

# 水合物储运技术在天然气领域的应用前景\*

黄辉<sup>1</sup> 粟科华<sup>1</sup> 李伟<sup>1</sup>

**摘要:** 较好的储气能力和较低的储气条件使得水合物作为一种经济、安全、高效的气体储运技术越来越受到重视, 在国外正逐渐接近工业化。在天然气领域, 水合物储运技术作为管道运输、CNG运输和LNG运输以外的第四种选择, 可降低常规边远小断块气田和海上气田的开发门槛, 为缺乏管网基础的页岩气、煤层气以及水合物等非常规气资源开发初期提供方便灵活的集输方式, 以及用于城市燃气调峰和农村边远地区的供气。

**关键词:** 天然气; 水合物; 储运; 应用前景

Doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2016.1.002

## Application Perspective of Hydrate Storage and Transportation Technology in Natural Gas Industry

Huang Hui, Su Kehua, Li Wei

**Abstract:** Due to higher gas storage capacity and milder conditions, hydrate technology has been paid more and more attention as an economic, safe and effective method for gas storage and transportation. It is realizing industrialization abroad. It can be considered as another method for gas transportation besides pipelines, CNG, and LNG. The technology is good for developing remote small-block conventional gas field and offshore gas fields as well as supplying a convenient and flexible gathering and transportation method for conventional resources such as shale gas, coal bed gas and hydrate and so on at early development phase which is lack of pipe network basis. It also can be used for city gas peak shaving and gas supply of remote area.

**Key words:** natural gas; hydrate; storage and transportation; application perspective

天然气水合物是水和天然气在高压低温条件下形成的一种非化学计量的笼型晶体化合物。由于甲烷是天然气的主要成分, 因此天然气水合物也称为甲烷水合物。甲烷水合物的化学表达式为 $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 其中水合指数 $n$ 受温度、压力、生成方式等外界条件影响, 决定了水合物的储气能力。理论上,  $1\text{ m}^3$ 水合物能储存 $176\text{ m}^3$ 的甲烷<sup>[1]</sup>。较好的储气能力和较低的储气条件使得水合物作为一种经济、安全、高效的气体储运技术越来越受到重视。

## 1 现有天然气储运技术

现有天然气输送技术以管道输送、液化天然气(LNG)输送以及压缩天然气(CNG)输送三种方式为主, 各有其优缺点及适用范围。

管道输送是陆上长距离大规模天然气运输的主要方式, 具有安全性高、经济性好的优点, 但投资较高, 要求相当大的经济规模。以我国第一条天然气大动脉——西气东输一期工程为例, 工程全长约 $4\,200\text{ km}$ , 设计输量 $120 \times 10^8\text{ m}^3$ , 总投资超过 $1\,400$ 亿元。

LNG储运则是海上长距离天然气运输的主要方式。将LNG在常压、低温( $-162\text{ }^\circ\text{C}$ )下液化, 体积约为气态体积的 $1/600$ , 能量密度接近汽油; 但LNG储运的难点在于将天然气液化以及维持其液态需要消耗大量能量, 设备投资及运行成本高。我国第一个LNG接收站——中海油深圳大鹏LNG接收站, 年接收LNG $370 \times 10^4\text{ t}$ , 项目总投资超过 $300$ 亿元。

CNG储运是将常规天然气在 $25\text{ MPa}$ 左右的压

\*基金论文: 中国石化石油勘探开发研究院院控项目(G5800-14-ZS-YK003-3)、中国博士后基金项目(2013M530849)资助。

<sup>1</sup>中国石化石油勘探开发研究院

力下进行储运，是天然气陆地短途运输的主要形式，具有常温运输方便灵活的特点；其不足之处在于全程维持 25 MPa 的高压，存在一定的危险性，容器制造成本高，对材质要求严格。

## 2 国外水合物储运技术发展现状

日本将水合物储运技术定位为开发储量为  $142 \times 10^8 \sim 1\,420 \times 10^8 \text{ m}^3$ 、运输距离 1 000 ~ 6 000 km 的海上常规气田及水合物资源的集输手段。日本主要的 LNG 船舶和 FPSO 生产商三井造船与工程株式会社 2006 年建立了日产水合物 5 t 的中试装置，并于 2009 年进行了气源地水合物生成—陆上水合物槽车运输—用户水合物化解产气的陆地运输实证项目。目前正在进行 100 t/d 的陆上中试装置的设计工作。

德国基尔应用技术大学 2011 年提出了包含水合物生成、造粒、运输的水合物法储运天然气流程，以处理量  $2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 、运输距离 1 000 km 为背景条件，初步设计了包含海上平台、FPSO 和水合物船的海上水合物储运系统，并给出了 FPSO 和水合物运输船的设计方案。

挪威和日本的研究人员<sup>[2]</sup>以东南亚天然气输送至日本为例，共同提出了如图 1 所示的水合物生成、运输和再汽化概念流程，并做了相应的经济评估。天然气在 6.5 MPa、2 ~ 8 °C 下生成水合物，经过固液分离并成型后，在 -15 °C 常压下用船运到目的地，经过再汽化、净化、压缩后进入用户管道。相应的经济评估表明，运距 6 000 km 以内、年产量为  $300 \times 10^4 \text{ t}$  时，水合物法运输方式的全寿命成本比 LNG 低 12%。

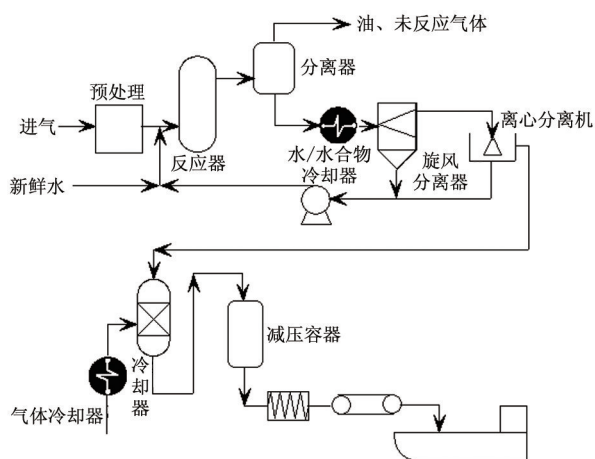


图1 水合物生产概念流程

自 20 世纪 90 年代水合物储运概念流程提出以来，水合物储运天然气技术在国外正逐渐接近工业化。据日本研究人员规划，至 2030 年世界水合物

运输天然气量将相当于  $1\,000 \times 10^4 \text{ t LNG}$ 。

## 3 国内水合物储运技术发展现状

国内对水合物储运技术的研究主要关注于提高水合物储气密度和生成速度<sup>[3-4]</sup>。国土资源部青岛海洋地质研究所考察了十二烷基硫酸钠（SDS）水溶液—甲烷体系、粉末冰—甲烷体系、粉末冰—多孔介质—甲烷体系下的水合物储气特性，发现粉末冰—多孔介质—甲烷体系的水合物储气密度较高；天津大学、中科院广东能源所分别利用湿活性炭和碳纳米管实现了体积分数为 150 的体积储气密度。华南理工大学利用生物表面活性剂实现了 170 的体积储气密度。中国石油大学（北京）在 2-甲基咪唑锌盐（ZIF-8）和水的混合体系中生成水合物，在水合+吸附共同作用下，其体积储气密度超过了 176 的理论值，达到 220 以上。

已有的研究成果表明，通过加入表面活性剂和多孔介质，水合物最大储气密度已经与 CNG（250）接近。但随着储气量的提高，水合物生成所需要的时间也从几十分钟增加至数天；活性炭等多孔介质虽然能吸附天然气，提高储气密度，但也进一步提高了水合物生成的压力下限，增加了设备投资；吸附作用虽然能提高储气密度，但在需要释放出天然气时，往往需要较长时间脱附或不能完全脱附；天然气中重烃、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 等重组分和杂质会滞留在吸附剂内部造成失效；表面活性剂和多孔介质吸附剂的加入，向天然气中引入了新的杂质，增加了运行成本以及后期处理费用。

通常采用搅拌、鼓泡、喷雾等手段在不同尺度上增大气液接触面积，提高水合物生成速度。从工业应用的角度来看，搅拌使得能量消耗增大；为了维持一定的搅拌速度，反应器中水合物相与水相的质量比一般不能超过 50%，这限制了反应器的效率；通过搅拌生成的水合物所含的间隙水数量增加，水合物总体储气密度降低。采用超声波雾化增大气—水接触面积，可以提高水合物生成速度，但是相关设备的投入不仅使投资费用增大，而且也增加了运行费用。除物理强化手段外，通过加入水合物热力学促进剂，如四氢呋喃，可以显著加快水合物的生成速度。另外，中国石油大学（北京）向反应器中加入不锈钢片，华南理工大学以多孔泡沫铝+水作为水合物生成体系，均发现能显著促进水合物的快速生成。

水合物生成装置与储运条件方面，国内也进行了研究。大连理工大学对半连续搅拌槽式反应器与

喷淋式反应器的生产能力和能耗进行了评价,结果表明半连续搅拌釜式反应器显著优于喷淋式反应器。中科院寒区旱区环境与工程研究所发现粒径1 mm以上的水合物颗粒,在-4℃常压下即可长时间保存。中海油研究总院对水合物的再汽化过程进行了研究,建立了吻合度较好的数值模型。

总体而言,目前的水合物生成强化手段虽然在储气密度、生成速度、生成成本这三个方面都取得了较大的进展,但仍然不能满足工业需要。水合物储运技术在国内的实际应用还有待于水合物的快速生成方法、生产工艺和设备、储存和运输方式这三个技术瓶颈的突破。

#### 4 水合物储运技术的应用前景

与管道、CNG、LNG输送这几种现有的天然气储运方法相比,水合物储运技术的特点是:①提供了气态(管道、CNG)、液态(LNG)以外的第四种集输手段;②储运条件温和,安全性高;③气质要求低,对水、重烃、CO<sub>2</sub>等杂质不敏感;④可利用井口气体压力能维持生成水合物的高压低温条件,节能减排。

根据我国天然气产业的发展现状和规划,水合物储运技术可应用于如下几个方面:

(1) 常规气。水合物储运技术可作为开发产量较低、距离较远的陆上边远小断块气田和管道敷设成本较高的海上气田的集输手段,可降低开发成本,提高天然气产量。

(2) 煤层气。我国煤层气资源量为 $6.37 \times 10^{12}$  m<sup>3</sup>,储量可观,但分布分散且极不平衡,大型气田数目少,中等规模及小规模气田占绝大多数。在我国已有和正在建设中的小型煤层气试验开发井网范围内,除少数地区有地域性的集输管网外,大部分气田开采的煤层气只能就地烧掉。这一现状制约了投资者对煤层气这一资源开发利用的热情。水合物储运天然气技术的研究,可以为煤层气资源开发提供一种灵活方便的集输手段。

(3) 页岩气。我国的页岩气开发已经取得突破。相对于常规气资源,页岩气具有初期产量高但递减快、长期产量低且稳产时间长的特点。根据初期产量建设的集输设施在稳产阶段将长期处于“大马拉小车”的状态,造成设备闲置。水合物储运技术可以作为常规集输工艺的辅助手段,按长期低产量设计集输管网,初期集输能力不足部分则由移动式水合物生产储运装置补充。

(4) 天然气水合物。我国天然气水合物资源量巨大,陆上冻土区远景资源量约为 $380 \times 10^8$  t油当

量;海域水合物资源仅珠江口盆地一地即已控制储量 $1\ 000 \times 10^8 \sim 1\ 500 \times 10^8$  m<sup>3</sup>,相当于特大型常规天然气藏。对这些无油气管线的地区,水合物储运技术可以作为开发初期的集输手段,降低开发门槛,减小开发过程对冻土带脆弱生态环境的破坏。

(5) 城市调峰。随着城市燃气行业的发展,对燃气应急储备与调峰气量的需求也越来越多。国家近期颁布的一系列政策文件(《天然气利用政策》2012版、《天然气发展“十二五”规划》2012版、《能源发展“十二五”规划》2013版)鼓励城市调峰储气设施建设,并要求天然气销售企业、天然气基础设施运营企业和城镇燃气经营企业共同保障安全供气。用水合物的形式储存天然气,投资小,灵活性高,可以作为城市调峰的补充手段。

(6) 农村和边远地区供气。水合物储运技术储气压力远低于CNG,储气温度接近常温,条件温和。水合物的安全性要优于CNG和LNG,更适宜作为居民应急储备用气。另外,较大型的水合物储罐还可以直接为边远小区供气,目前日本已经进行了这方面的工业试验。

#### 5 结语

水合物储运技术在天然气边远小断块气田和非常规资源开发方面,以及城市燃气调峰领域,市场需求量大,社会、经济效益显著,有着广泛的应用前景。应针对水合物储运的技术特点,开展相关的研究工作,突破技术瓶颈,形成一系列水合物储运新技术、新工艺和新设备,推动我国天然气工业的发展。

#### 参考文献

- [1] SLOAN E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. Nature, 2003, 426 (11): 353-359.
- [2] 陈光进,孙长宇,马庆兰. 气体水合物科学与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008:264-265.
- [3] 李安星. 天然气水合物形成速度的影响因素[J]. 油气田地面工程,2008,27(8):84.
- [4] 郑黎明,张洋洋,赵晓林,等. 高压低温下水合物生成因素[J]. 油气田地面工程,2012,31(11):33-34.

#### 作者简介

黄辉:教授级高工,博士,2009年毕业于中国石油大学(北京)油田开发专业,从事油气田地面工程的规划与研究,010-82311966, huanghui.syky@sinopec.com,北京市海淀区北四环中路267号,100083。

收稿日期 2015-05-11

(栏目编辑 纪锦杰)