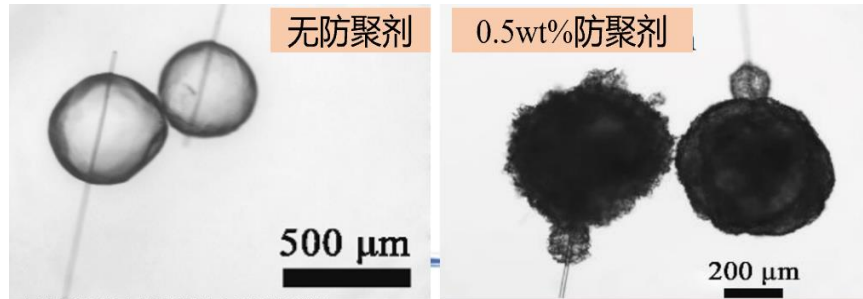
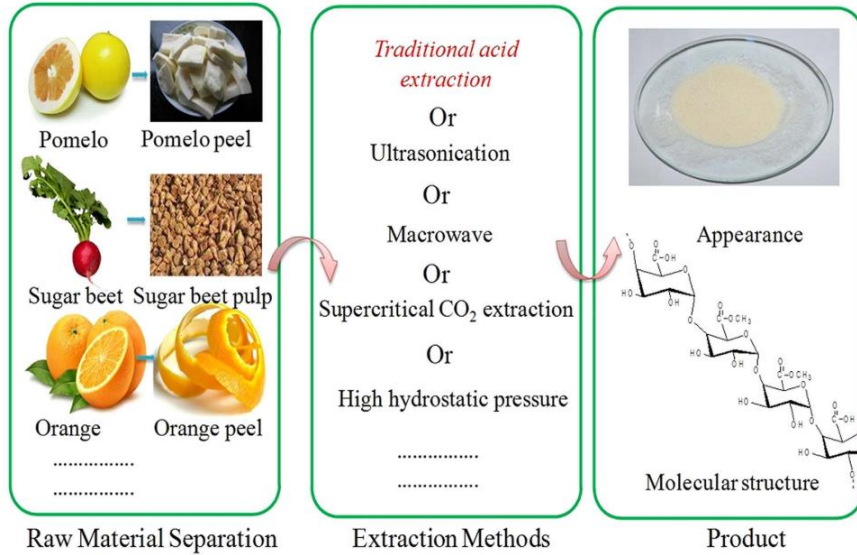




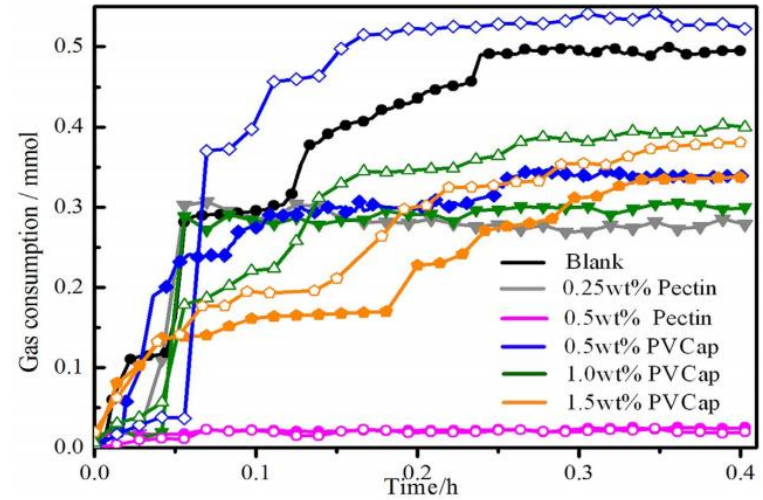
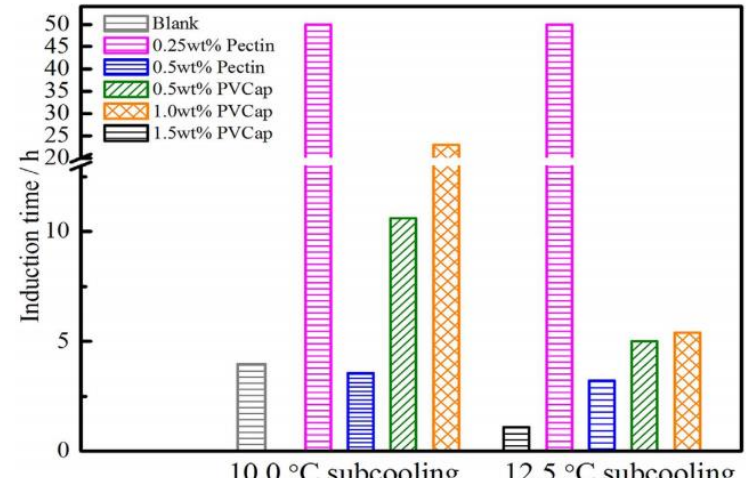
3.1 水合物抑制技术

动力学抑制剂

天然产物——果胶



加入防聚剂后，水合物颗粒表面粗糙化

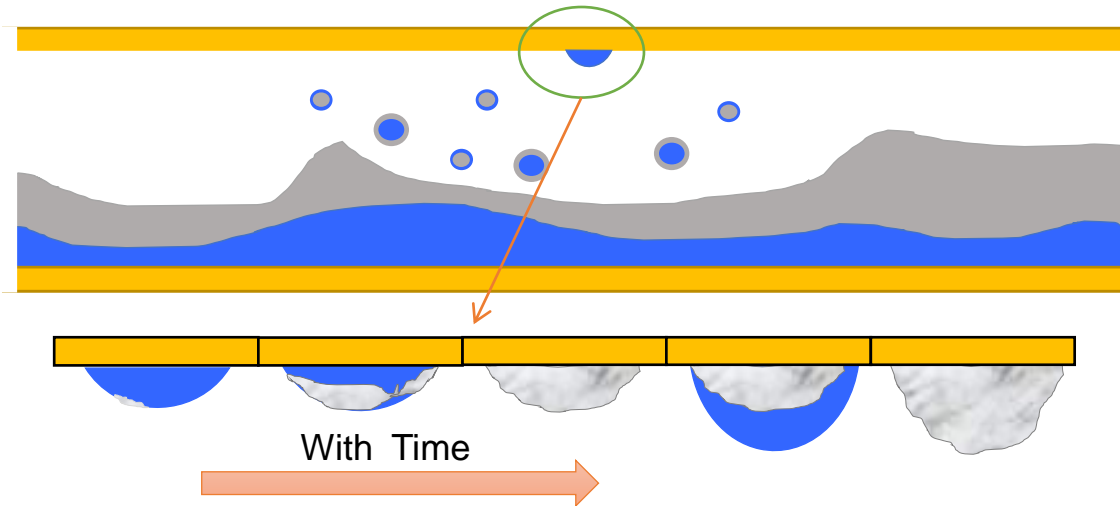




3.2 涂层防水合物技术

涂层技术

Problem



Solution:

抗油、抗水、抗水合物涂层.



Figure.8 氮化硼 153.5

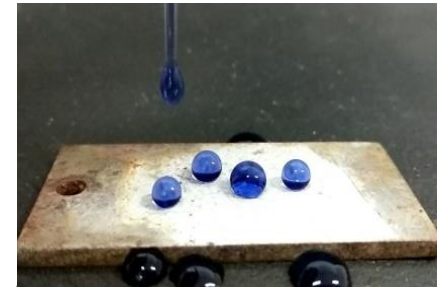
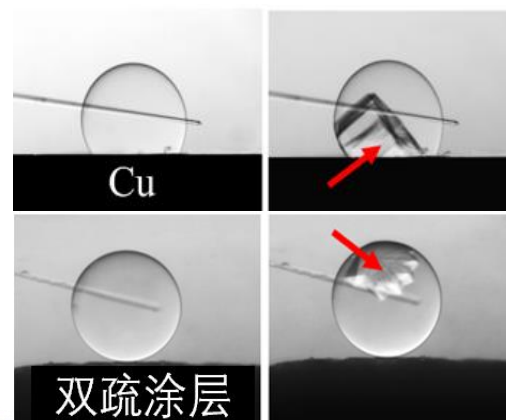
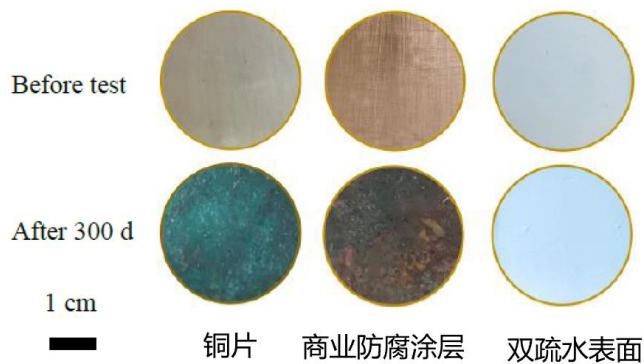
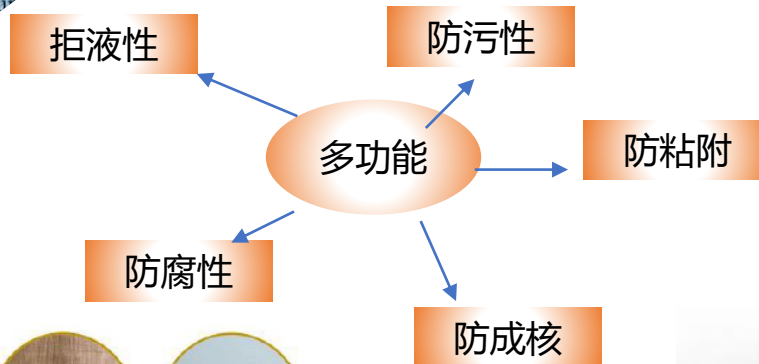
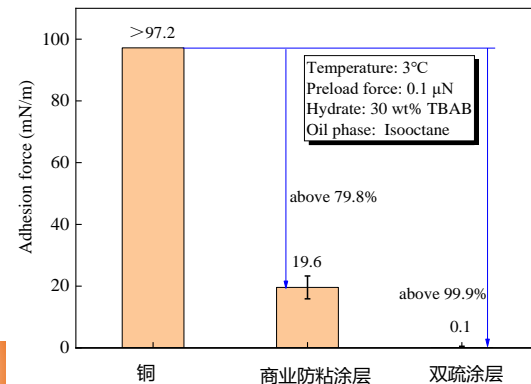
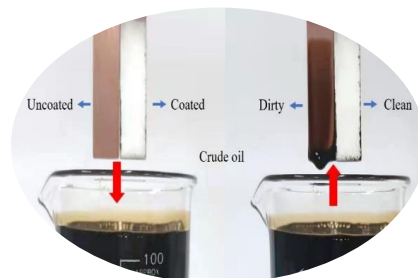
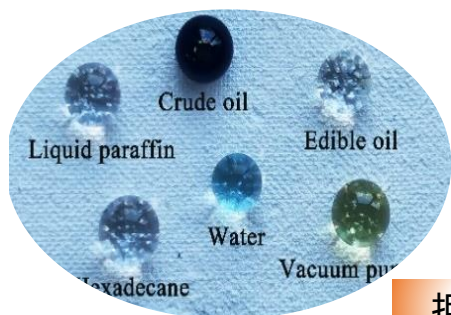


Fig. 9 the picture of HBN coating with water drop

多功能双疏水表面—低粘附、防原油、防腐

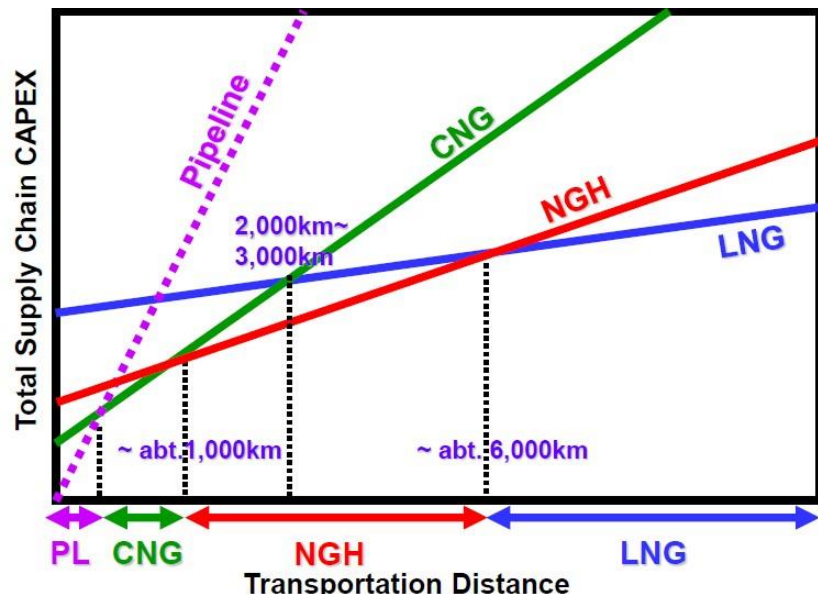
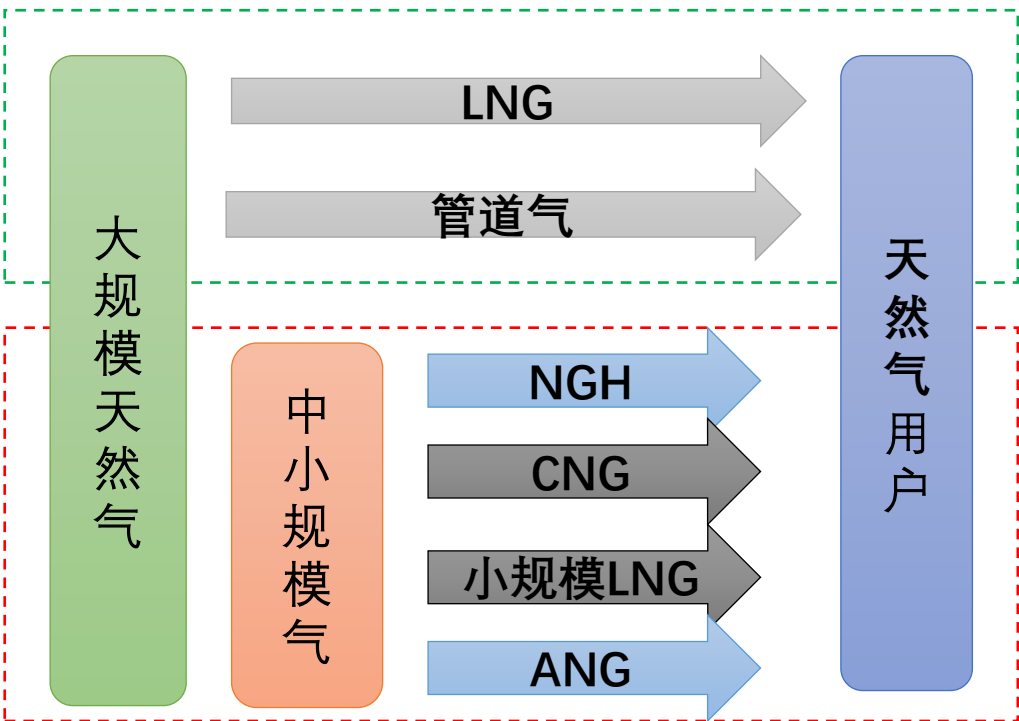


提 纲

- 1、天然气水合物概述
 - 2、天然气水合物成藏与开采
 - 3、天然气水合物新材料技术
 - 4、天然气水合物新能源
- 总结与展望

天然气储运链

NGH技术的应用将解锁中小气源的开发



不同天然气储运量规模各类型储运链资本支出与运输距离关系图 (Nakai, 2011)

NGH
 运输距离: 1000-6000km
 天然气规模: 1.0-1.5百万吨 (气) /年

4.1 水合物储运甲烷——国外天然气水合物储运实例



Management
R&D
EPC



Financial
support



Plant Operation

项目时间

2006-2007

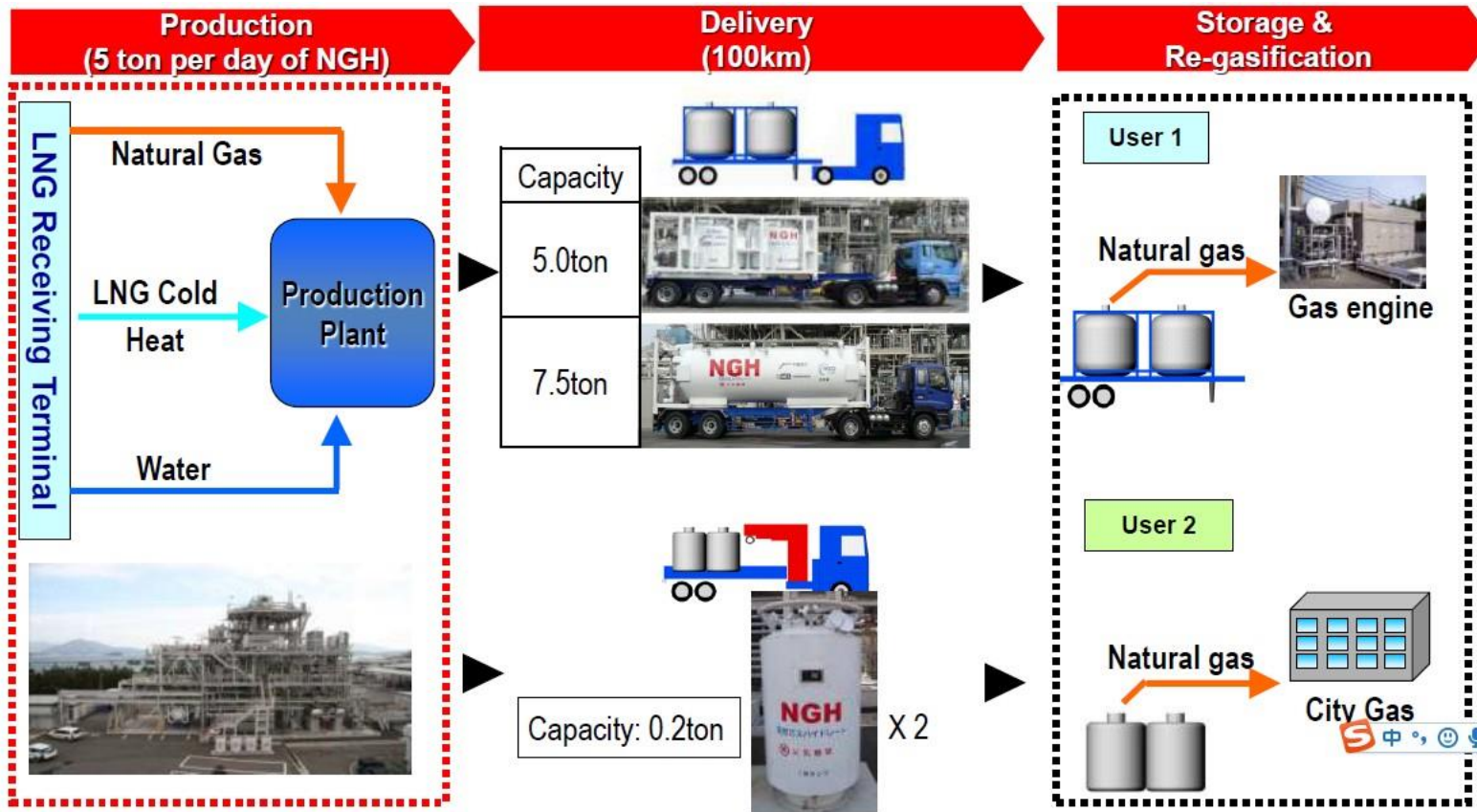
研发和工厂设计

2007-2008

施工

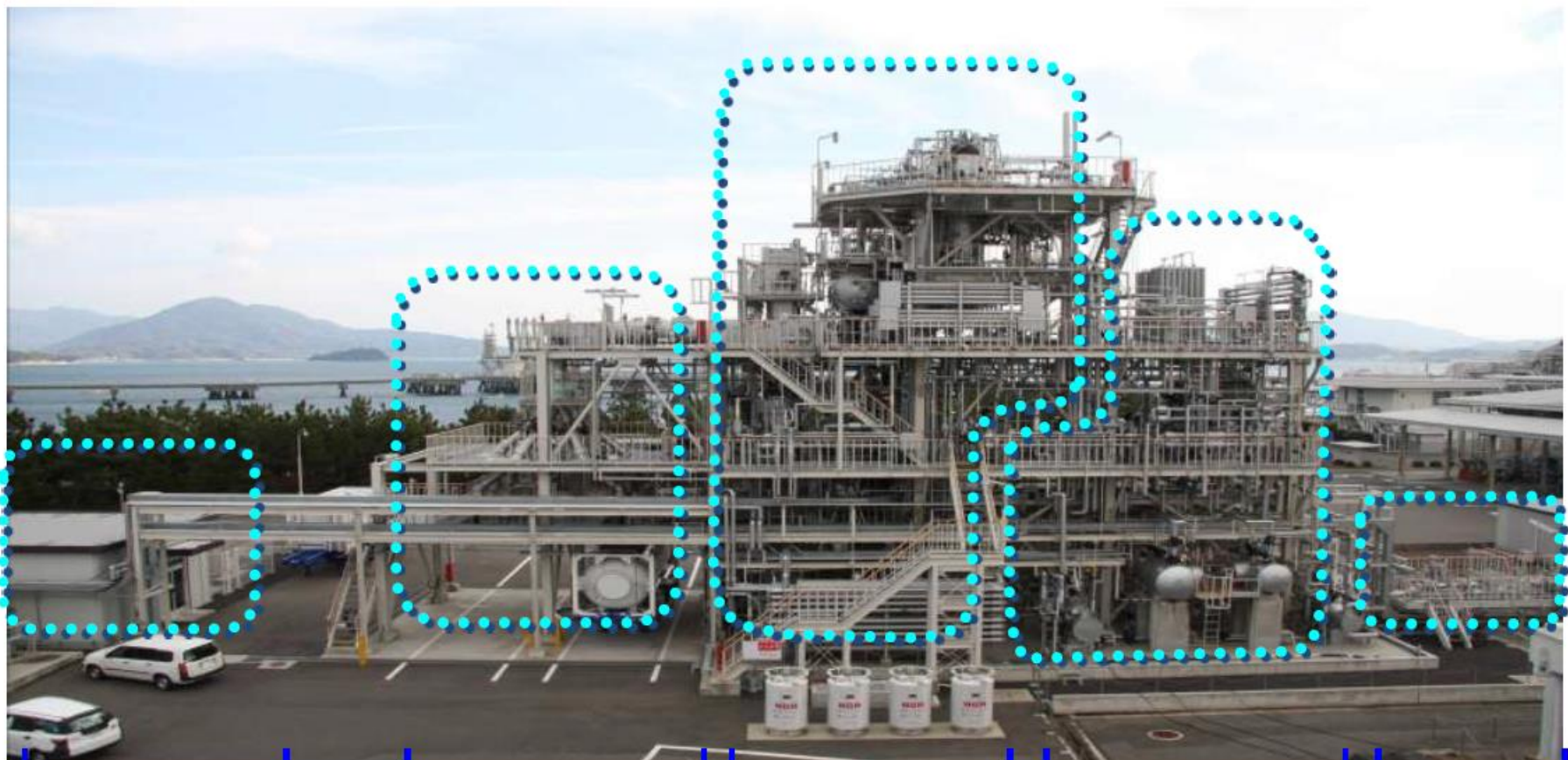
2008-2011

调试, 试运行



4.1 水合物储运甲烷——国外天然气水合物储运实例

日本Demo水合物工厂鸟瞰图



Control/
Laboratory

Loading
Section

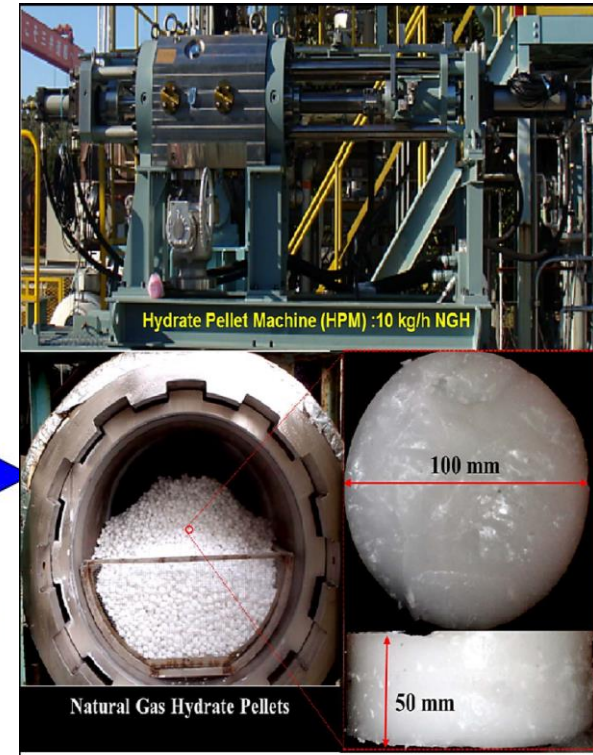
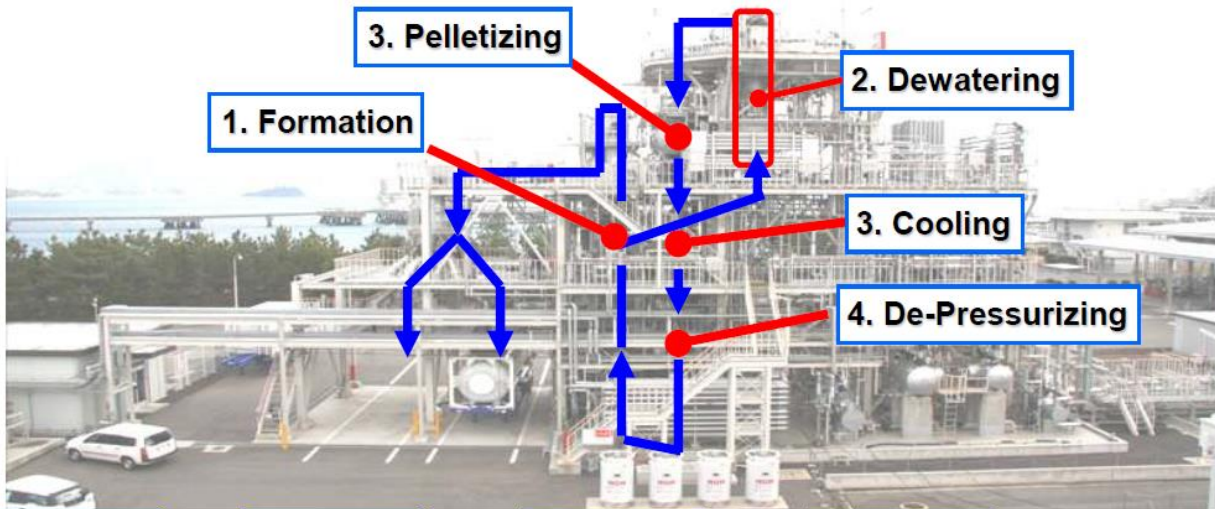
Production
Facility

Cold Heat
Recovery

FEED Line
(LNG, Water)

4.1 水合物储运甲烷——国外天然气水合物储运实例

日本Demo水合物工厂生产端



Formation

Dewatering

Pelletizing

Cooling

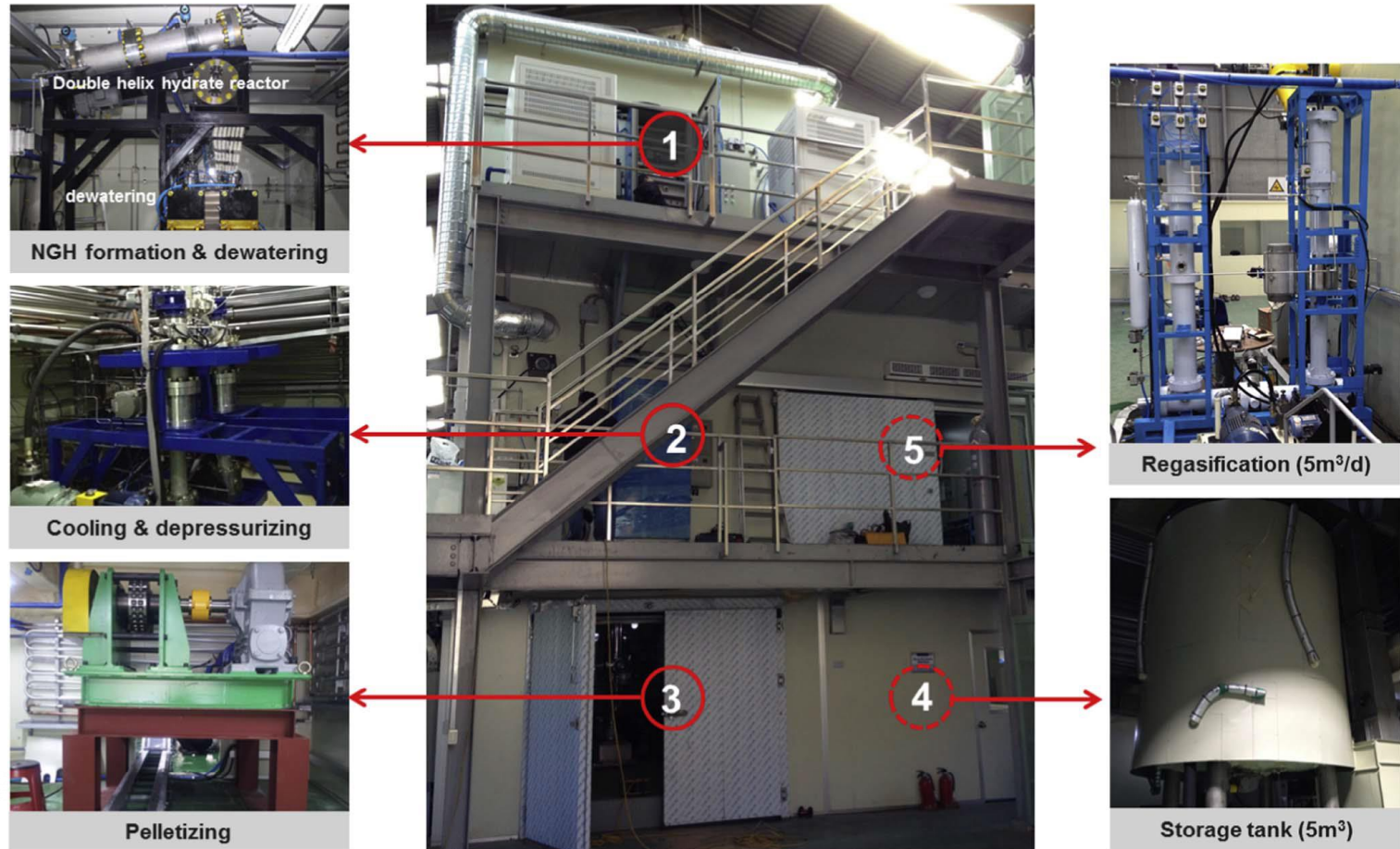
De-Pressurizing

4.1 水合物储运甲烷——国外天然气水合物储运实例

韩国水合物工厂

生产能力：1吨/天

存储和再气化：5吨/天



4.1 水合物储运甲烷——天然气水合物储运的关键问题



困难 ①对于水合物需要**相当高的压力**；

②静态**连续水比表面积**很小，严重降低气-水接触面积，影响水合物成核生长；

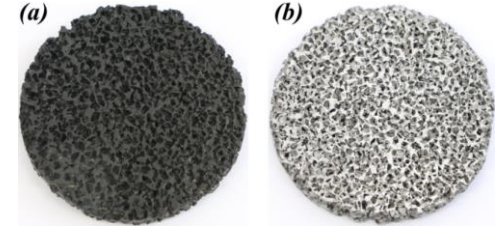
③局部生成的**水合热不能及时有效的移除**，影响水合物后续生长。

4.1 水合物储运甲烷——天然气水合物储运的关键问题



4.1 水合物储运甲烷——传质传热强化

水合物快速储甲烷（泡沫金属强化传热传质）



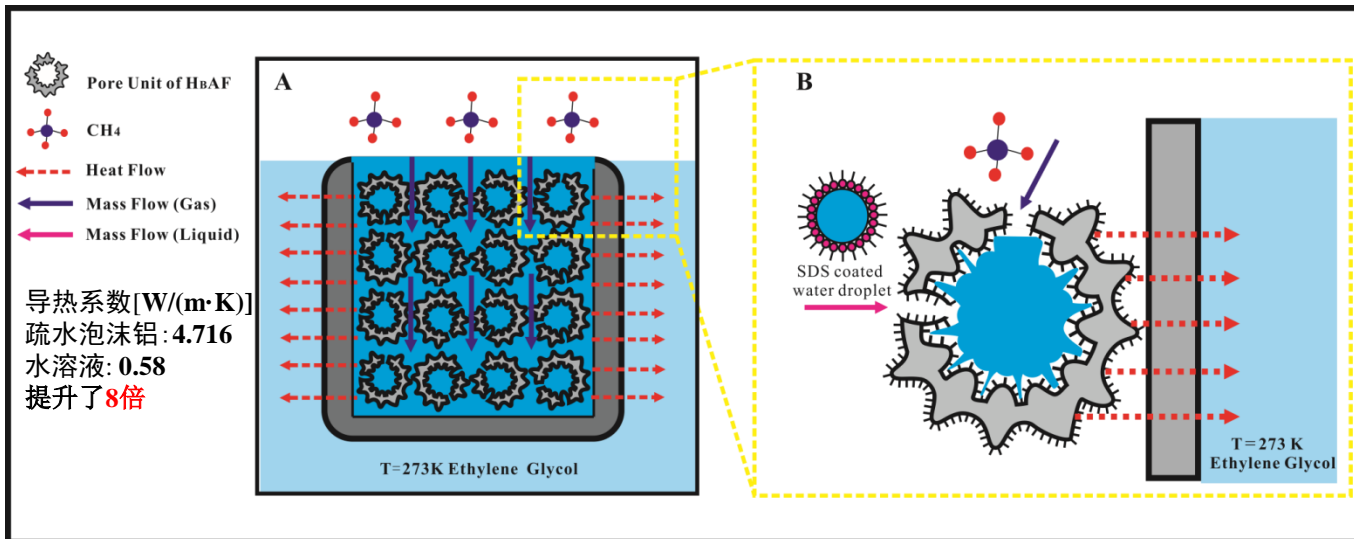
疏水泡沫铝(a)和泡沫铝(b)实物图

传热传质双强化效应

传热强化：金属骨架导热能力

传质强化：表面疏水性（可使液相介质表面收缩）
微-纳二元复合团簇结构（液-固界面出现孔隙）

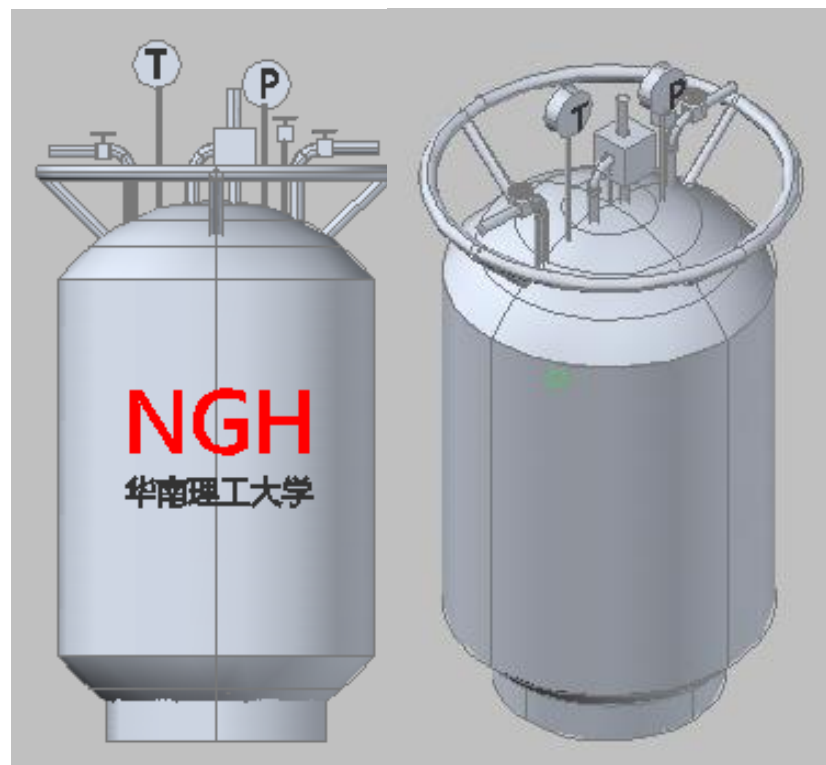
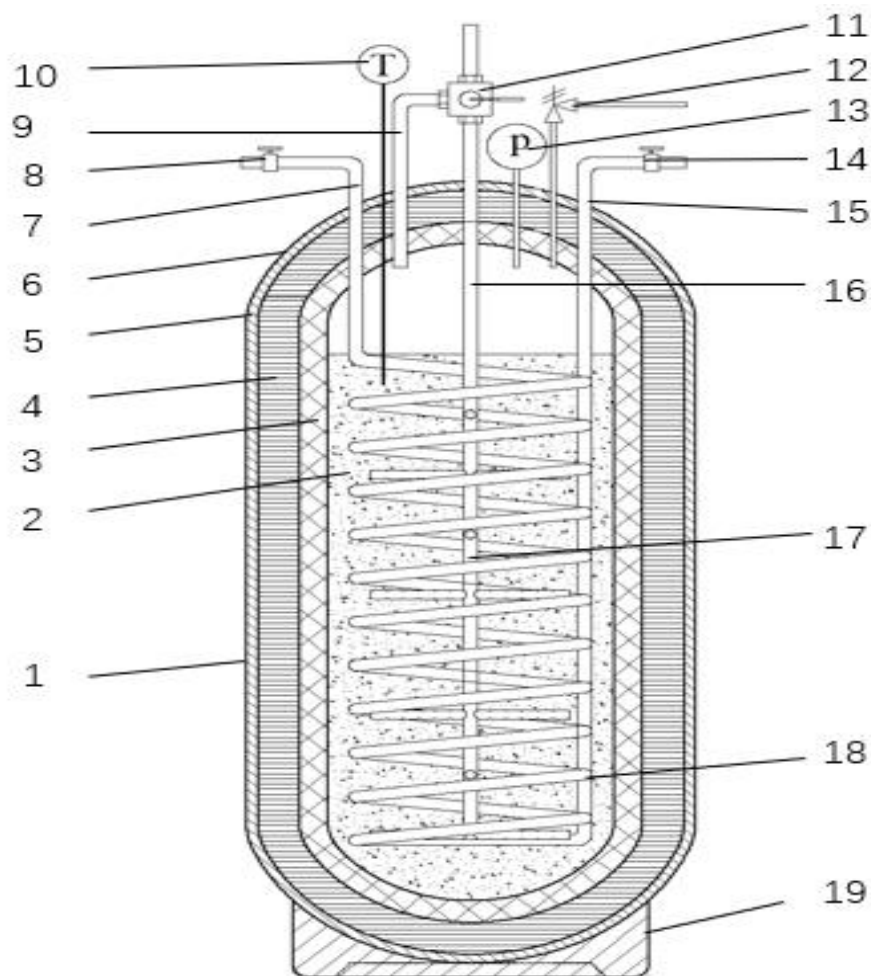
特殊甲烷
扩散通道



疏水泡沫铝传热传质双强化水合物储甲烷的机理图

4.1 水合物储运甲烷——传质传热强化

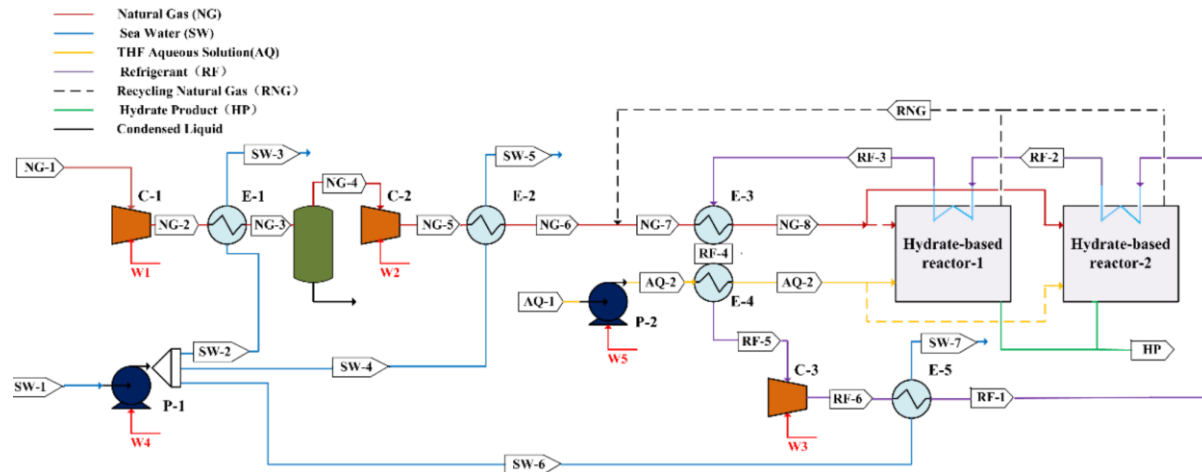
水合物快速储气罐设计



水合物储气罐

4.1 水合物储运甲烷

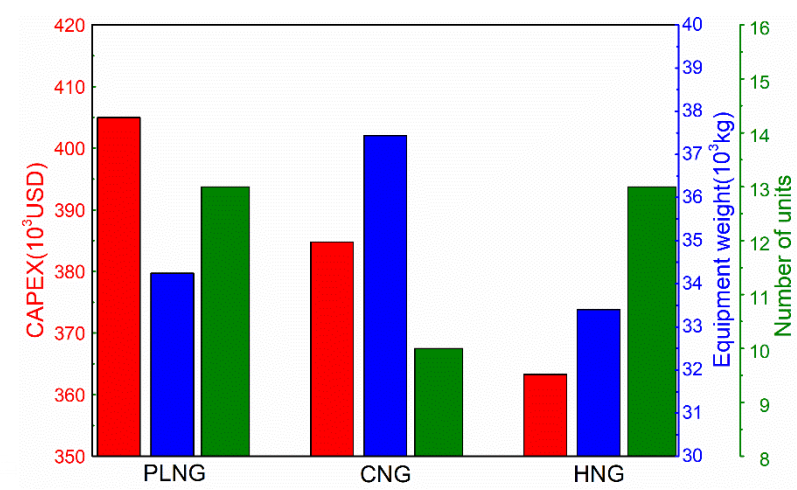
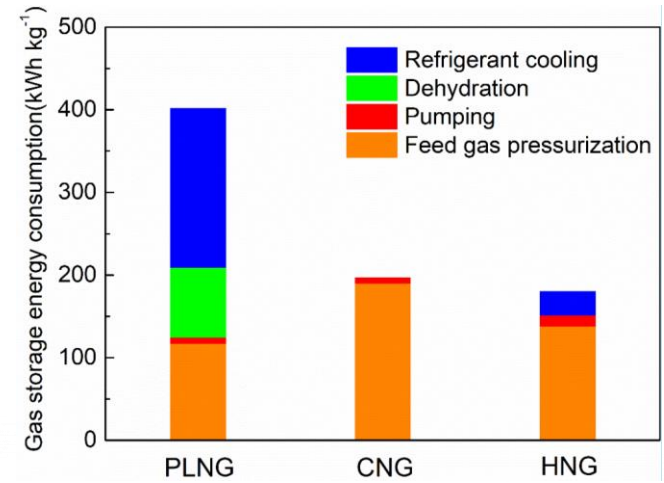
船载水合物储气工艺



设计储气量：
2.8万Nm³/day

- 水合物储气：
- (1) 能耗最低
 - (2) 设备投资和重量最低

船载水合物储气流程



三种船载储气工艺能耗比较

三种船载储气工艺设备投资比较



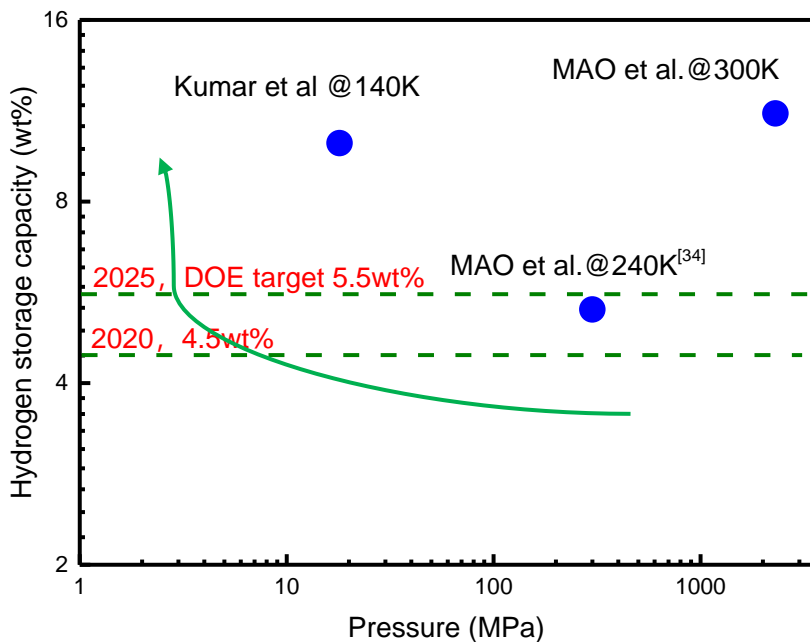
4.2 水合物储氢技术

第一代水合物储氢技术

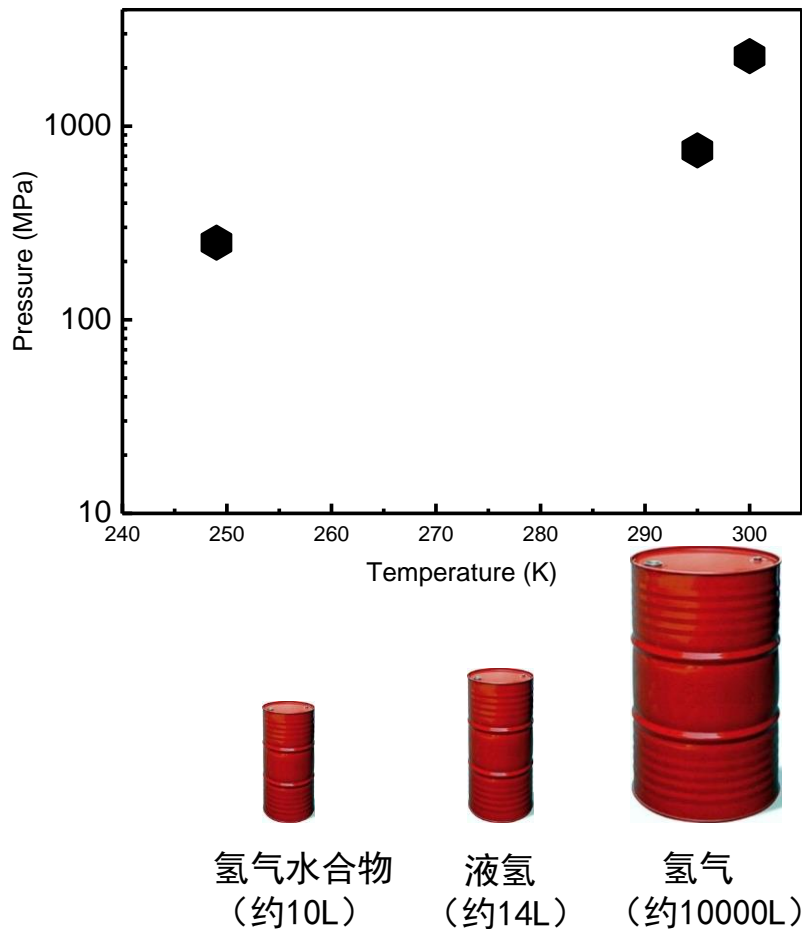
定义：用氢气水合物储氢，**无添加剂**

优势：储量高，满足DOE 2020年目标

不足：储氢温压条件极度苛刻



第一代水合储氢技术储氢性能图



氢气水合物相图及体积储能密度示意图



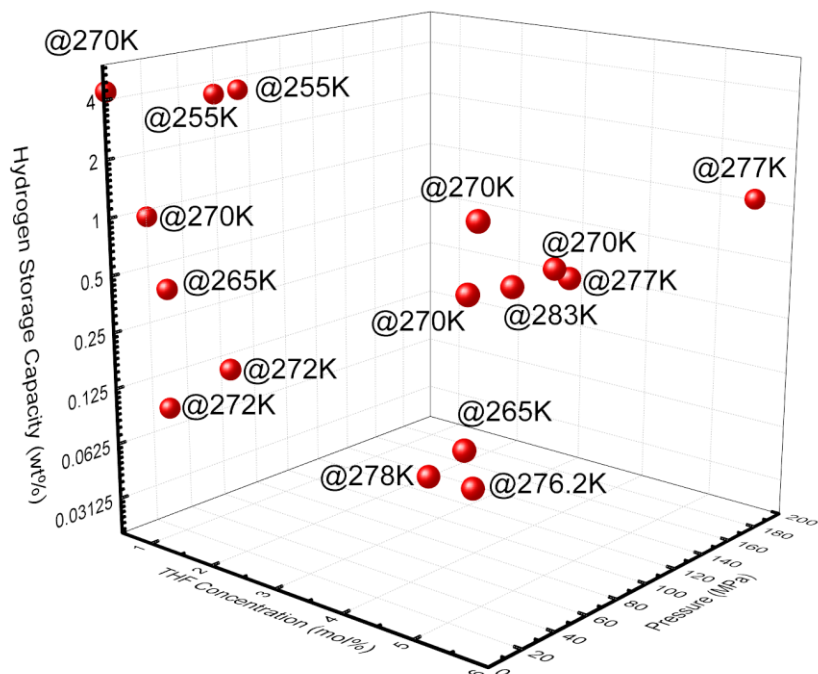
4.2 水合物储氢技术

第二代水合物储氢技术

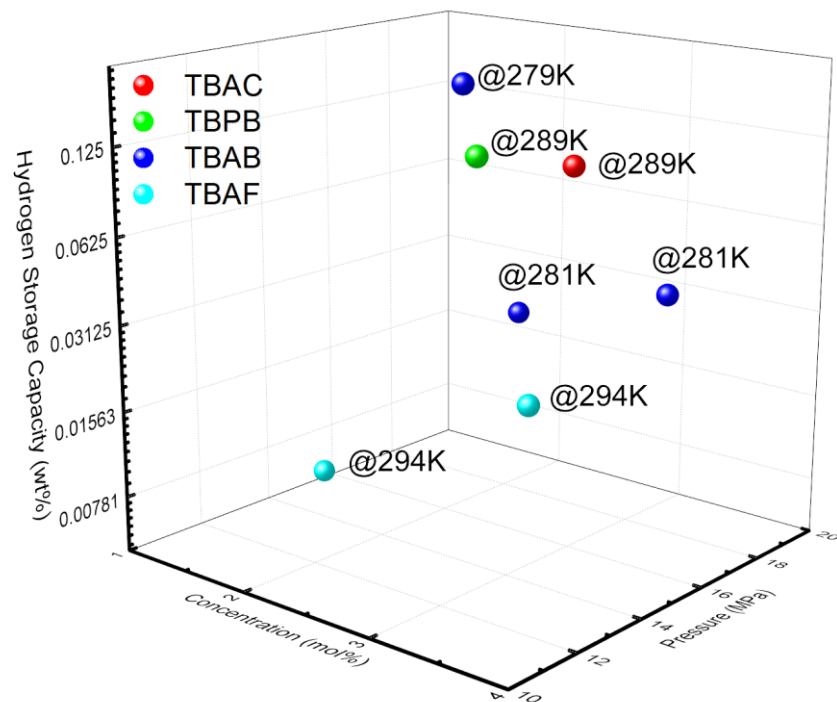
定义：添加**不含能（量）的分子**做促进剂的水合物储氢技术

优势：大幅降低了水合储氢压力

不足：水合储氢量显著降低



第二代水合储氢技术THF促进水合储氢性能



第二代水合储氢技术半笼型客体分子促进水合储氢性能

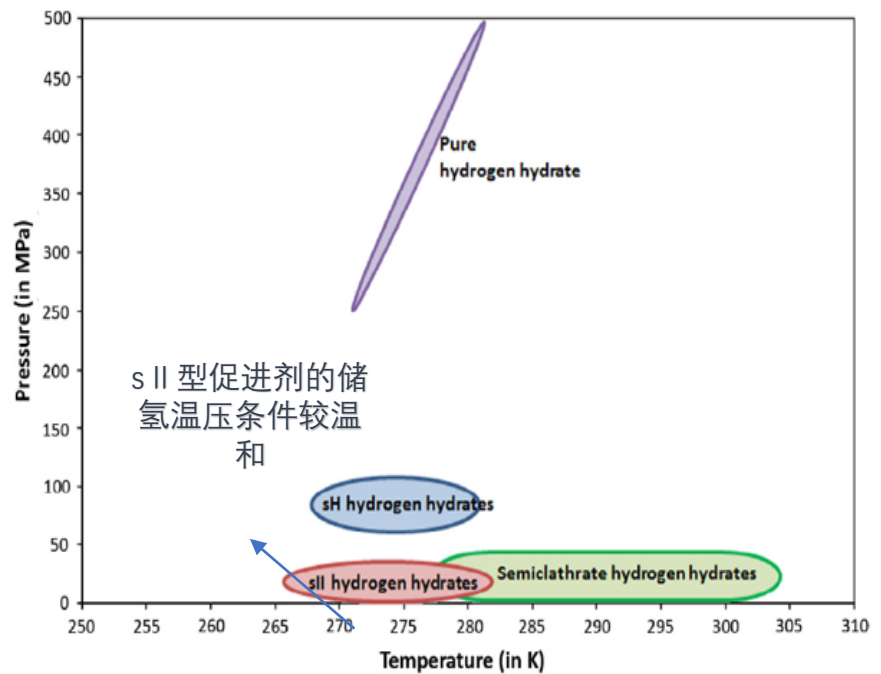
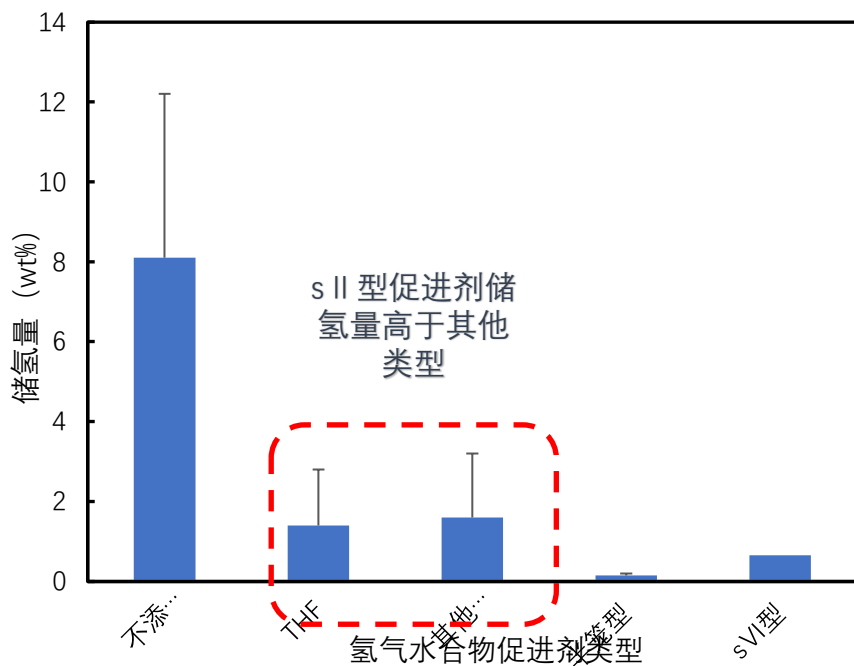


4.2 水合物储氢技术

第二代水合物储氢技术

问题：如何优选合适的添加剂？

对策：优选sII型添加剂



第二代水合物储氢添加剂对储氢量和储氢条件的影响示意图

Hari Prakash Veluswamy, Rajnish Kumar, Praveen Linga. Applied Energy 122 (2014) 112–132.



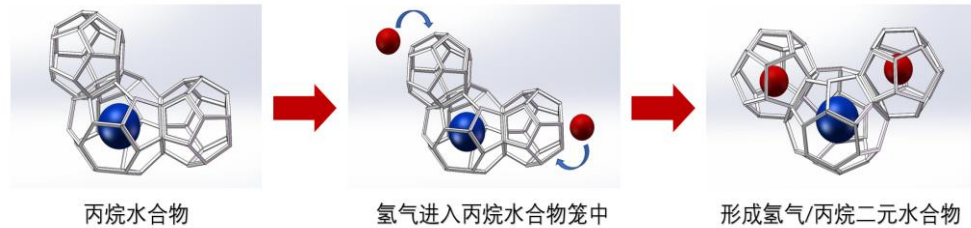
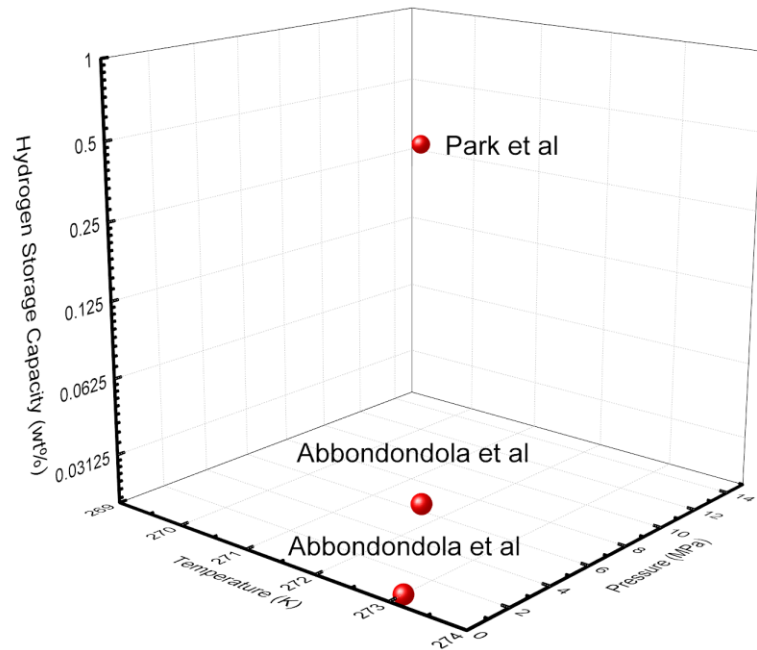
4.2 水合物储氢技术

第三代水合物储氢技术

定义：添加**含能（量）分子**做促进剂的水合物储氢技术

优势：较第二代技术储量稍提高，促进剂分子含有热值可提升储能密度

不足：操作温压条件比第二代稍苛刻



常用促进剂分子：

甲烷：sI型或sII型

丙烷：sII型

天然气水合物和氢气混合储运

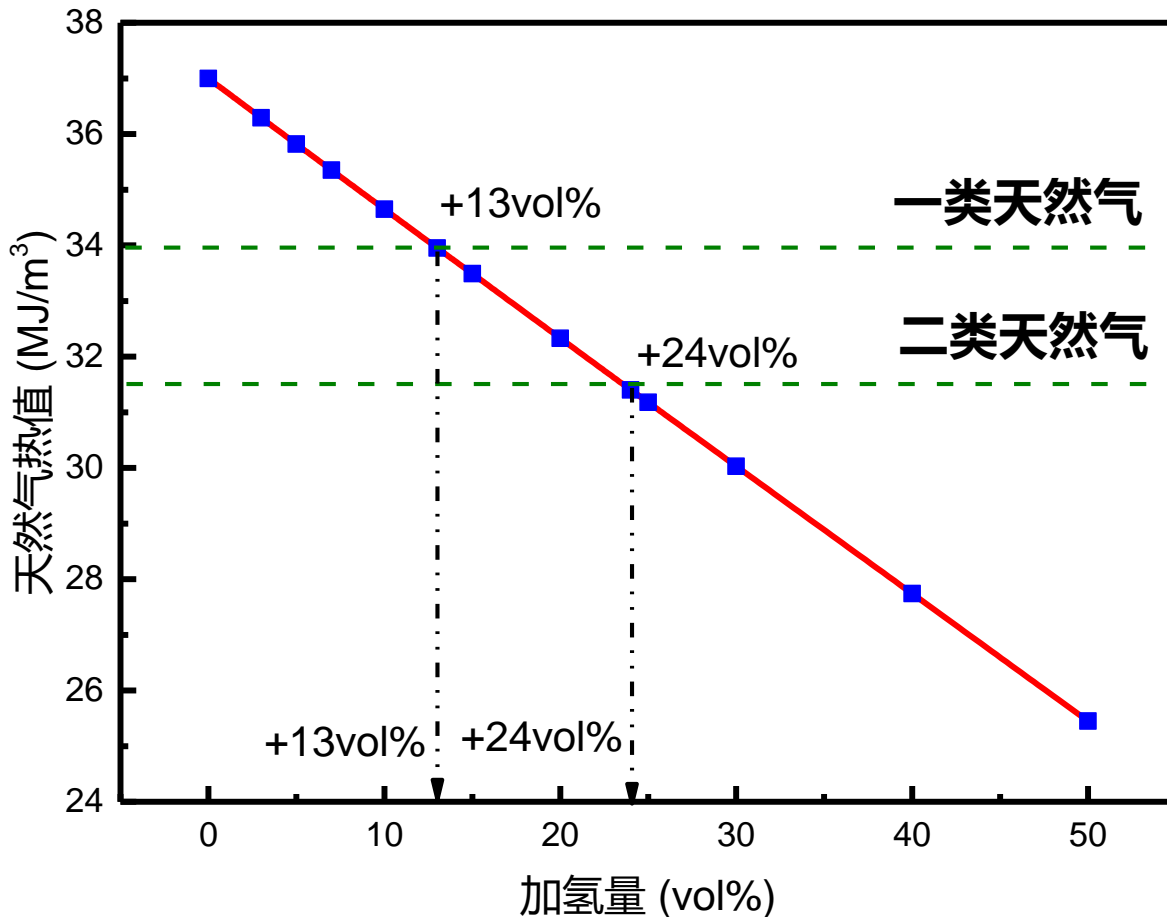
图10 第三代水合储氢技术丙烷促进水合储氢性能图



4.2 水合物储氢技术

第三代水合物储氢技术

天然气/氢气混输时高位发热量的变化:



加氢量 < 13vol%, 一类天然气*

13vol% < 加氢量 < 24vol%, 二类天然气*

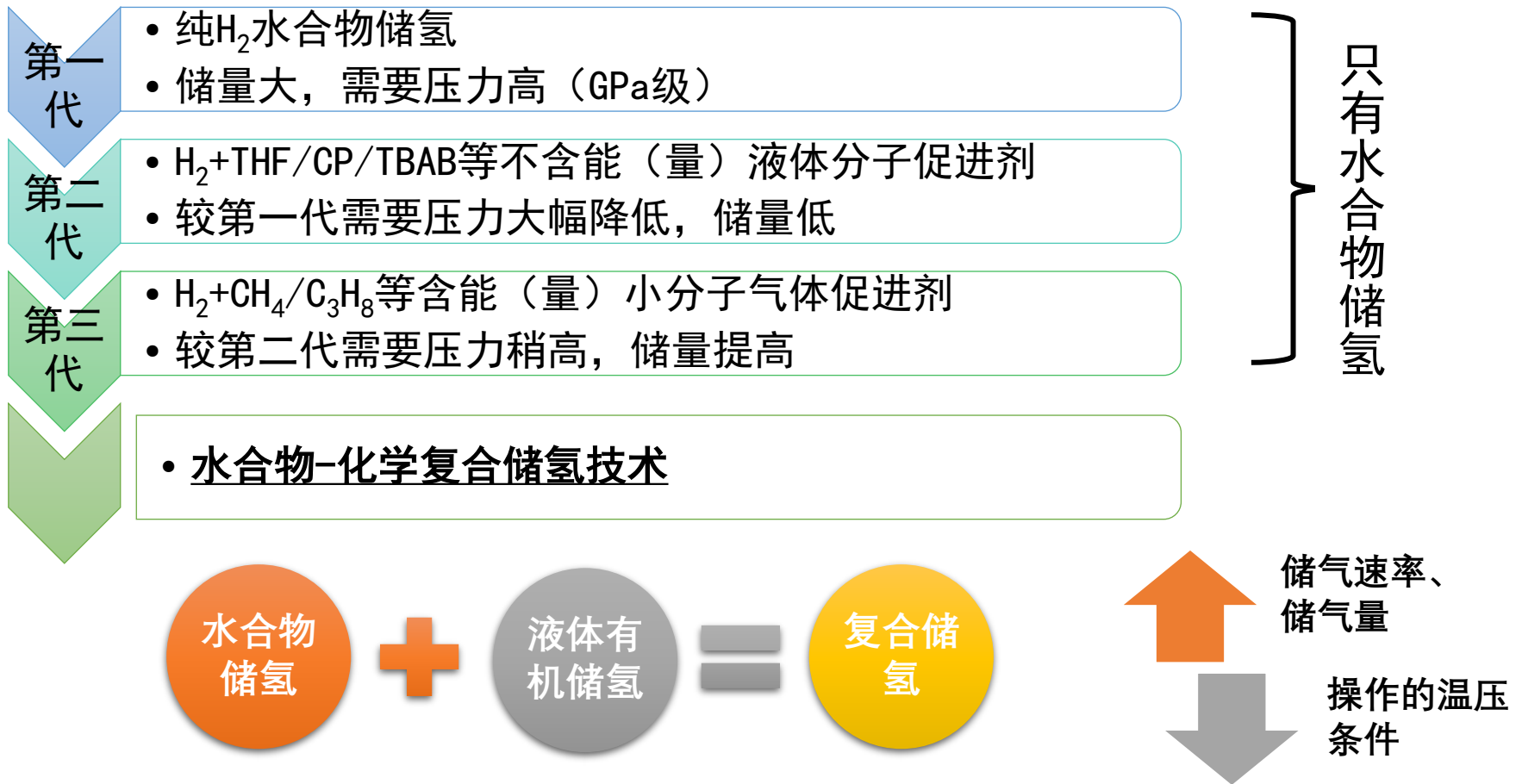
*摘自GB17820-2018

天然气/氢气混输时加氢量对气体高位热值影响



4.2 水合物储氢技术

第四代水合物储氢技术——水合物复合储

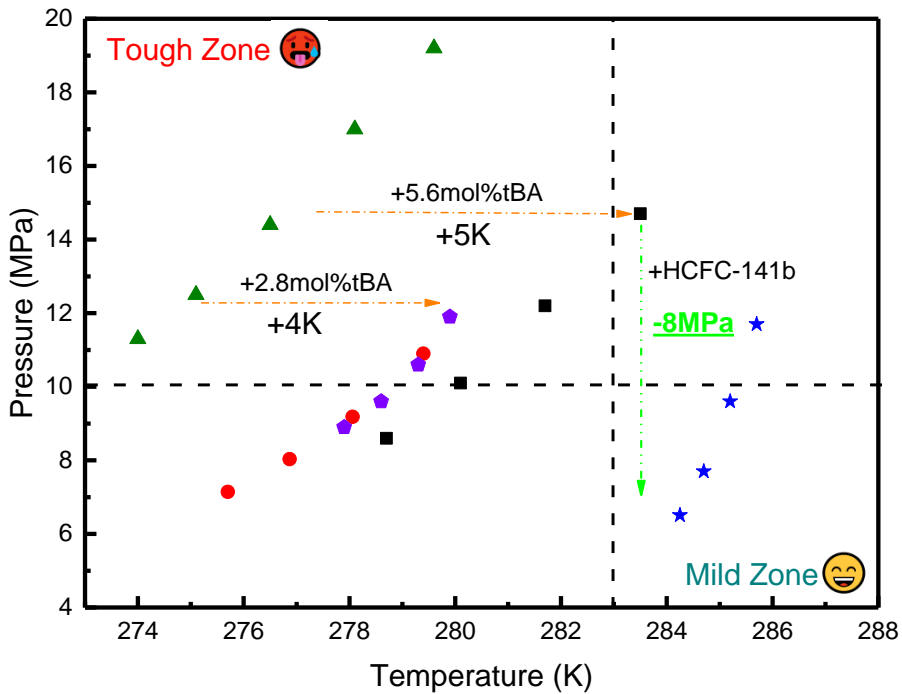




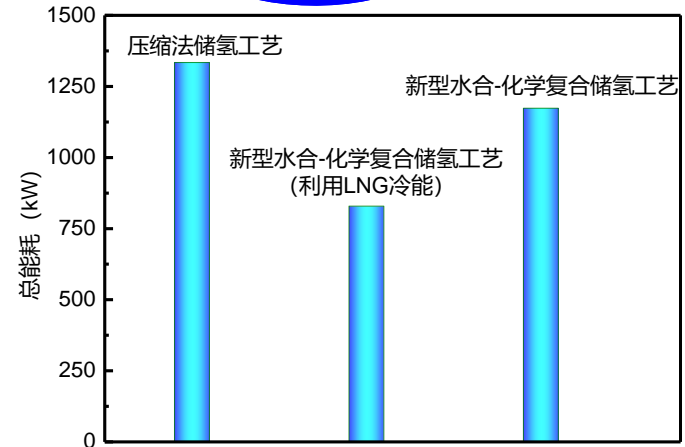
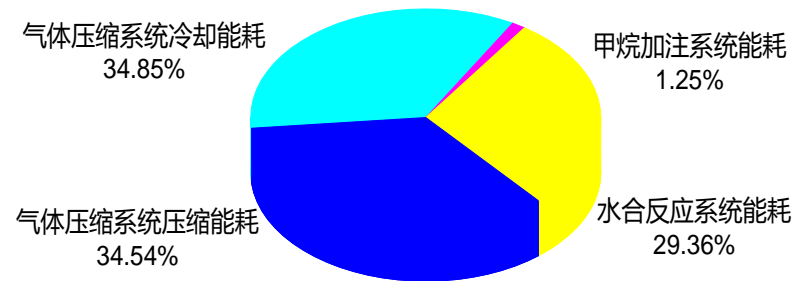
4.2 水合物储氢技术

第四代水合物储氢技术——水合物复合储

添加醇类，水合物-化学复合储氢



水合物复合储氢操作条件分区图



储氢能力为3000Nm³/h工艺能耗对比图

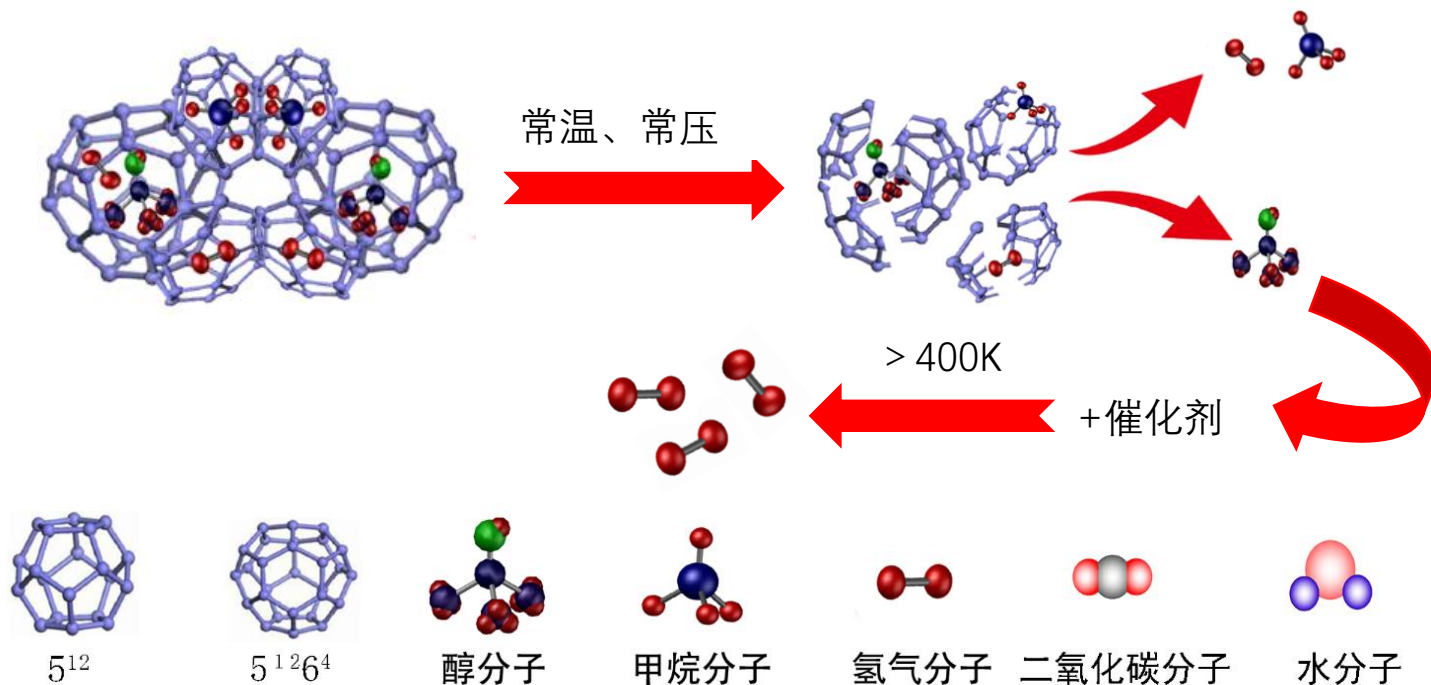


4.2 水合物储氢技术

第四代水合物储氢技术——水合物复合储

提高：储氢、放氢一体化

优势：储存了氢分子，常温可直接利用



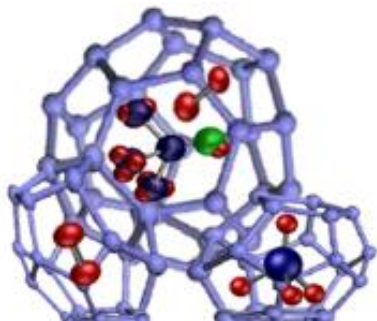
第四代复合储氢的含氢水合物分解、放氢路线图



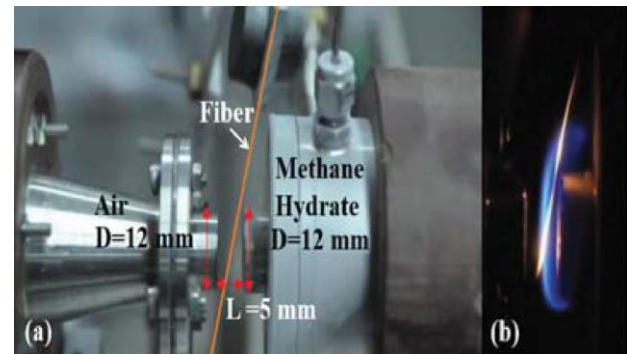
4.2 水合物储氢技术

第四代水合物储氢技术——水合物复合储

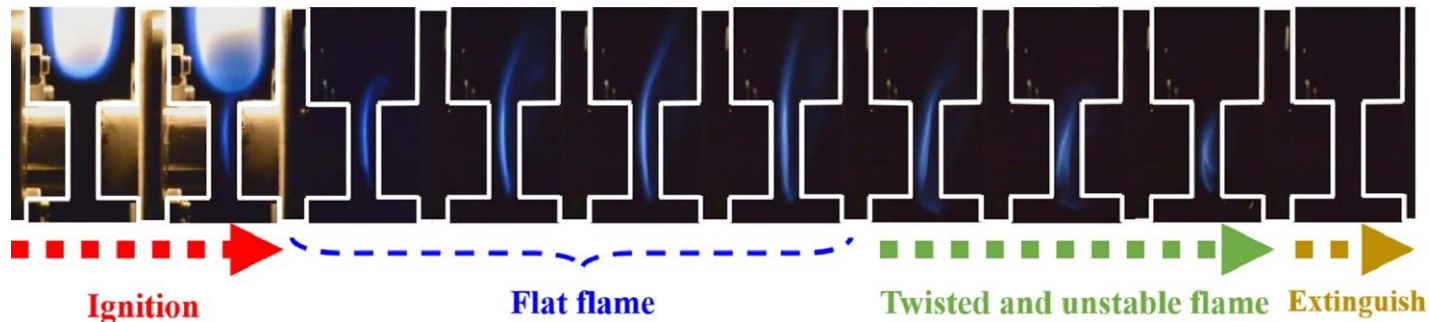
提高：含氢水合物高效燃烧、释放能量



直接高效燃烧



火焰形态、放热、反应、耦合催化



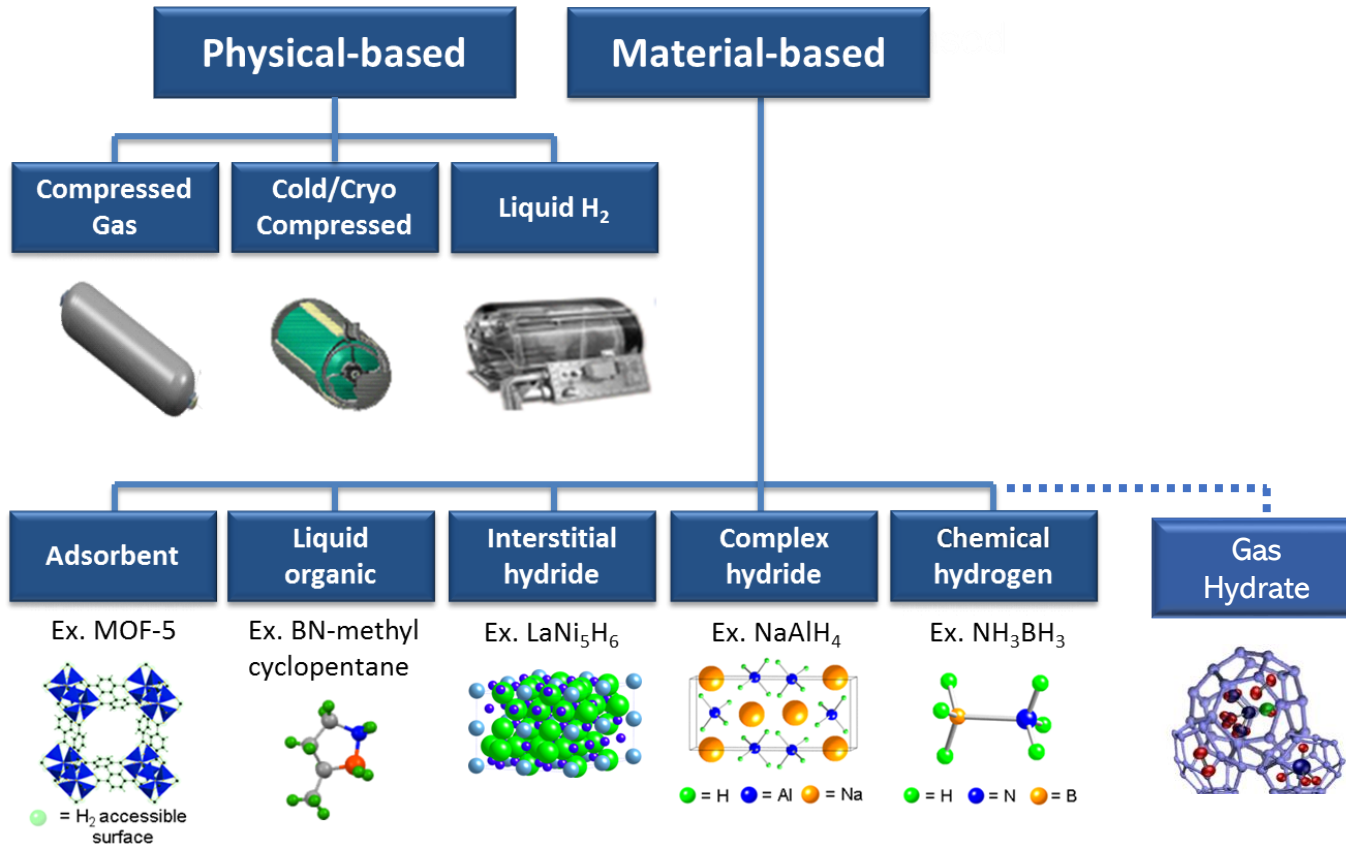
第四代复合储氢的含氢水合物燃烧放氢路线图

上图改编自Wu F H , Padilla R E , Dunn-Rankin D , et al. Proceedings of the Combustion Institute, 2016



4.2 水合物储氢技术

How is hydrogen stored?





4.3 天然气、甲醇制氢新技术

甲烷无氧芳构化：氢、芳烃联产新技术

甲烷无氧芳构化 MDA: $6CH_4 = C_6H_6 + 9H_2$; $\Delta_r H_m^\ominus = 532 \text{ kJ/mol}$

为解决**甲烷转化率低**问题，构建多孔**二氧化硅催化膜反应器**用于MDA反应，通过二氧化硅膜对**氢气选择性渗透**将其连续不断移出反应器，从而**打破热力学平衡限制**，使平衡向生成芳烃方向移动，最终**提高甲烷转化率和芳烃收率**。

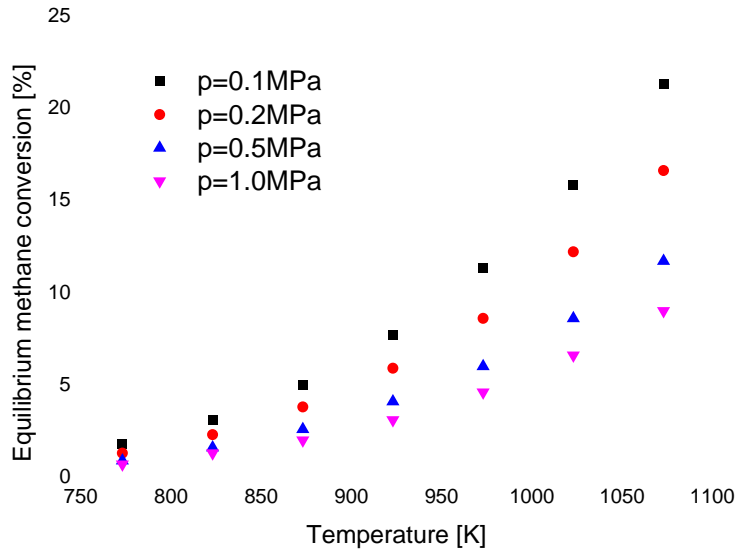


图18不同压力下甲烷平衡转化率与温度关系

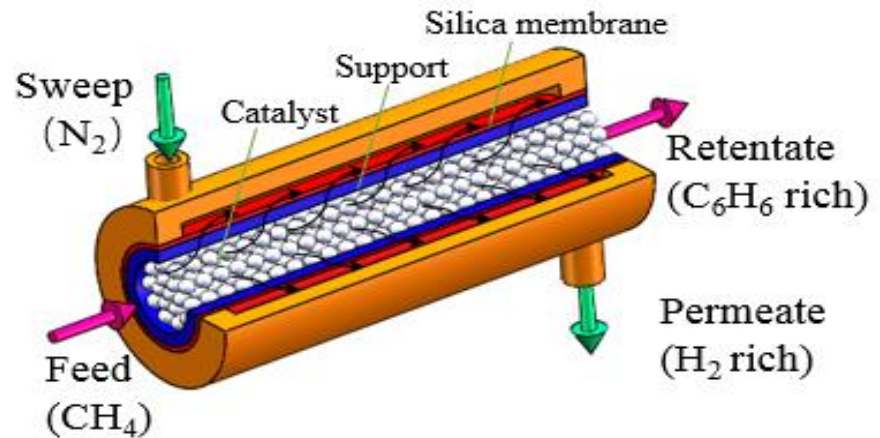


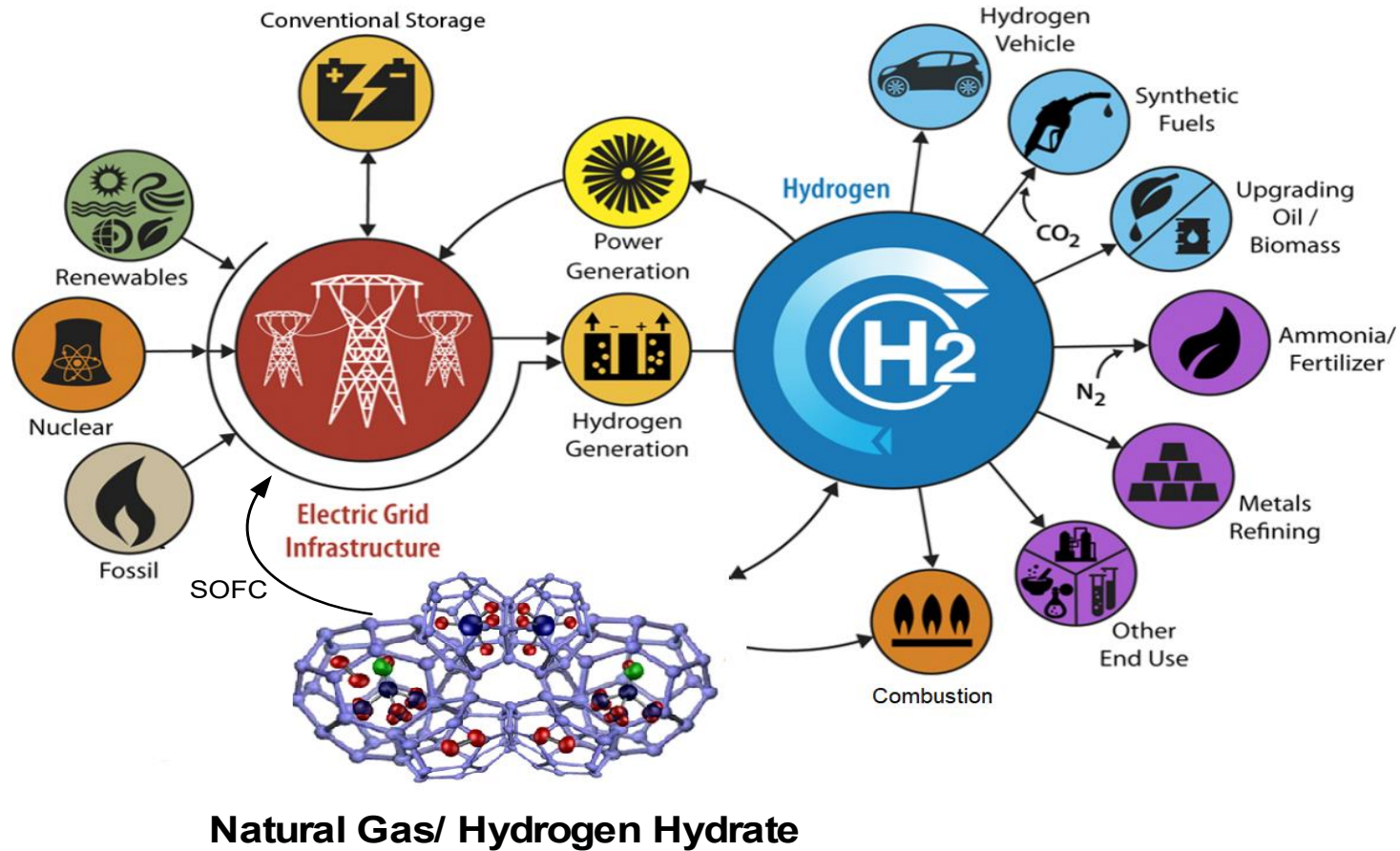
图19 二氧化硅膜反应器示意图



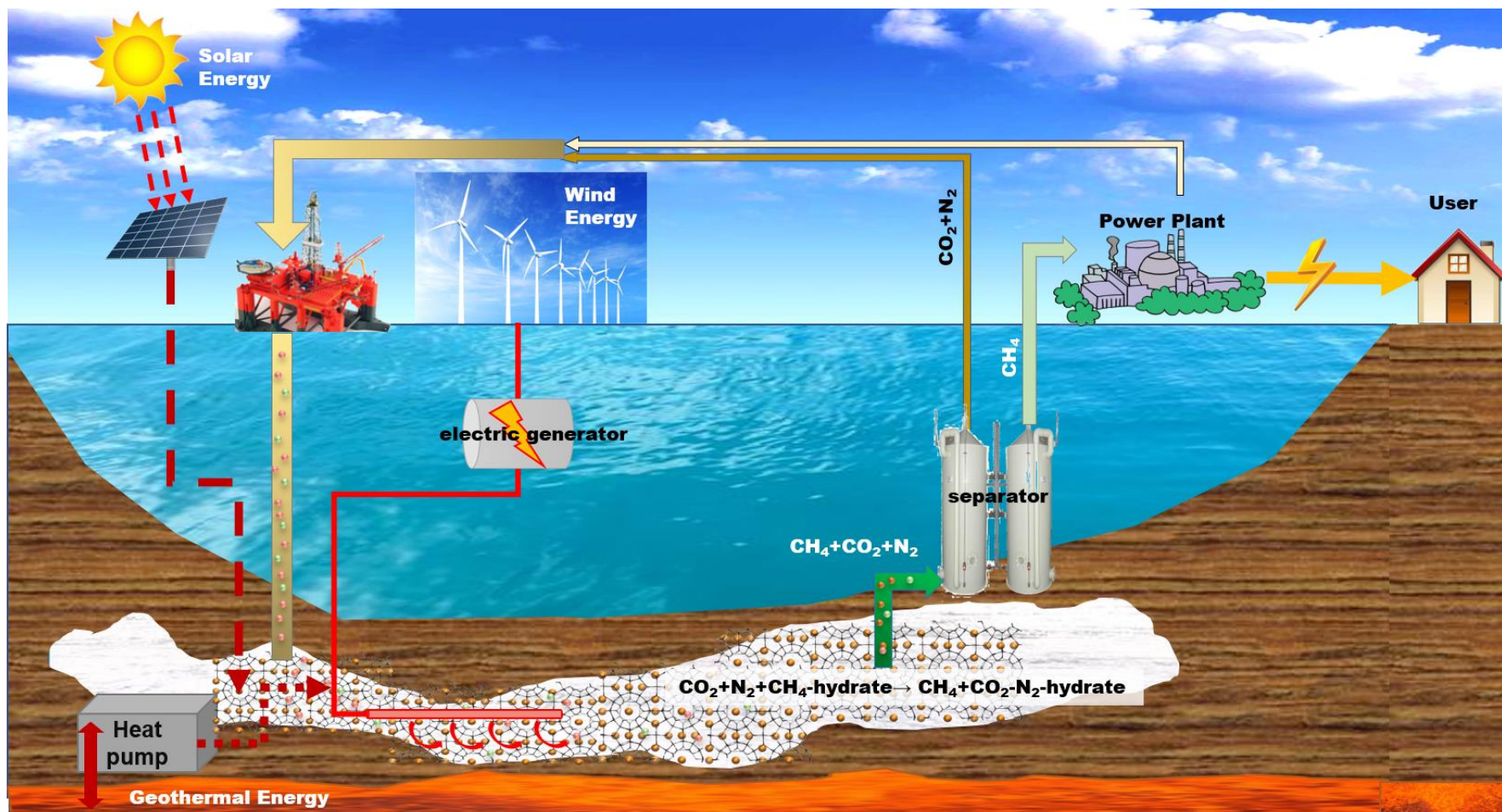
4.3 天然气、甲醇制氢新技术

甲醇、甲烷制氢新技术与工业应用

总结:天然气水合物+氢气储、制一体“电气化”能源系统



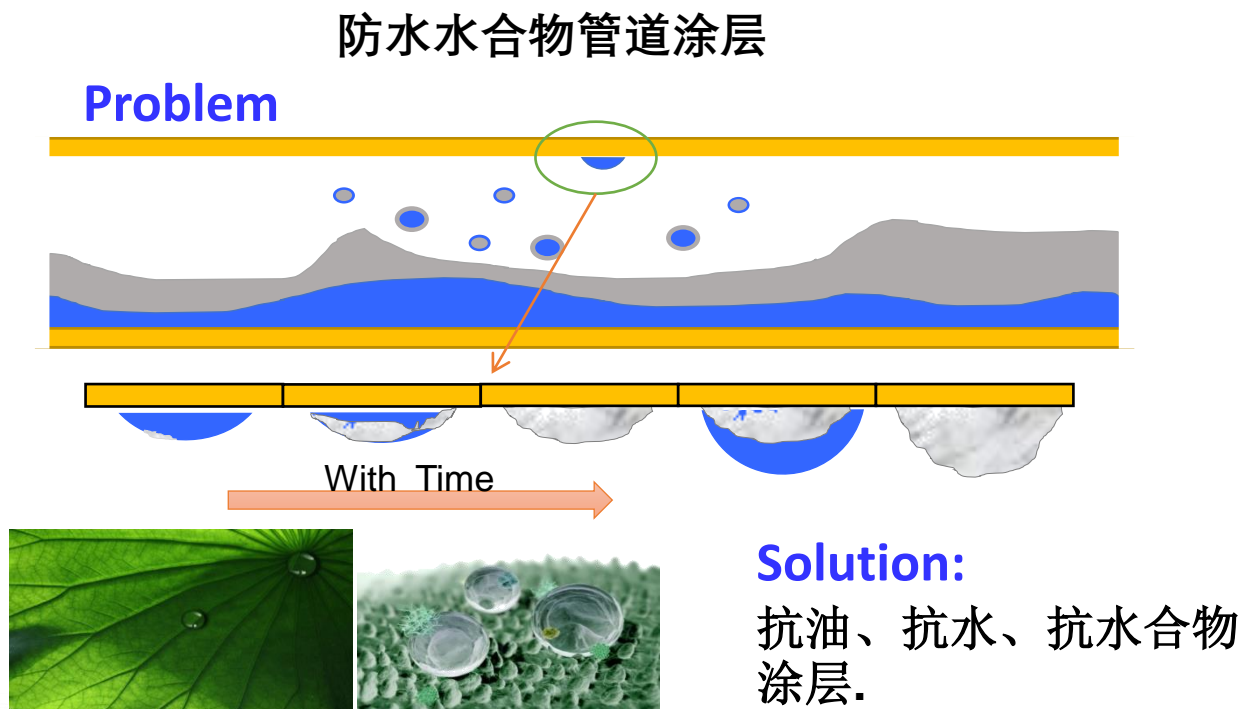
总结：可再生能源综合利用开采水合物



Future system of multiple renewable energy combined production of CO₂-CH₄ replacement of NGH

展望：防水合物涂层与抑制剂靶向释放

- ◆水合物抑制剂的开发应基于工程要求。三高一低
- ◆天然KHI的水溶性问题
- ◆涂层技术和预测技术相结合。



团队介绍

出版专著3本：《储能材料与技术》、《天然气利用新技术》、《天然气水合物储存与运输技术》



团队介绍



欢迎批评指正

谢谢！

Web: www2.scut.edu.cn/hydratech

