

海域天然气水合物钻井液用多功能处理剂 制备与性能评价

王金堂¹, 徐嘉崎¹, 廖波^{1*}, 赵珂¹, 刘磊¹,
白宇靖¹, 李文标¹, 姜海洋¹, 吕开河¹, 孙金声^{1,2}

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 北京 102206)

摘要:针对海域天然气水合物钻井过程中由于储层水合物分解引起的井壁失稳难题,以2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、二甲基二烯丙基氯化铵和二氧基甲基乙烯基硅烷改性纤维素为原料,制备了一种具有天然气水合物分解抑制性和降滤失性的双效处理剂。通过红外光谱表征了产物的分子结构,热重分析显示产物开始分解的温度约290°C,具有良好的热稳定性。水合物分解评价实验表明,1%双效处理剂作用下水合物的完全分解时间延长约1倍,水合物分解量降低了19.8%,具有良好的水合物分解抑制性能。在淡水基浆和5 wt% NaCl盐水基浆中的滤失量分别为6.8和8 mL,对于水合物储层具有良好的降滤失性。低温时淡水基浆滤失量为6.5 ml,表明双效处理剂具有良好低温流变性。本文为天然气水合物高性能钻井液的构建提供了重要支撑。

关键词:天然气水合物;钻井液;双效处理剂;水合物分解抑制性;降滤失性

中图分类号:P634;TE254 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-9686(2023)06-0011-07

Preparation and properties evaluation of multifunctional drilling fluid additive for marine natural gas hydrate

WANG Jintang¹, XU Jiaqi¹, LIAO Bo^{1*}, ZHAO Ke¹, LIU Lei¹,
BAI Yujing¹, LI Wenbiao¹, JIANG Haiyang¹, LÜ Kaihe¹, SUN Jinsheng^{1,2}

(1. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong 266580, China;

2. CNPC Engineering Technology R & D Company Limited, Beijing 102206, China)

Abstract: To address the issue of wellbore instability resulted from hydrate decomposition during offshore drilling for natural gas hydrate, this paper developed a dual-purpose additive which possess both hydrate decomposition inhibition and filtration reduction properties. It was synthesized using 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, dimethyldiallyl ammonium chloride and dimethoxy methylvinylsilane-modified cellulose as the starting materials (named as "CAD"). The molecular structure was characterized through infrared spectroscopy. Thermal analysis revealed that the product decomposition initiated at around 290°C, demonstrating commendable thermal stability. The hydrate decomposition evaluation experiments indicated that the presence of 1% of the dual-function additive extended

收稿日期:2023-09-28; 修回日期:2023-11-09 DOI:10.12143/j.ztgc.2023.06.002

基金项目:国家自然科学基金项目“井筒工作液与天然气水合物储层作用机理和调控方法”(编号:51991361)、“海域水合物储层钻井液酶响应型暂堵机制及调控方法”(编号:52274025);国家重点研发项目“深海泥浆举升泵关键技术及研制”(编号:2021YFC2800803);中国石油天然气集团公司重大科技项目“天然气水合物试采井筒安全构建理论与控制技术”(编号:ZD2019-184-003);山东省重点研发计划“绿色高效井筒工作液关键材料研发及产业化”(编号:2020ZLYS07)

第一作者:王金堂,男,汉族,1988年生,副教授,油气井工程专业,博士,长期从事天然气水合物钻井液新技术与分子模拟研究等工作,山东省青岛市黄岛区长江西路66号, wangjintang@upc.edu.cn。

通信作者:廖波,男,汉族,1993年生,博士研究生,油气井工程专业,主要从事天然气水合物钻采理论与技术研究工作,山东省青岛市黄岛区长江西路66号, liaob@outlook.com。

引用格式:王金堂,徐嘉崎,廖波,等. 海域天然气水合物钻井液用多功能处理剂制备与性能评价[J]. 钻探工程, 2023, 50(6): 11-17.

WANG Jintang, XU Jiaqi, LIAO Bo, et al. Preparation and properties evaluation of multifunctional drilling fluid additive for marine natural gas hydrate[J]. Drilling Engineering, 2023, 50(6): 11-17.

the total decomposition time of hydrates by approximately 1-fold and reduced the hydrate decomposition rate by 19.8%, which highlights the outstanding performance of hydrate decomposition inhibition. Filtration in freshwater-based slurry and 5 wt% NaCl saline-based slurry measured to be 6.8 and 8 mL respectively, signifying effective filtration reduction capabilities for hydrate reservoirs. The filtration for the freshwater-based slurry amounted to 6.5 mL at low temperatures, indicating the dual-function additive has favorable performance of low-temperature rheology. All these research offers substantial support for the advancement of high-performance drilling fluids designed for natural gas hydrates.

Key words: gas hydrate; drilling fluid; double-effect additive; inhibition of hydrate decomposition; filtration reduction

0 引言

天然气水合物蕴藏量巨大,是未来重要的潜在战略替代能源,其中超过90%赋存于海底^[1-4]。然而水合物地层埋藏浅、弱胶结、漏失风险高^[5-7],且在钻井液侵入过程中,天然气水合物易分解^[8-10],改变地层力学特性^[11-12],诱发水合物地层井壁失稳,严重制约了海域天然气水合物地层的安全高效钻井^[13-17]。为了降低钻井液对于储层的损害,优化天然气水合物钻井液的降滤失性和水合物分解抑制性指标非常重要。因此,研发一种既兼具有良好降滤失性能又抑制水合物分解的双效处理剂有利于钻井液性能维护及成本降低。本文采取2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)与改性纤维素,通过自由基聚合合成了一种兼备水合物分解抑制性和降滤失性的双效处理剂(命名为“CAD”),利用热重分析(TG)和红外光谱(FIR)对其进行表征,通过流变性、滤失性、水合物分解抑制性能等实验对其综合性能进行了评价,采用Zeta电位、扫描电镜等实验揭示了其降滤失机理。

1 实验方法

1.1 实验仪器及试剂

实验仪器:电动六速旋转粘度计为青岛同春石油仪器有限公司的ZNN-D68型,热重分析仪为美国TA仪器的TGA550型,扫描电镜为FEI的Nova NanoSEM450型,恒温恒湿箱为上海一恒科技有限公司的BC1300型,红外光谱仪为日本岛津的IRTRacer-100型,纳米粒度电位仪为英国马尔文公司的Zetasizer Nano Z型。

实验药品:二甲氧基甲基乙烯基硅烷,分析纯,Aladdin;纤维素,分析纯,Aladdin;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),分析纯,安耐吉化学;二甲基

二烯丙基氯化铵(DMDAAC),化学纯,Aladdin;过硫酸铵,分析纯,沪试;亚硫酸氢钠,分析纯,沪试;黄原胶,USP,Aladdin。

1.2 双效处理剂合成方法

称取少量纤维素样品在水溶液中均匀分散,将二甲氧基甲基乙烯基硅烷与蒸馏水混合充分水解,制备1 wt%的偶联剂溶液;取成比例偶联剂溶液添加到纤维素混合液,加入乙酸调节pH值;取干净的三口烧瓶固定于油浴锅中,然后加入混合液,确定最佳转速,搅拌使其均匀分散;设置反应温度,开始加热,反应1 h之后得到改性纤维素混合液;将混合物多次洗涤,并以9000 r/min离心10 min,干燥、研磨得目标产物。随后加入一定量蒸馏水至烧杯中;向烧杯依次加入改性纤维素、AMPS和DMDAAC,搅拌均匀后用NaOH调节pH值;取干净的四口烧瓶固定于水浴锅中,然后加入混合液,充氮气保护,预热至一定温度后间隔相同时间依次加入0.3 wt%引发剂(过硫酸铵和亚硫酸氢钠);设置反应温度为50℃,开始加热,反应5 h后,取出粗产物;用乙醇多次洗涤、提纯,烘干产品至恒重,粉碎产物得到粉末状聚合物即为目标产品(见图1)。

1.3 处理剂分子结构表征及基础性能测试方法

采用IRTRacer-100型红外光谱仪对合成样品进行红外光谱实验;使用美国TGA550型热重分析仪测定样品的热稳定性。制备基浆泥饼和1 wt% CAD泥浆泥饼,经过镀金处理后使用Nova NanoSEM450型扫描电镜观察泥饼表面微观形貌;配置基浆和浓度依次为0.5 wt%、1 wt%、1.5 wt% CAD的泥浆,使用纳米粒度电位仪测试处理剂不同加量对基浆稳定性的影响。按照GB/T16783-2014测定钻井液的流变及滤失性能。

1.4 抑制水合物分解性能评价方法

利用水合物抑制性评价设备考察处理剂分解抑

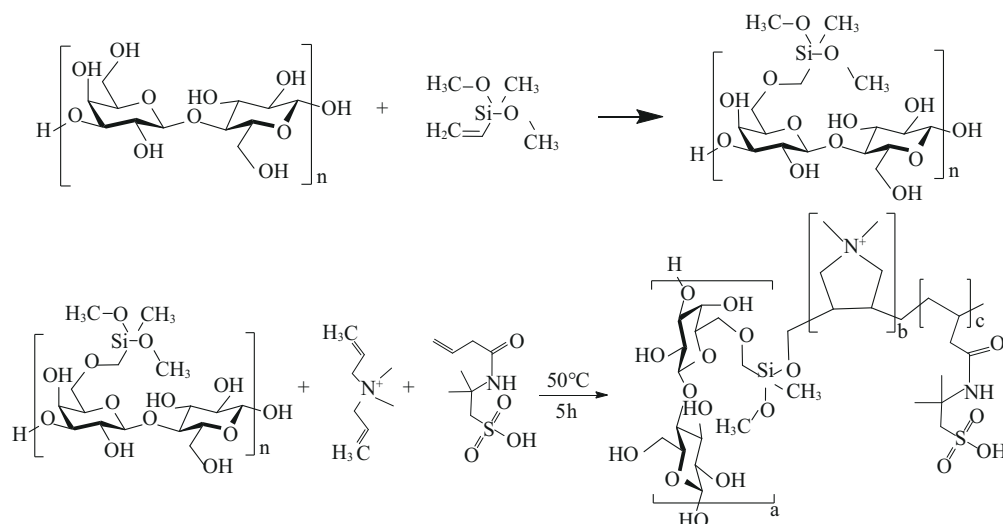


图1 双效处理剂的制备

Fig.1 Synthesis of CAD block copolymers

制性能。具体步骤如下:用去离子水清洗高压反应釜,然后向反应釜内加入600 mL待测溶液,保证反应釜气密性良好后,使用真空泵抽空釜内残余气体;调节搅拌桨的转速为500 r/min,设置水浴循环温度0.5℃,通入甲烷气体,在9 MPa、2℃条件下生成水合物。待水合物生成并且温度和压力30 min不再变化,开始升温进行水合物分解实验。记录水合物实验中温度和压力的变化,并且当温度和压力稳定,水合物分解完成。气体摩尔量的计算参考Liao等人^[18]的计算方法。

2 实验结果与讨论

2.1 红外光谱

双效处理剂CAD的红外光谱如图2所示。在3332 cm^{-1} 为改性纤维素中的-OH伸缩振动吸收峰;1114 cm^{-1} 为纤维素环醚C-O-C结构键的伸缩振动峰;1666 cm^{-1} 为酰胺基团中C=O键的吸收峰;1462 cm^{-1} 为DMDAAC五元杂环中C-N键的收缩振动吸收峰;1184 cm^{-1} 和1043 cm^{-1} 为AMPS中S=O键的振动吸收峰;808 cm^{-1} 为AMPS的-S-O键的特征吸收峰;1750~1640 cm^{-1} 没有单体中烯丙基C=C的伸缩振动吸收峰,表明合成产物与目标产物一致。

2.2 热稳定性

双效处理剂CAD的热失重分析图如图3所示。样品曲线可以分为3个阶段:第一阶段为40~290℃,质量下降曲线较为平缓,这是由于样品上吸

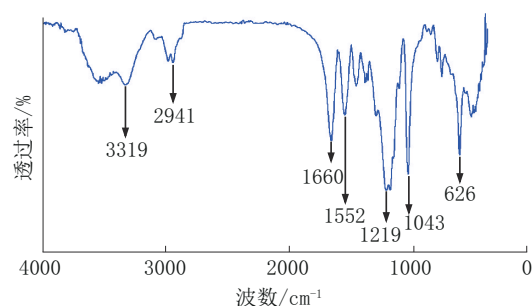


图2 双效处理剂CAD的红外光谱

Fig.2 Infrared spectroscopy of CAD

附水受热挥发;第二阶段290~475℃,由于分子主链和侧链酰胺基团和羧基基团开始大量断裂分解,处理剂质量曲线迅速下降;第三阶段为475℃,剩余样品分子结构的磺酸基团及部分碳链裂解,曲线又逐渐变缓。综上,样品开始热分解温度为290℃,说明该处理剂热稳定性良好。

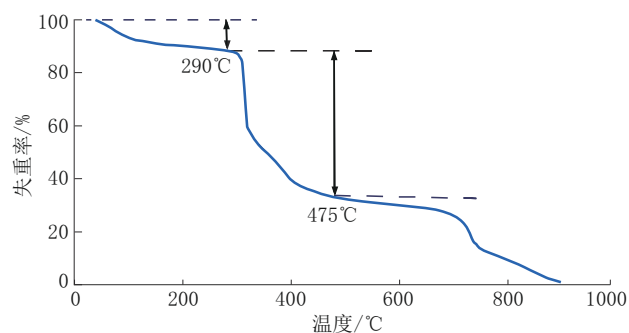


图3 双效处理剂CAD的热稳定性分析

Fig.3 Analysis of thermal stability performance of CAD

2.3 降滤失性能评价

2.3.1 浓度对降滤失性能的影响

双效处理剂CAD的滤失量随浓度变化如图4所示。由图可知,随着产品的加量增加,基浆滤失量逐渐减小,粘度升高趋向于平缓。基浆滤失量为22 mL,当加量1% CAD时钻井液滤失量为6.8 mL,降低率为70%,说明处理剂中吸附基团能有效吸附在粘土颗粒表面,形成保护膜,增强粘土颗粒水化膜斥力,有效降低基浆滤失量。

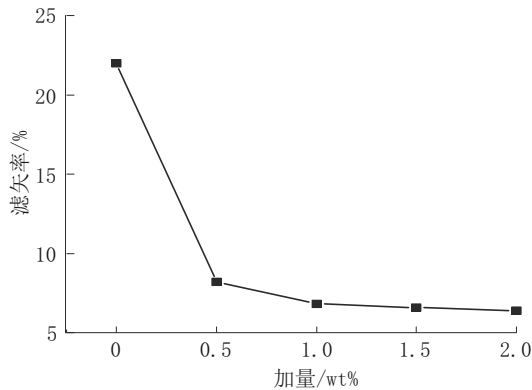


图4 双效处理剂CAD的滤失量随浓度变化

Fig.4 The filtration of CAD varies with concentration

2.3.2 盐类对降滤失性能的影响

样品在基浆和盐水基浆中常规和低温老化的流变和滤失性能结果如表1。低温时钻井液粘度减小,而滤失量增大,这是由于低温老化2 h后,盐类侵入粘土颗粒,使聚合物从粘土颗粒上脱附,破坏钻井液稳定性。随着盐浓度的提高,基浆的粘度逐渐增大,滤失量大幅度提高。在高盐浓度下,基浆稳定性差,滤饼比较厚,且存在多孔隙和裂缝,导致滤失量较高。随着产品的加入,钻井液的粘度有所提高,而滤失量明显降低,并且在高盐浓度下,钻井液滤失量减小,说明CAD具有较强的耐盐能力。这是由于产品中的磺酸根基团电荷密度高,水化性强,并且共聚物吸附在粘土颗粒表面,降低盐对粘土颗粒的影响,使钻井液具有一定的抗盐性^[19]。

2.3.3 降滤失机理分析

(1)Zeta电位:为了研究处理剂不同加量对基浆稳定性的影响,测定不同加量产品下钻井液的Zeta电位,结果如图5所示。随着产品的加量不断增大,泥浆Zeta电位的绝对值随之增加。这是由于处理剂大量亲水吸附基团附着在粘土颗粒表面形成水化

表1 CAD在淡水基浆和NaCl盐水基浆中的性能评价

Table 1 Performance evaluation of CAD in freshwater-based and NaCl saline-based slurry

盐含量/ wt%	CAD加 量/wt%	温度/ °C	AV/ (mPa·s)	PV/ (mPa·s)	YP/ (mPa·s)	FL/ ml
0	0	25	6.25	4.00	2.25	22.00
		4	9.50	6.50	3.00	15.00
	1	25	22.00	17.00	5.00	6.80
		4	38.75	14.50	10.50	6.40
5	0	25	6.50	2.00	4.50	53.22
		4	9.75	4.50	5.25	36.93
	1	25	10.00	7.50	2.50	6.62
		4	15.00	12.50	2.50	7.40
10	0	25	8.75	3.00	5.75	70.78
		4	10.00	3.50	6.50	60.04
	1	25	12.25	9.50	2.75	6.26
		4	8.75	8.00	0.75	7.80

注:低温老化条件为0°C,老化时间2 h,取出后10000 r/min高速搅拌60 s。

膜,增大Zeta电位绝对值,抑制粘土颗粒絮凝团聚,增强钻井液分散稳定性。在加量1%前后,关系曲线下降速度骤降。这是由于在加量1%处理剂时粘土颗粒表面吸附量趋向平衡。

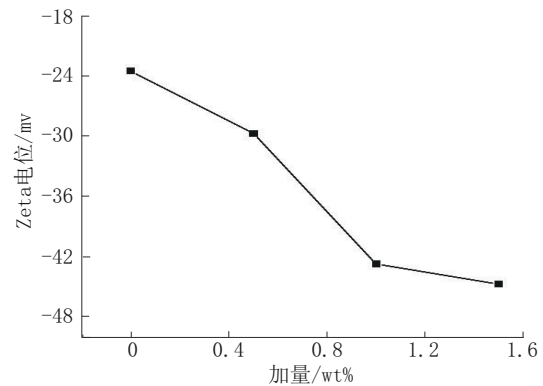


图5 Zeta电位与CAD浓度的关系

Fig.5 Zeta potential vs CAD concentration

(2)扫描电镜:对基浆和加量1 wt%处理剂的泥浆滤饼进行镀金处理,通过扫描电镜观察泥饼微观形貌,如图6所示。图6(a)中基浆泥饼表面出现高低不平,明显存在多处孔隙和裂缝(见图中圈框处),粘土颗粒聚结严重,降滤失效果极差。图6(b)中含1 wt%双效处理剂的泥皮泥饼区域表面起褶皱且严

实,更加光滑平整,形成致密的泥饼,具有良好的降滤失效果。宏观上,通过处理剂亲水基团和吸附基团形成的吸附架桥作用,形成以聚合物分子-粘土颗粒相互连接为骨架的稳定的空间网架结构,改善泥浆流变性和降失水能力。微观上,降滤失剂高分子侧链的大量酰胺基和羟基等吸附基团通过与粘土颗粒表面的氧形成氢键,形成稳定的空间网架结构,起到增粘的作用。产物的亲水基团增强处理剂高分子侧链的亲水性,在粘土颗粒表面形成溶剂化膜,增强泥浆的分散稳定,使钻井液具有良好的降失水效果。

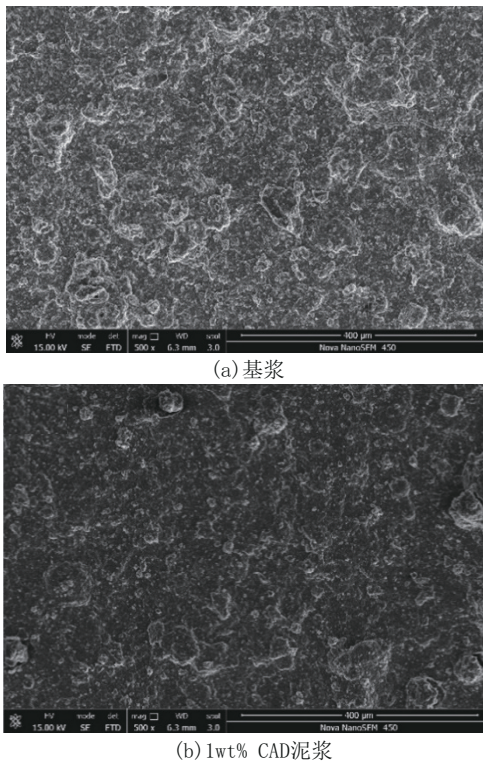


图 6 不同泥浆滤饼扫描电镜图
Fig.6 Scanning electron microscopy of different mud cakes

2.4 低温流变性能评价

4~30℃的流变实验结果如图 7 和 8 所示。基浆中加入 0.2% XC 和 1% CAD 的表观粘度之比(4℃:25℃)分别是 1.44 和 1.40,塑性粘度之比分别是 1.38 和 1.38。随温度的降低,基浆流变受温度的影响很小。加入产品后,低温时钻井液动能减少,流动阻力增大,粘土颗粒上吸附的聚合物高分子链段之间内摩擦力提高,分子链缠结概率得到很大程度提高,导致钻井液粘度明显提高。但处理剂钻井液总体上粘

度增长速度比较平缓,说明该处理剂具有良好的低温流变性。这是由于处理剂含有的有机铵根阳离子和强水化基团,聚合物与粘土颗粒形成强吸附,增强了钻井液的聚结稳定性。

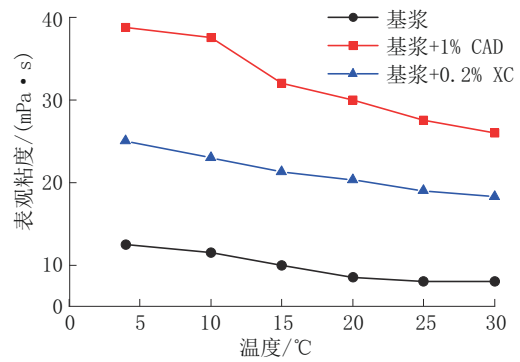


图 7 表观粘度随温度变化

Fig.7 Apparent viscosity varies with temperature

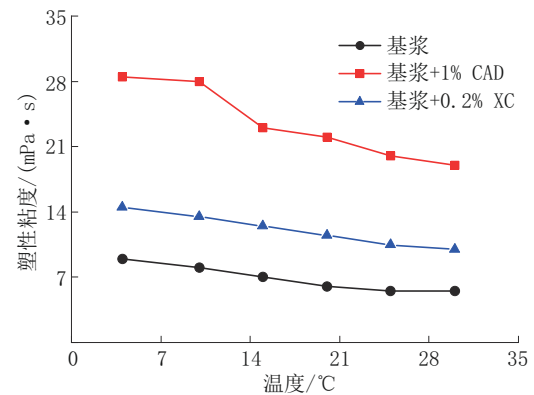


图 8 塑性粘度随温度变化

Fig.8 Plastic viscosity varies with temperature

2.5 水合物分解抑制性能评价

依据水合物分解抑制实验中空白组和实验组分解过程系统压力、系统温度与时间数据如图 9 所示。根据 Peng-Robinson 方程进行气体摩尔量计算,相同温度加热下水合物分解实验组和空白组中水合物分解甲烷释放速率的变化过程如图 10 所示。在水合物分解初期,水合物在环境与自身温差所产生的驱动力开始大量分解,使前中期甲烷累积分解气量曲线呈现指数增长;到了分解后期,温差减小导致分解减缓,累积气量分解曲线则缓慢增长^[20]。加入处理剂的纯水溶液生成水合物分解时长相比空白组延长一倍,分解量降低了 19.8%,这说明处理剂具有一定水合物分解抑制性。由于处理剂具有酰胺基和羟基等吸附基团^[21],可以与水合物晶体表面上的水分

子构成氢键形成表面吸附^[22-23],并且高分子链附着在水合物晶体表面或者部分侧链伸入晶笼内部,增强气体和水分子逸出阻力^[24];同时处理剂是高分子聚合物,具有较大的空间体积,且处理剂高分子间侧链与主链相互交缠,从而扩大其在水合物颗粒表面的覆盖面积^[25-26],减弱了水合物与外界传热传质作用^[27],使水合物颗粒的分解速率得到有效减缓。

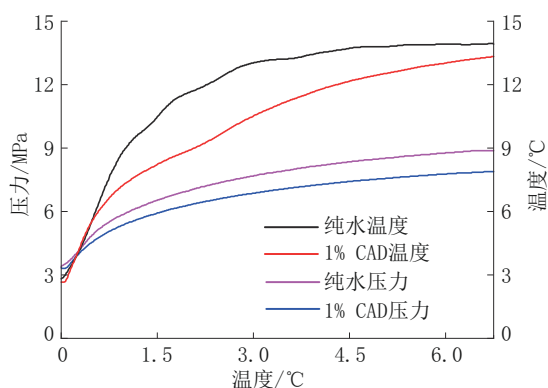


图9 水合物分解过程的温度压力曲线

Fig.9 Temperature and pressure curve of hydrate decomposition process

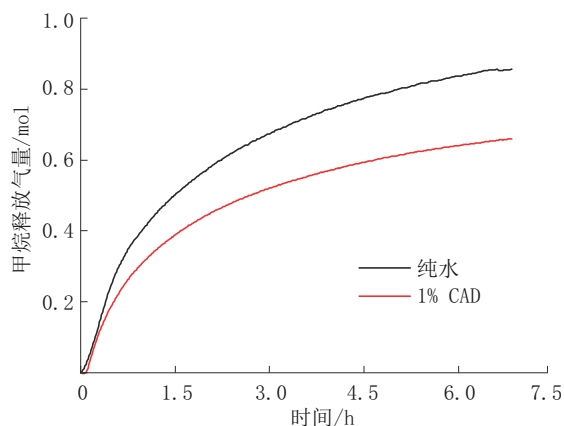


图10 天然气水合物分解甲烷气体释放速率

Fig.10 Release rate by methane gas decomposition of natural gas hydrate

3 结论

以二甲氧基二甲基乙烯基硅烷为偶联剂,采用接枝共聚反应合成改性纤维素。以改性纤维素、AMPS和DMDAAC为单体,亚硫酸氢钠和过硫酸铵为引发剂,采用自由基聚合反应合成一种兼备分解抑制性的降滤失剂CAD。

(1)双效处理剂的合成温度为50℃,反应时间

为5h,引发剂加量为0.3wt%。红外光谱和热重分析结果显示合成产物与目标产物一致,且分解温度290℃,具有良好的热稳定性。

(2)当基浆中加入1%CAD时,钻井液滤失量降低了70%。并且在高盐浓度下,钻井液滤失量显著降低,具有良好的降滤失性以及抗盐能力。

(3)双效处理剂具有良好的低温流变性能,表观粘度之比为1.40,塑性粘度之比为1.38。

(4)水合物分解抑制对比实验显示双效处理剂作用下,6h水合物分解量降低了19.8%。

(5)Zeta电位和扫描电镜显示1%的双效处理剂作用下可形成以聚合物分子-粘土颗粒相互连接为骨架的稳定空间网架结构。

参考文献 (References):

- [1] 孙金声,程远方,秦绪文,等.南海天然气水合物钻采机理与调控研究进展[J].中国科学基金,2021;35(6):940-51.
SUN Jinsheng, CHENG Yuanfang, QIN Xuwen, et al. Research progress on natural gas hydrate drilling & production in the South China Sea [J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2021;35(6):940-51.
- [2] Yin FL, Gao YH, Chen Y, et al. Numerical investigation on the long-term production behavior of horizontal well at the gas hydrate production site in South China Sea [J]. Applied Energy, 2022,311:118603.
- [3] Yang SX, Zhang HQ, Wu NY, et al. High concentrations of hydrate in disseminated forms found in very fine-grained sediments of Shenhu area, north slope of South China Sea [C]//6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, British Columbia, 2008.
- [4] 刘协鲁,阮海龙,赵义,等.海域天然气水合物保温保压取芯钻具研究与应用进展[J].钻探工程,2021,48(7):33-39.
LIU Xielu, RUAN Hailong, ZHAO Yi, et al. Progress in research and application of the pressure-temperature core sampler for marine natural gas hydrate [J]. Drilling Engineering, 2021,48(7):33-39.
- [5] 孙金声,廖波,王金堂,等.分子模拟技术在天然气水合物相变机理方面的研究进展及应用[J].中南大学学报(自然科学版)2022,53(3):757-771.
SUN Jinsheng, LIAO Bo, WANG Jintang, et al. Research progress and application of molecular simulation technology in phase transition mechanism of natural gas hydrate [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(3):757-771.
- [6] Li YL, Wu NY, Ning FL, et al. Hydrate-induced clogging of sand-control screen and its implication on hydrate production operation [J]. Energy, 2020,206:118030.
- [7] 王志刚,李小洋,张永彬,等.海域非成岩天然气水合物储层改

- 造方法分析[J]. 钻探工程, 2021, 48(6): 32-38.
- WANG Zhigang, LI Xiaoyang, ZHANG Yongbin, et al. Analysis of the stimulation methods for marine non-diagenetic natural gas hydrate reservoirs [J]. *Drilling Engineering*, 2021, 48(6): 32-38.
- [8] Liao B, Wang J, Han X, et al. Microscopic molecular insights into clathrate methane hydrates dissociation in a flowing system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133098.
- [9] Li QC, Cheng YF, Ansari U, et al. Experimental investigation on hydrate dissociation in near-wellbore region caused by invasion of drilling fluid: Ultrasonic measurement and analysis [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(24): 36920-36937.
- [10] 侯岳, 刘春生, 刘聃, 等. 海域天然气水合物浅软地层水平井钻井液技术[J]. 钻探工程, 2022, 49(2): 16-21.
- HOU Yue, LIU Chunsheng, LIU Dan, et al. Drilling fluid technology for natural gas hydrate horizontal wells in marine shallow soft formation [J]. *Drilling Engineering*, 2022, 49(2): 16-21.
- [11] Ma X, Jiang D, Sun Y, et al. Experimental study on hydraulic fracturing behavior of frozen clayey silt and hydrate-bearing clayey silt [J]. *Fuel*, 2022, 322: 124366.
- [12] Li B, Ma X, Zhang G, et al. Enhancement of gas production from natural gas hydrate reservoir by reservoir stimulation with the stratification split grouting foam mortar method [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 81: 103473.
- [13] Suryanarayana PV, Bogdanovic M, Thavaras PK, et al. Assessing the impact of shallow gas hydrate dissociation on structural integrity in deepwater wells [C]//International Petroleum Technology Conference. Virtual, 2021.
- [14] Wu NY, Li YL, Wan YZ, et al. Prospect of marine natural gas hydrate stimulation theory and technology system [J]. *Natural Gas Industry B*, 2021, 8(2): 173-187.
- [15] Maiti M, Ranjan R, Chaturvedi E, et al. Formulation and characterization of water-based drilling fluids for gas hydrate reservoirs with efficient inhibition properties [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2021, 42(3): 338-351.
- [16] 史浩贤, 谢文卫, 于彦江, 等. 复合解堵技术在天然气水合物开发中的应用可行性分析 [J]. 钻探工程, 2022, 49(1): 5-15.
- SHI Haoxian, XIE Wenwei, YU Yanjiang, et al. Application feasibility of composite plugging removal technology in the development of natural gas hydrate [J]. *Drilling Engineering*, 2022, 49(1): 5-15.
- [17] 付帆, 熊正强, 陶士先, 等. 天然气水合物钻井液研究进展 [J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2018, 45(10): 71-76.
- FU Fan, XIONG Zhengqiang, TAO Shixian, et al. Research Progress in Drilling Fluid for Natural Gas Hydrate [J]. *Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling)*, 2018, 45(10): 71-76.
- [18] Liao B, Wang J, Sun J, et al. Microscopic insights into synergism effect of different hydrate inhibitors on methane hydrate formation: Experiments and Molecular Dynamics Simulations [J]. *Fuel*, 2023, 340: 127488.
- [19] Cao J, Meng L, Yang Y, et al. Novel acrylamide/2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid/4-vinylpyridine terpolymer as an anti-calcium contamination fluid-loss additive for water-based drilling fluids [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(11): 11963-11970.
- [20] Cheng C, Wang F, Zhang J, et al. Cyclic formation stability of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane hydrate in different SDS solution systems and dissociation characteristics using thermal stimulation combined with depressurization [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(7): 11397-11407.
- [21] Wang J, Sun J, Wang R, et al. Mechanisms of synergistic inhibition of hydrophilic amino acids with kinetic inhibitors on hydrate formation [J]. *Fuel*, 2022, 321: 124012.
- [22] Sharifi H, Ripmeester J, Walker VK, et al. Kinetic inhibition of natural gas hydrates in saline solutions and heptane [J]. *Fuel*, 2014, 117: 109-117.
- [23] Mi FY, He ZJ, Jiang GS, et al. Molecular insights into the effects of lignin on methane hydrate formation in clay nanopores [J]. *Energy*, 2023, 276: 127496.
- [24] Zhao X, Qiu Z, Huang W. Characterization of kinetics of hydrate formation in the presence of kinetic hydrate inhibitors during deepwater drilling [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 22: 270-278.
- [25] Mi F, He Z, Jiang G, et al. Effects of marine environments on methane hydrate formation in clay nanopores: A molecular dynamics study [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 852: 158454.
- [26] He ZJ, Mi FY, Ning FL, et al. Methane hydrate formation in the salty water confined in clay nanopores: A molecular simulation study [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(18): 6128-6140.
- [27] Liao B, Wang J, Li MC, et al. Microscopic molecular and experimental insights into multi-stage inhibition mechanisms of alkylated hydrate inhibitor [J]. *Energy*, 2023, 279: 128045.

(编辑 王文)