

天然气水合物开采方法研究现状及展望

刘 姝¹, 李文杰¹, 李莉佳¹, 罗永江^{2,3}, 陶 瑞⁴, 李晓璇⁵, 杨亚会⁶

(1. 重庆科技大学, 重庆 401331;

2. 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400044; 3. 重庆大学资源与安全学院, 重庆 400044;

4. 宁夏回族自治区矿产地质调查院(自治区矿产地质研究所), 宁夏 银川 750021;

5. 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 北京 102206; 6. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400037)

摘要:天然气水合物是一种储量巨大的固态清洁能源,因此被认为是传统化石燃料的接替能源而备受关注。由于其赋存于低温、高压的海洋及冻土环境中,采用经济、高效的方法将天然气从天然气水合物储层中开采出来是实现天然气水合物商业开采的关键。根据实验室研究、数值模拟和现场试验等方面的研究现状,本文分析了降压法、注热法、注化学抑制剂法、CO₂置换法、联合法等方法的开采效果,并对各种方法的优点和局限性进行了论述。已有的开采方法主要受到储层渗透率低、导热性能差等限制,未能实现长期连续产气。针对以上问题,提出储层原位电阻加热法提高热利用率;并认为水力压裂增透技术是提高储层渗透率以辅助降压法等开采方法实现高效产气的一种有效措施;关于水合物开采可能导致储层失稳等问题,认为利用CO₂置换法可以加固储层,并且通过超临界CO₂喷射技术能够提高CO₂置换率。

关键词:天然气水合物;开采方法;降压法;储层原位加热法;联合法;储层增透

中图分类号:TE37;P634 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-9686(2024)05-0012-12

Current status and prospects on natural gas hydrate exploitation methods

LIU Shu¹, LI Wenjie¹, LI Lijia¹, LUO Yongjiang^{2,3}, TAO Rui⁴, LI Xiaoxuan⁵, YANG Yahui⁶

(1. Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China;

2. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing 400044, China;

3. School of Resources and Safety, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

4. Mineral Geological Survey Institute of Ningxia Hui Autonomous Region (Autonomous Region Institute of Mineral Geology), Yinchuan Ningxia 750021, China;

5. CNPC Engineering Technology R&D Company Limited, Beijing 102206, China;

6. CCTEG Chongqing Research Institute Company Limited, Chongqing 400037, China)

Abstract: Natural gas hydrate is a type of solid clean energy with huge reserve, which is therefore considered as a substitute for traditional fossil fuels and have attracted much attention around the world. Due to its occurrence in low-temperature and high-pressure marine and permafrost environments, the key to achieving commercial exploitation is to find out economical and efficient exploitation methods. Based on the current research status of laboratory research, numerical simulation, and on-site experiments, the exploitation effects of methods such as depressurization, heat injection, chemical inhibitor injection, CO₂ displacement and combination method were analyzed, and the advantages and limitations of each method were discussed. The existing exploitation methods are mainly limited by low reservoir permeability and poor thermal conductivity, and have not been able to achieve long-term continuous gas production. To

收稿日期:2023-10-23; 修回日期:2024-07-26 DOI:10.12143/j.ztgc.2024.05.002

基金项目:重庆市自然科学基金面上项目“地电焖井法强化天然气水合物开采机制研究”(编号:CSTB2022NSCQ-MSX0457);重庆市教育委员会科学技术研究项目“天然气水合物储层特性与开采参数耦合作用对CO₂置换速率影响机制”(编号:KJQN202301548)

第一作者:刘姝,女,汉族,讲师,1991年生,矿业工程专业,博士,长期从事天然气水合物安全开采技术研究,重庆市沙坪坝区大学城东路20号,liushu1026@163.com。

引用格式:刘姝,李文杰,李莉佳,等.天然气水合物开采方法研究现状及展望[J].钻探工程,2024,51(5):12-23.

LIU Shu, LI Wenjie, LI Lijia, et al. Current status and prospects on natural gas hydrate exploitation methods[J]. Drilling Engineering, 2024, 51(5): 12-23.

address the above issues, the in-situ resistance heating method for reservoirs is proposed to improve thermal utilization efficiency, and it is believed that hydraulic fracturing and permeability enhancement technology is an effective measure to increase reservoir permeability and assist in efficient gas production through production methods such as depressurization; Regarding the potential instability of reservoirs caused by hydrate exploitation, it is believed that the use of CO₂ replacement method can strengthen the reservoir, and the use of supercritical CO₂ injection technology can improve the CO₂ replacement rate.

Key words: natural gas hydrate; exploitation method; depressurization method; in-situ heating method; combination method; reservoir permeability enhancement

0 引言

能源对社会发展和经济增长至关重要^[1]。近年来,天然气和非常规油藏因其储量巨大而备受关注^[2]。天然气水合物(Natural Gas Hydrate,简称 NGH)作为最重要的能源资源之一,由于其还具备高能量密度、清洁性的特点,已被广泛研究^[3]。据估计,全球范围内 NGH 储量中天然气资源总量约为 2.1×10^4 万亿 m³,约为传统化石燃料总量的 2 倍以上^[4]。在我国,NGH 总储量高达 84 万亿 m³,其中近海 NGH 主要集中在南海和东海,其储量相当于 700 亿 t 石油的储量。因此,NGH 商业化开采对于保证我国能源战略安全,以及顺利实现碳达峰、碳中和的环保目标具有重要意义。

NGH 主要是由水和甲烷等气体在高压、低温条件下形成的一种外表类似冰状固体^[5]。由于组成气体主要成分为甲烷(含量在 90% 以上),所以也被称作甲烷水合物^[5]。关于 NGH 结构,水分子通过氢键连接形成笼状结构,甲烷分子进入笼中起加固笼型结构的作用^[6]。目前已发现的 NGH 包括 I 型结构(sI), II 型结构(sII)和 H 型结构(sH)^[7]。关于 NGH 在地层中的赋存环境,根据各国的研究和勘探工作的进行,发现 NGH 在储层中的赋存环境主要有四种类型,如图 1 所示^[8],Class I 型:NGH 储层下方存在游离气层和水层,阿拉斯加北坡 NGH 储层属于典型的 Class I 型;Class II 型:NGH 储层下方只存在游离水层,我国南海海槽东部部分 NGH 储层属于该类型;Class III 型:NGH 储层下方为低渗层,马里克部分 NGH 储层属于此类型;Class IV 型:NGH 储层不存在明显的边界范围,NGH 在储层中分布较为分散,较难进行开采。

根据 NGH 赋存条件,目前已有开采方法主要通过改变 NGH 温压环境状态、打破相平衡条件使 NGH 分解从而实现天然气的开采,如图 2 所示^[9]。已有开采方法主要包括降压法、注热法、注抑制剂

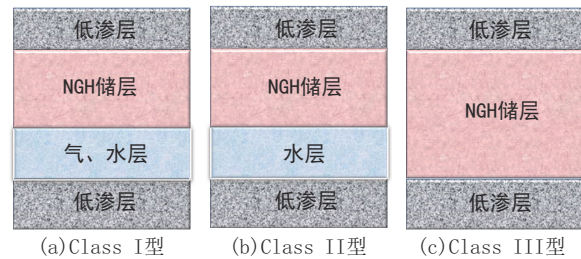


图 1 NGH 储层赋存环境^[8]

Fig.1 Occurrence environment of NGH reservoir

法、气体置换法等,如图 3 所示^[10]。

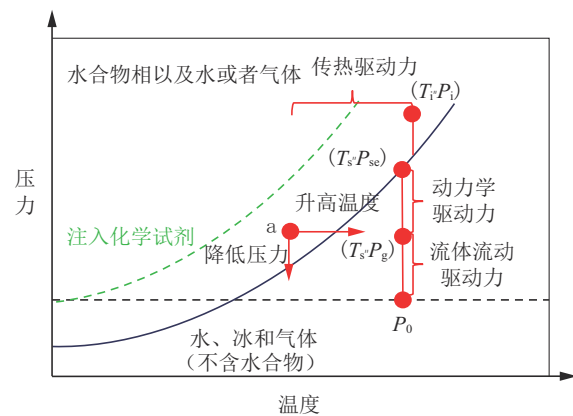


图 2 水合物赋存状态相平衡曲线^[9]

Fig.2 Hydrate phase equilibrium curve

降压法只需通过抽气、排水降低储层压力使 NGH 分解产出气体;注热法是向 NGH 储层注入热量,NGH 吸热分解实现气体产出;注抑制剂法通过井筒向 NGH 储层注入化学抑制剂,改变 NGH 本身性质,在原有的赋存环境中实现分解产气;气体置换法以 CO₂ 置换为主,利用 CO₂ 置换出 NGH 中 CH₄ 分子,从而实现开采。至今,共有 82 个国家进行了关于 NGH 研究,除实验室、数值模拟研究外,一些国家开展了现场试开采研究,如表 1 所示^[11]。中国于 2006 年将 NGH 开采技术列为前沿开发技术之

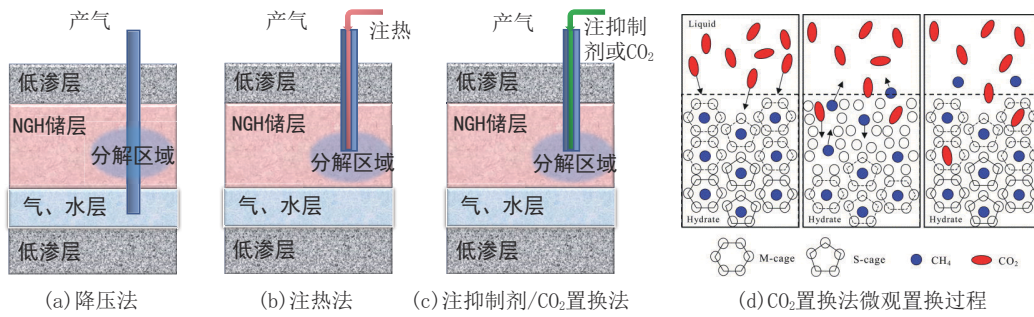
图3 开采方法示意^[10]

Fig.3 Schematic diagram of exploitation methods

一,并于2017年将NGH确定为我国第173号矿种,同年在南海神狐海域成功地进行了第一次试开采,实现连续产气60 d,天然气总采出量达30万 m^3 ^[12];于2020年开展了第二次试开采,连续产气30 d后累

积产气量高达860万 m^3 ^[13]。在世界范围内,我国是在海洋区域进行试开采时,首次实现较长时间连续产气的国家。

表1 各国天然气水合物试开采情况^[11]

Table 1 Trial exploitation information of NGH around the world

位置区域	储层特性			试采年份	方法	时间	产气量/ m^3	
	岩性	渗透率/ mD	饱和度/%					孔隙度/%
俄罗斯, Mes-soyakha	冻土区沙砾层	125	40	16~38	1972—1989	降压,注化学剂	断续生产17年 36%来于水合物分解气	
加拿大 Mackenzie River Delta, Mallik site	冻土区沙砾层	未知	47	29.3	2002	注热盐水,降压	125 h	516
					2007	降压,注热	12.5 h	830
					2008	降压	139 h	13000
Alaska北坡, Ignik Sikumi	冻土区沙砾层	1700	60~75	40	2012	CO ₂ 置换法 CO ₂ /N ₂ (23/77%)	6 d	24085
日本 Nankai Trough, Margin of the Daini	海洋中粗砂储层	1000	60	—	2013		6 d	119500
					2017(1次)	降压	12 d	35000
					2017(2次)		24 d	240000
中国南海北部,神狐海域	非成岩泥质粉砂	0.2~20	30~50	—	2017	降压(地层流体抽取法)、固态流化法	60 d	309000
中国南海北部,神狐海域	非成岩泥质粉砂	0.2~20	30~50	—	2019—2020	降压(定向井)	30 d	861400

尽管NGH的开发已经取得了相当大的进展,但关于NGH开采方法的研究主要处于实验室实验阶段,并且大多数NGH现场开采实验都只实现了短期产气,因此这些开采方法还远未达到商业化开采要求^[2]。本文根据实验室研究、数值模拟和现场试验等方面的研究现状,对目前NGH开采方法进行了综述。在现有研究的基础上,介绍了每种方法的特点和局限性,并针对实现商业化开采提出了相

应的意见。此外,文中还对NGH开采前景提出了一些新的设想。同时,针对目前NGH开采中存在的储层渗透率低、开采效率低等问题,提出了一些可能的新思路,有助于实现安全生产和商业化生产。

1 降压法

1.1 降压法开采特征

目前,在天然气水合物的开采方法研究中,降

压方法通过降低含NGH多孔介质储层的孔隙压力,使其低于NGH相平衡压力,从而迫使NGH分解产气以维持储层内部压力^[14-15]。降压法开采NGH只需通过调控井筒内排水、气速率实现对井底压降的控制,无需额外向储层注入能量和其他物质,具有显著的经济效益和环保优势,被认为是目前开采NGH最为可行的方法^[16]。

降压法产气过程可分快速产气、缓慢产气和停止产气三个阶段。一般认为降压速率和压差是前两个阶段的主要控制因素,降压速率快且降压差越大,NGH分解产气越快^[17]。但降压速率和压差需要控制在一定范围内,当压差过大、降压速率过快时,NGH快速吸热分解,并且储层内气体快速膨胀带走大量热量,使NGH储层温度急剧降低^[18],极易导致孔隙中气体将与水生成二次水合物以及孔隙水结冰^[19],将对NGH开采造成一定阻碍。对于第三阶段,经历前两个阶段大量NGH吸热快速分解后,分解区周围储层温度降低,并且储层内绝大部分NGH已经分解,压差驱动力和传质驱动力已不足以维持产气速率,该降压区域内NGH分解产气在该阶段逐渐停止^[20]。

实验室尺度实验及数值模拟研究表明,降压法能够实现连续产气直至反应釜中的NGH基本完全分解^[21]。但通过研究降压开采时反应釜中NGH储层传热特性后发现,第二阶段中、后期以及第三阶段反应釜中NGH主要吸收周围恒温环境传递至反应釜中的热量进行分解、产气;即使在中试实验中,第二阶段中后期以及第三阶段反应釜内NGH分解产气也主要依赖周围环境传递的热量^[22]。

为了验证降压法在现场尺度的开采效果,许多学者进行了现场尺度数值模拟开采研究^[23]。结果表明,采用降压法开采时,初期储层温度较高,在降压过程中能够给NGH的分解提供足够的能量,降压开采的第一阶段均能获得较好的产气速率,能够满足商业开采要求^[24]。但随着NGH分解吸收储层显热,与实验室尺度开采不同,周围环境向储层传热较慢,导致降压法的产气速率随开采时间推进而显著衰减^[25]。在降压开采过程中,仅仅依靠储层固有显热较难持续获得具有商业价值的产气速率^[26-27]。除此之外,储层中NGH分解前缘移动距离有限^[28]。并且通过分析降压法中NGH储层压力分布规律,发现压差只能以降压井为中心传递一定范

围,储层中降压范围也受到限制^[29]。因此,降压法开采NGH受到NGH储层原始渗透率的控制,压差很难穿透原始渗透率较低的NGH储层,导致分解前缘无法延伸至NGH储层深处,NGH产气受到阻碍^[14]。

1.2 降压法开采对储层力学特性影响

NGH以固态形式赋存于储层空隙中,目前主流的开采技术是通过将NGH在储层原位分解为天然气之后,再输送至地面。对于NGH以颗粒充填和胶结状态赋存的NGH储层,NGH可视为组成储层骨架的一部分^[30],一旦固态NGH分解成为液态和气态,必定会破坏储层内部原始应力状态。同时,储层孔、裂隙中流体的排出间接地增加了储层的有效应力^[31]。因此极大可能造成储层变形,导致井筒稳定性方面的问题^[30]。数值模拟和实验室模拟表明,通过降压方法,地层沉降明显发生在NGH开采的第一阶段,而随后的持续开采引起地层变形较小。这可能是与第一阶段压差分解驱动力作用明显,NGH分解产气、产水速率快,储层中承力的骨架结构改变,储层内部受力状态急剧变化^[32]。从实验中可以看出,最大的沉降通常发生在井筒附近,这表明NGH分解明显增加了井筒附近的剪切应力,储层内部很容易出现剪切破坏^[33]。因此,储层与开采井不稳定性与NGH分解产气速率和开采压力有关^[34]。尽管采用较低开采压力能够提供较大分解驱动力,有助于在降压方法中提高天然气产量,但不利于维持储层及井筒的稳定性和安全性^[35]。作为NGH开采基础方法,使用降压法进行开采时,不仅需要关注压降数值,后续研究重点还需关注降压过程中NGH储层受力状态,保证开采安全。

2 注热法

从降压法开采效果可知,实现NGH商业化开采需要解决降压法中储层及周围环境传热不足,导致NGH分解产气速率快速衰减较快、分解不完全等问题。于是提供额外热量促进NGH分解的方法被提出来。目前,这种方法主要包括注热蒸汽法和注热水或盐水法。

2.1 注热蒸汽法

注热蒸汽法最初是被用于稠油开采中,在NGH开采中,利用热蒸汽容易在NGH储层孔、裂中流动和快速进行热传递的特点,提供额外的热驱动力促

进 NGH 分解,从而提高 NGH 分解率及产气速率,同时还能有效避免二次水合物生成和孔隙水结冰现象^[36]。在高蒸汽注入速率下,含 NGH 储层孔隙度较高且厚度较大时,热蒸汽的注入会加快 NGH 分解及产气速率^[37]。在某些条件下,NGH 储层中气体饱和度较高且延长蒸汽注入时间也能够促进 NGH 分解^[38]。在海域 NGH 储层中,考虑到 Class I NGH 储层下方通常含有自由气层,该类含 NGH 层中天然气饱和度通常比其他类型储层高,因此可以使用注热蒸汽法开采 Class I NGH 储层。同时,较高的注热蒸汽温度及较长的注入时间能够提供更多的热量促使 NGH 分解,提高开采速率、NGH 分解率;但当注入蒸汽温度、注热时间超过一定值时,投入开采的能源消耗将高于从采出天然气中可获得的能量,使得采用注热蒸汽法开采不再具有经济效益^[39]。因此,采用注热蒸汽法开采时,需要控制热蒸汽的温度以及注入时间,以获得较好的能效比^[40]。

之后,许多学者对注热蒸汽法进行了能效分析,希望获得较优的注热时间和注入温度。但是热蒸汽通过管道注入 NGH 储层过程中由于热蒸汽温度与周围环境温度差异较大,不可避免的造成较为严重的热损,导致开采能效过低;特别是对于厚度 <15 m 的 NGH 储层,虽然能够实现 NGH 快速分解产气、提高 NGH 分解效率,但是从获得能量方面考虑远达不到商业开采要求^[40-41]。单一注热蒸汽法不适用于开采海域环境中赋存的 NGH。但考虑到永久冻土地区 NGH 赋存储层孔隙度较低,且自由水以固态冰状存在于储层孔隙内,导致永久冻土地区 NGH 储层较为致密,仅仅通过降压法很难实现 NGH 开采,因此可将注热蒸汽法用于开采永久冻土层中 NGH^[42]。

2.2 注热水法

注热蒸汽法在获得能量效率方面无法满足商业开采要求,随后另一种注入热介质促进开采的方法——注热水法得到广泛研究。与注热蒸汽法不同,热水中热量不易被分解气体稀释,热对流效应更加明显,并且相对于热蒸汽,热水更易获得^[43]。虽然目前随着管道保温技术的发展,管道热水的能量损失可以得到一定的控制,但通过井筒将热水注入 NGH 储层,不可避免会造成能量损失^[44]。同样,在实验室尺度中,NGH 分解速率受到注入热水温度

及注入速率控制,NGH 分解、产气速率与热水温度、注入速率成正比^[45];在能量效率方面,在注热水早期阶段,高注入温度下,NGH 分解、产气速率快,有助于提高能量效率;但在注入热水后期,随着反应釜内 NGH 量逐渐减少,无法维持高分解、产气速率,能量效率逐渐降低^[16]。在现场尺度下进行模拟时,虽然 NGH 储层内还存在大部分未分解的 NGH,可以观察到 NGH 分解前缘移动距离有限,在持续高注入温度和注入速率下,也不利于获得较高的能量效率^[46]。

此外,井筒布置方式也对注热水法有较大影响。通过水平井注入热水时,由于井筒影响范围较垂直井大,且在重力作用下,热水在 NGH 储层内作用范围较垂直井广;并且如果采用双井布置,将注热井设置在开采井之上,更有利于获得更佳的能量效率^[47]。因此,采用注热水法开采时,可以通过平衡注热水温度、注热速率、注热时间以及调整井筒布置方式,以获得最佳开采效率^[48]。然而,在 Mallik 地区进行的实地试验中,效果并不理想^[49]。可以看出,虽然注热水法较注热蒸汽法传热效率提高,但 NGH 分解、产气仍然受到储层渗透率限制,不能实现以较高速率持续产气。

3 储层原位加热法

3.1 井筒电加热法

井筒电加热法是通过利用对安设在井筒内储层段的电阻通电进行电加热的原理向储层提供能量,该方法能够有效克服注热流体存在的问题,同时避免了携带热量的介质在传输过程中的热量损耗^[50]。通过改变电加热功率、调整电加热时间,在能效比、平均产气量方面比连续注热分别提高 24.7%、18.2%^[25]。但现场尺度开采模拟中,开采初期能够实现快速分解、产气,并且获得理想的能量效率;但随着开采进行,NGH 分解前缘移动范围仍然有限,远离开采井的储层内仍有二次水合物生成现象发生^[51]。分析发现,由于在井筒电加热法中,电阻安设在储层段的井筒中,通过电流产生的电阻热只能作用在井筒内,想要将热源能量作用到远离井筒的位置只能借助于储层自身的热传导作用。而天然气水合物储层导热系数通常较低(约 0.6 W/(m·K),导致井筒处产生的大量电阻热被井筒流体及周围储层消耗,电阻热的作用范围较小,产气速

率衰减快^[23]。井筒电加热法与注热法、注热蒸汽法开采热效率对比如表2所示^[52-55]。虽然该方法的获得能量效率仍达不到商业开采要求,但原位加热的方式提供了我们减少开采过程中能量损失的新思路。

表2 注热水法、热蒸汽法和井筒电加热法热效率对比
Table 2 Comparison of thermal utilization efficiency among hot water injection, steam injection, and wellbore heating method

开采方法	热效率
注热水法	0.4~0.6
注热蒸汽法	0.2~0.4
井筒电加热法	0.4~0.6

3.2 微波加热法

为了避免储层低传热率对开采的影响,一部分学者提出一种利用微波促进NGH分解的方法。该方法利用NGH可以吸收微波的特性,使其在微波辐射作用下分解。并且NGH储层中不同构成组分对微波吸收能力有很大差异,不同结构升温特性不同,导致天然气储层中产生热应力,形成微裂缝,从而增加储层渗透率,有利于提高开采速率^[56]。实验表明,微波可以提供足够的能量供给NGH分解,并且可以调整微波功率、微波作用时间以实现NGH分解、产气的控制。并且储层孔、裂隙中的自由水以及NGH分解产生的水,也可以协同增强微波加热热效应,促进NGH分解^[57]。由于微波和水的协同加热效应,认为该方法在NGH储层下方存在游离水层的Class II储层中使用时,开采效果能够更佳。尽管局部快速升温产生的温差有利于NGH开采,但可能会影响储层稳定性,或造成水蒸发等问题^[58]。因此,需要对该方法进行进一步研究,以实现NGH安全高效开采。

3.3 化学试剂原位自生热法

在储层原位进行加热的思想下,借鉴石油开采中已经应用的通过加入酸性、碱性溶液,并与压裂液混合,产生大量气态流体和热量的自发热压裂技术,一些学者提出化学试剂原位自生热法开采NGH^[18]。该方法已在通过向储层注入酸性、碱性溶液,使溶液在储层中反应产生热量提供NGH分解,以提高热利用率。实验室尺度实验探究发现,当采用酸、碱溶液混合后注入时,在反应釜外将酸性和

碱性液体均匀混合后注入通过酸性催化剂控制加热速率的NGH储层中。这种注入方式可以实现热化学溶液的高混合效率,但酸性和碱性液体在管道中流动时产生大量的热损失;在采用酸、碱溶液分开注入时,首先将酸催化剂和另一种盐如NaNO₂的混合溶液注入反应釜内,然后注入碱性溶液。这种注入方式下酸、碱溶液在储层原位反应产生热量,避免液体在管道输送过程中的热损失,但降低了混合效率。但从产气、储层温度及能效方面评估开采效果只能得出此方法在实验室尺度的可行性^[59-60]。并且酸碱注入成本高,酸溶液破坏NGH结构以及残余酸在低温下沉淀易堵塞井筒^[18]。因此,该方法还需要进一步研究酸碱液体系的选择以及酸碱液对环境的影响。

4 注抑制剂法

注抑制剂最初用于防止输油管道内生成NGH造成管道堵塞。在NGH开采中,注抑制剂法是通过向储层注入抑制剂的方式改变NGH相平衡条件以实现NGH开采的一种方式^[61]。常用的化学抑制剂为热力学抑制剂和动力学抑制剂^[62]。

热力学抑制剂(包括NaCl、CaCl₂、MeOH、EtOH和MEG)可以有效地降低NGH的相平衡条件,人为地控制水合物的分解速率^[19]。不同抑制剂类型、注入速率、各种分子量和抑制剂浓度对NGH分解有显著影响^[63]。研究发现使用两种抑制剂混合物进行开采时的效果比单独使用某一种抑制剂时更优^[64]。然而,抑制剂之间有时可能发生交叉抑制^[65],可能出现抑制剂作用效率降低和由于NGH分解吸热造成的结冰现象^[66]。此外,由于抑制剂需与NGH接触发挥抑制作用进行开采,与其他开采方法相比,必须向储层中注入较大量的抑制剂以确保足够抑制作用,这可能导致更高的开采成本和严重的环境破坏^[66]。

动力学抑制剂是一种主要成分为乙烯基内酰胺单体的聚合物,它通过吸附在NGH表面延迟NGH的成核和生长过程^[67]。相较于热力学抑制剂,动力学抑制剂用量较低,且比传统的热力学抑制剂更经济。数值模拟结果表明,动力学抑制剂在诱导时间、抑制剂浓度和分解速率方面更利于NGH开采,但温度与抑制剂的作用成反比^[68-69]。对于不同种类的动力学抑制剂,研究PVCap(聚乙烯己内酰胺

胺)开采效果优于PVP(聚乙烯吡咯烷酮)^[70]。

目前,热力学抑制剂和动力学之间的协同抑制是一个新的研究热点,通过两种类型抑制剂协同作用,可以增加抑制NGH形成时间,降低使用热力学抑制剂的成本^[71-72]。然而,并非所有类型的热力学抑制剂和动力学抑制剂都具有良好的协同作用,一些抑制剂相互之间存在负面影响^[73]。关于使用抑制剂引起的环境问题,目前使用的一些方法包括通过耦合UV(紫外)和NIR(红外)光谱来监测抑制剂浓度^[66],以及使用一种新型微载体封装高浓度抑制剂,按需释放它们以防止注入过量抑制剂污染环境^[65]。总之,该方法目前在NGH开采中使用频率较低,主要用于石油及天然气开采领域。

5 气体置换法

气体置换法是通过向储层中注入以CO₂为主的置换气体置换出NGH中甲烷的一种开采方法。CO₂水合物比NGH在热力学上更稳定,置换反应是一个放热过程,其释放的热量能促进NGH进一步分解^[74];置换反应不改变水合物相结构,生成的CO₂水合物代替NGH充填于储层孔隙介质中,能在一定程度上维持NGH储层原始状态并加固储层,是克服降压法、热激法、注抑制剂法等方法中NGH分解后储层失稳的有效方式^[75];并且在实现NGH置换开采的同时,形成CO₂水合物实现了对CO₂温室气体的封存,有利于我国实现“双碳”的环保目标^[76]。

置换率和置换速率是影响CO₂置换法开采NGH最为关键的两个因素,研究表明,置换率和置换速率受到各种因素的显著影响,包括置换气体组成成分、储层含水率、NGH颗粒的比表面积、储层的温度和压力条件以及储层的渗透率等^[77-78]。通过分子动力学角度研究置换反应,发现置换反应涉及化学键断裂,为CO₂分子进入NGH笼中挤出甲烷分子的过程^[72,79]。现有研究已证实,由于组成水合物的笼型结构有大小差异,CO₂等大分子只能进入笼型结构较大的笼子中替换出甲烷分子是导致单一CO₂气体置换天然气水合物置换率低的主要因素(纯CO₂注入的CH₄开采率<64%)^[80]。因此提出采用多种混合气体置换(N₂+CO₂, H₂+CO₂)提高置换率的有效解决方法^[81]。

CO₂注入NGH储层发生置换反应涉及两种反

应形式,第一种形式是CO₂直接进入NGH笼中挤出原本在笼中的甲烷分子,置换过程中NGH不分解产生游离水;第二种形式主要反应过程为NGH的分解产生气体和游离水,CO₂注入后再进入空笼中形成CO₂水合物^[82]。可以看出,储层中NGH比表面积越大,NGH与CO₂接触面积越大,从而提高置换速率和置换率。但在储层中存在较多游离水的情况下,由于注入高压CO₂后,CO₂与孔隙中游离水接触形成CO₂水合物,将会造成储层孔隙堵塞,阻碍CO₂继续注入进行置换反应^[72]。

再者,井筒中注入的CO₂温度、压力等注入参数可能对其置换速率有较大影响。向井筒中注入CO₂气体的注入参数对CO₂气体在近井筒周围生成CO₂水合物的速度具有决定性影响,近井筒周围高速的CO₂生成速率必然导致井筒附近储层渗透率降低,不利于CO₂气体向储层深部扩散^[74]。大量研究普遍认为储层渗透率是制约其置换速率和置换率的主要因素之一^[77]。因此,还需分析影响CO₂置换法置换速率和置换率的因素,并研究各种因素耦合作用对置换效果的影响,以及提高置换率的方式;同时,CO₂注入的高成本和操作困难也对现场应用提出挑战。

6 联合法

目前关于NGH开采方法研究的主流是在降压法的基础上,通过不同的辅助热激方式提高NGH分解、产气速率,指在将热量科学合理、方便高效地注入储层并均匀加热,使NGH在压差驱动力与热驱动力双重驱动作用下分解、产气,获得更高能量效率。

注入热流体联合降压的开采方法在双重驱动力作用下能够促进NGH分解,提高产气速率,但是仍然存在热量在井筒及储层传输过程中的能量损失;并且,注热流体联合降压法开采效果也受到储层渗透率的影响,导致热流体传递范围有限^[50]。因此,为了提高NGH开采获得能量效率,一些学者提出了井筒电加热法联合降压法^[25]。在实验室尺度下,井筒电加热联合降压法在产气速率、获得能量效率方面有明显的优势;但受到尺度效应限制,在现场尺度开采模拟中该联合法的开采效果仍然被储层低传热率制约,热量无法传递至储层深处^[23]。为了增加注入热量在储层中的影响范围,热吞吐法

联合降压法被提出来,通过不连续注热及焖井的加热方式,减少热量注入的同时扩大热传递范围,采用热吞吐的注热模式在一定程度上能够提升能量利用率,但大部分 NGH 在初始的几个循环中已经分解,而后的大多数吞吐循环中注入的绝大部分热量被沉积层吸收和传递至周围环境中,造成能量损失^[83]。

联合法目前面临的主要问题包括储层低渗透率的限制,导致热流体作用范围较小;储层低导热系数导致原位井筒加热法联合降压法热量传递范围受限。因此,在降压作用下,一种既能不受储层低渗透率影响又能快速、大范围地将能量地传递到储层内,使 NGH 在双重驱动力作用下分解,以获得高能量效率的方法是实现 NGH 商业化开采的关键。

7 结论

目前主要的开采方法包括注抑制剂法、气体置换法、降压法、注热流体法(热水或蒸汽法)、井筒电加热法、联合开采法。各主要开采方法开采效率对比如表 3 所示^[25,39,55,84-87]。其中,注抑制剂法实施成本较高,且具有环境污染风险;而以 CO₂ 置换为代表的气体置换法虽具 NGH 开采和温室气体封存的双重优势,但其较低的置换效率和置换率成为其工业化应用面临的主要难题;降压法因无额外的物质输入和能量消耗,是目前最为可行的方法,但随着储层中 NGH 分解造成热量亏空,导致降压法的产气速率随开采时间显著衰减,且存在由于储层渗透率较低压差无法传递至储层深处、二次水合物生成及孔隙水结冰等问题;通过井筒向地层注入热流体以补充降压开采过程中的热量损耗,可以有效解决上述问题,但大部分 NGH 储层的渗透率和导热性能均较差,热流体注入困难,且热流体从地面往井底输送过程中热量损耗严重,获得能量效率达不到商业开采需求;而实验研究表明,在井筒中安设电阻通电产生电阻热的加热方法可以避免携带热量的介质在传输过程中的热量损耗,但在实际应用中,井筒电加热法联合降压法仍受到水合物储层导热性能限制,存在热量较难从加热井筒传递至储层深处、传热效率与天然气水合物分解吸热率低的问题。虽然联合法较单一开采方法具有明显的开采优势,但目前已有的热激方式还不能达到商业开采要求。

表 3 降压法、注热法、CO₂ 置换法和注抑制剂法能量效率对比

Table 3 Comparison of energy efficiency among depressurization, heat injection, CO₂ replacement and inhibitor injection

开采方法	能量效率	
降压法	2.0~4.0	
热激法	注热水法	0.8~1.5
	注热蒸汽法	0.5~1.0
	井筒电加热法	0.5~1.0
	化学试剂原位自生热法	0.6~1.2
注抑制剂法	1.0~1.8	
CO ₂ 置换法	1.5~2.5	

8 展望

从额外提供 NGH 分解所需热量促进产气角度出发,由于现有的热激方式仍很难满足 NGH 工业化开发需求,需进一步研究高效加热 NGH 储层的方法,强化降压过程中 NGH 分解。在污染土壤修复等领域,存在一种以欧姆定律为基础,直接利用地层电阻特性,向地层通电将电能转化为热能以实现地层加热的地层原位电阻加热技术,该技术可将地层原位加热至 100 °C 以上^[88]。可借鉴该方法,利用 NGH 储层导电性质直接通入电流形成电阻热从而加热储层,该方法在加热过程中只需向储层通入电流,无需注入水、蒸汽等额外物质,可有效避免能量在输送过程中的损失及低渗储层热流体注入难的问题;且热量无需从电加热段井筒向储层传递,储层加热温度分布规律与电场分布基本一致,而电场分布状态可通过电极布置方式、供电参数等调控。现有数值模拟研究表明,将地层原位电阻加热技术用于 NGH 开采,能量效率可达 11.86~13.11。该方法与降压法联用,有望于提高能量效率。

另外,由于储层渗透率是导致各类开采方法无法获得较优开采速率及能量效率的最为关键的因素之一,可从提高储层渗透率出发提高开采效果。水力压裂技术最初用于石油及天然气开采领域,通过从地面将高压压裂液注入低渗油、气储层中,将地层中已有缝隙压开产生裂隙以达到增加渗透率的目的。已有研究提出可采用水力压裂方式将高压液体注入 NGH 储层中,以提高储层渗透率,再采

用各种开采方法进行 NGH 开采,从而获得高产气率及能量效率^[32]。在相同开采时间内,经过水力压裂处理后的产气量增幅可达 36.23%^[89]。但在实验室实验中,由于构成 NGH 储层较为松散且实验尺度有限,目前在 NGH 储层中进行水力压裂成功实现提高储层渗透率的实验较为有限;并且为了降低实验操作的难度,在构建 NGH 储层方面以及实验方法上采取了一些特殊的处理方式,使实验在还原含 NGH 储层的真实性上有所降低,较难获得能够指导 NGH 开采现场的水力压裂参数^[90]。

水力压裂技术未将拟开采储层整体破碎使 NGH 分解后再将沙粒回填,因此与固态流化法相比,水力压裂技术对储层的改造程度相对较轻,但是不可避免改变了 NGH 储层内部应力状态,可能造成 NGH 储层失稳。此外,压裂液配方较为复杂,压裂液组成成分的选择对 NGH 储层压裂效果以及环境都会造成较大影响;并且压裂液中含有较大浓度的化学抑制剂成分(中 KCl、MgCl₂、CaCl₂ 和 NH₄Cl 等),对 NGH 相平衡造成一定影响。因此,还需要深入研究注入液体压力、注液时间、压裂液成分与用量,以及对注入压裂液及 NGH 分解过程中储层受力状态进行分析,保证高效、安全开采。

超临界 CO₂ 喷射技术已被证明具有高流动性和破岩性能。在此启发下,可利用超临界 CO₂ 喷射技术,将高压液态 CO₂ 注入 NGH 储层中,以增大储层渗透率,使得 CO₂ 能够扩散至储层深处,并且增大 CO₂ 与 NGH 接触面积,从而提高 CO₂ 置换效率和置换率。该方法促进开采效果以及对储层稳定性的影响程度需要进行进一步的研究。

参考文献(References):

[1] Zastempowski M. Analysis and modeling of innovation factors to replace fossil fuels with renewable energy sources: Evidence from European Union enterprises [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 178:113262.

[2] Castellani B, Nicolini A. Special issue "Analysis and experimental study on natural gas hydrate exploitation processes" [J]. *Processes*, 2023, 11(3):727.

[3] Wu W Q, Hao B H, Guo Y Y, et al. Application of monocyclic compounds as natural gas hydrate promoters: A review [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 190:66-90.

[4] Chong Z R, Yang S H B, Babu P, et al. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges [J]. *Applied Energy*, 2016, 162:1633-1652.

[5] 年廷凯,宋晓龙,张浩,等.水合物注热开采影响下海底斜坡动

态稳定性评价[J]. *岩土工程学报*, 2022, 44(12):2167-2176.

NIAN Tingkai, SONG Xiaolong, ZHANG Hao, et al. Dynamic stability evaluation of submarine slopes with hydrate reservoir under influences of heat injection exploitation [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2022, 44(12):2167-2176.

[6] 雍宇,史博会,丁麟,等.水合物生成诱导期研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(2):505-516.

YONG Yu, SHI Bohui, DING Lin, et al. Research progress of hydrate formation induction time [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(2):505-516.

[7] 闫柯乐,任悦萌,林雨.含动力学抑制剂体系甲烷水合物稳定性及分解行为研究[J]. *石油化工*, 2022, 51(12):1432-1437.

YAN Kele, REN Yuemeng, LIN Yu. Experimental study on the stability and dissociation behavior of methane hydrate in the presence of kinetic inhibitor [J]. *Petrochemical Technology*, 2022, 51(12):1432-1437.

[8] 孙建业,业渝光,刘昌岭,等.沉积物中天然气水合物减压分解实验[J]. *现代地质*, 2010, 24(3):614-621.

SUN Jianye, YE Yuguang, LIU Changling, et al. Experimental research of gas hydrate dissociation in sediments by depressurization method [J]. *Geoscience*, 2010, 24(3):614-621.

[9] 肖钢,白玉湖.天然气水合物勘探开发关键技术研究[M].武汉:武汉大学出版社,2015.

XIAO Gang, BAI Yuhu. Research on key technologies for exploration and development of natural gas hydrates [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2015.

[10] 孙建业.海洋沉积物中天然气水合物开采实验研究[D].青岛:中国海洋大学,2011.

SUN Jianye. Experimental research of gas hydrates exploitation in marine sediments [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.

[11] 王斌.天然气水合物降压开采特性及效率优化研究[D].大连:大连理工大学,2019.

WANG Bin. Study on mining characteristics and efficiency optimization of natural gas hydrate resources via depressurization [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.

[12] Li J F, Ye J L, Qin X W, et al. The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea [J]. *China Geology*, 2018, 1(1):5-16.

[13] Ye J L, Qin X W, Xie W W, et al. The second natural gas hydrate production test in the South China Sea [J]. *China Geology*, 2020, 3(2):197-209.

[14] Sun S C, Gu L L, Yang Z D, et al. Gas hydrate dissociation by depressurization along with ice occurrence and sand migration [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2023, 109:104853.

[15] 齐赞,孙友宏,李冰,等.近井储层改造对天然气水合物藏降压开采特性影响的数值模拟研究[J]. *钻探工程*, 2021, 48(4):85-96.

QI Yun, SUN Youhong, LI Bing, et al. Numerical simulation of the influence of reservoir stimulation in the near wellbore area on the depressurization production characteristics of natural gas hydrate reservoir [J]. *Drilling Engineering*, 2021, 48(4):85-96.

[16] Feng J C, Li G, Li X S, et al. Evolution of hydrate dissociation by warm brine stimulation combined depressurization in the South China sea [J]. *Energies*, 2013, 6(10):5402-5425.

- [17] Li S X, Li S, Zheng R Y, et al. Strategies for gas production from Class 2 hydrate accumulations by depressurization[J]. *Fuel*, 2021, 286: 119380.
- [18] Liang Y P, Tan Y T, Luo Y J, et al. Progress and challenges on gas production from natural gas hydrate-bearing sediment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 261: 121061.
- [19] Xiao C W, Li X S, Li G, et al. Key factors controlling the kinetics of secondary hydrate formation in the porous media[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2023, 110: 204911.
- [20] Li B, Liang Y P, Li X S, et al. A pilot-scale study of gas production from hydrate deposits with two-spot horizontal well system[J]. *Applied Energy*, 2016, 176: 12-21.
- [21] Zheng R Y, Li S X, Li X L. Sensitivity analysis of hydrate dissociation front conditioned to depressurization and wellbore heating [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 91: 631-638.
- [22] Wan Q C, Si H, Li B, et al. Energy recovery enhancement from gas hydrate based on the optimization of thermal stimulation modes and depressurization [J]. *Applied Energy*, 2020, 278: 115612.
- [23] Li L J, Li X S, Wang Y, et al. Analyzing the applicability of in situ heating methods in the gas production from natural gas hydrate-bearing sediment with field scale numerical study [J]. *Energy Reports*, 2020, 6: 3291-3302.
- [24] Ruan X K, Song Y C, Zhao J F, et al. Numerical simulation of methane production from hydrates induced by different depressurizing approaches[J]. *Energies*, 2012, 5(2): 438-458.
- [25] Liu S Y, Li H Y, Wang B, et al. Accelerating gas production of the depressurization-induced natural gas hydrate by electrical heating [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 208: 109735.
- [26] Ruan X K, Yang M J, Song Y C, et al. Numerical studies of hydrate dissociation and gas production behavior in porous media during depressurization process [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21(4): 381-392.
- [27] Ruan X K, Li X S, Xu C G. A review of numerical research on gas production from natural gas hydrates in China [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 85: 103713.
- [28] Fang B, Ning F L, Ou W J, et al. The dynamic behavior of gas hydrate dissociation by heating in tight sandy reservoirs: A molecular dynamics simulation study [J]. *Fuel*, 2019, 258: 116106.
- [29] Moridis G J, Reagan M T, Queiruga A F, et al. System response to gas production from a heterogeneous hydrate accumulation at the UBGH2-6 site of the Ulleung basin in the Korean East Sea [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 178: 655-665.
- [30] 高永海,尹法领,张党生,等.水合物储层水平井钻井井筒-储层耦合模型与井壁稳定性分析[J].*石油学报*, 2023, 44(7): 1151-1166.
GAO Yonghai, YIN Faleng, ZHANG Dangsheng, et al. Wellbore-reservoir coupling model and borehole stability analysis of horizontal well drilling in hydrate reservoirs [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2023, 44(7): 1151-1166.
- [31] 郭旭洋,金衍,卢运虎,等.海域天然气水合物降压开采诱发储层力学性质劣化及沉降规律建模研究[J].*钻探工程*, 2023, 50(6): 27-36.
GUO Xuyang, JIN Yan, LU Yunhu, et al. A modeling analysis of depressurization-induced mechanical property deterioration and subsidence in Marine natural gas hydrate-bearing reservoirs [J]. *Drilling Engineering*, 2023, 50(6): 27-36.
- [32] 蒋亚峰,田英英,李小洋,等.基于 cohesive 单元海域天然气水合物储层水力压裂模拟[J].*钻探工程*, 2023, 50(1): 18-25.
JIANG Yafeng, TIAN Yingying, LI Xiaoyang, et al. Numerical simulation of hydrate reservoir hydraulic fracturing based on cohesive units [J]. *Drilling Engineering*, 2023, 50(1): 18-25.
- [33] Sun J X, Ning F L, Lei H W, et al. Wellbore stability analysis during drilling through Marine gas hydrate-bearing sediments in Shenhu area: A case study [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 170: 345-367.
- [34] Rutqvist J, Moridis G J, Grover T, et al. Coupled multiphase fluid flow and wellbore stability analysis associated with gas production from oceanic hydrate-bearing sediments [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 92-93: 65-81.
- [35] Zhao J, Shi D, Zhao Y. Mathematical model and simulation of gas hydrate reservoir decomposition by depressurization [J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2012, 67(3): 379-385.
- [36] Zhong X P, Pan D B, Zhai L H, et al. Evaluation of the gas production enhancement effect of hydraulic fracturing on combining depressurization with thermal stimulation from challenging ocean hydrate reservoirs [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 83: 103621.
- [37] Tsimplanogiannis I N, Lichtner P C. Parametric study of methane hydrate dissociation in oceanic sediments driven by thermal stimulation [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56(1/3): 165-175.
- [38] Wan T, Wang X J, Jing Z Y, et al. Gas injection assisted steam huff-n-puff process for oil recovery from deep heavy oil reservoirs with low-permeability [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 185: 106613.
- [39] An S H, Van S L, Chon B H. Production characteristics of gas hydrate reservoirs associated with steam injection and depressurization rate [J]. *International Journal of Oil Gas and Coal Technology*, 2018, 19(3): 296-315.
- [40] Kawamura T, Ohtake M, Sakamoto Y, et al. Experimental study on steam injection method using methane hydrate core samples [C]//Paper presented at the Seventh ISOPE Ocean Mining Symposium, Lisbon, Portugal, 2007; ISOPE-M-07-024.
- [41] Li X S, Yang B, Li G, et al. Experimental study on gas production from methane hydrate in porous media by huff and puff method in Pilot-Scale Hydrate Simulator [J]. *Fuel*, 2012, 94: 486-494.
- [42] 吕丽新,陈永进,张硕,等.冻土区天然气水合物基本特征及国内研究现状[J].*资源与产业*, 2012, 14(5): 69-75.
LÜ Lixin, CHEN Yongjin, ZHANG Shuo, et al. Characteristics and research advances of natural gas hydrate in permafrost [J]. *Resources & Industries*, 2012, 14(5): 69-75.
- [43] Huang M, Zhao Z R, Su D C, et al. Improving the production performance of Low-Permeability natural gas hydrate reservoirs by radial water jet slotting and grouting in a horizontal well [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(11): 7715-7727.
- [44] Sun H R, Chen B B, Zhu Z Y, et al. Research development in the

- traditional methods and water flow erosion for natural gas hydrate production: A review [J]. *Energy Technology: Generation, Conversion, Storage, Distribution*, 2023, 11(1):2201011.
- [45] Guo X W, Wang J Y, Wangji, et al. Effect of thermal properties on the production behavior from water-saturated methane hydrate-bearing sediments using depressurization [J]. *Energy Procedia*, 2019, 158:5453-5458.
- [46] Li S X, Cao W, Li J, et al. Experimental study on thermal front movement of natural gas hydrate by injecting hot water [J]. *Geoscience*, 2014, 28(3):659-662.
- [47] Feng J C, Wang Y, Li X S, et al. Effect of horizontal and vertical well patterns on methane hydrate dissociation behaviors in pilot-scale hydrate simulator [J]. *Applied Energy*, 2015, 145:69-79.
- [48] Guo B Y, Shan L Q. Heat transfer in counter-current two phase flow applied to feasibility study of harvesting natural gas from seabed hydrates [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 126:603-612.
- [49] Moridis G J, Collett T S, Dallimore S R, et al. Numerical studies of gas production from several CH₄-hydrate zones at the Mallik Site, Mackenzie Delta, Canada [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004, 43(3/4):219-238.
- [50] He J, Li X S, Chen Z Y, et al. Combined styles of depressurization and electrical heating for methane hydrate production [J]. *Applied Energy*, 2021, 282:116112.
- [51] 刘姝. 降压联合原位电加热开采天然气水合物研究[D]. 重庆:重庆大学, 2021.
- LIU Shu. Study on natural gas hydrate exploitation by depressurization combined with in-situ electric heating [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [52] Song Y C, Cheng C X, Zhao J F, et al. Evaluation of gas production from methane hydrates using depressurization, thermal stimulation and combined methods [J]. *Applied Energy*, 2015, 145:265-277.
- [53] Chen C, Meng Y L, Zhong X P, et al. Research on the influence of injection-production parameters on challenging natural gas hydrate exploitation using depressurization combined with thermal injection stimulated by hydraulic fracturing [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(19):15589-15606.
- [54] Fakher S, Abdelaal H, Elgahawy Y, et al. Increasing production flow rate and overall recovery from gas hydrate reservoirs using a combined steam Flooding-Thermodynamic inhibitor technique [C]//Paper presented at the SPE Trinidad and Tobago Section Energy Resources Conference, Port of Spain, Trinidad and Tobago, 2018:SPE-191179-MS.
- [55] Li B, Liu S D, Liang Y P, et al. The use of electrical heating for the enhancement of gas recovery from methane hydrate in porous media [J]. *Applied Energy*, 2018, 227:694-702.
- [56] Liang D Q, He S, Li D L. Effect of microwave on formation/decomposition of natural gas hydrate [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(6):965-971.
- [57] He S, Liang D Q, Li D L, et al. Experimental investigation on the dissociation behavior of methane gas hydrate in an unconsolidated sediment by microwave stimulation [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(1):33-41.
- [58] Zhao J F, Fan Z, Wang B, et al. Simulation of microwave stimulation for the production of gas from methane hydrate sediment [J]. *Applied Energy*, 2016, 168:25-37.
- [59] Liu S, Zhang Y Y, Luo Y J, et al. Analysis of hydrate exploitation by a new in-situ heat Generation method with chemical reagents based on heat utilization [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 249:119399.
- [60] 张洋洋. 自生热开采天然气水合物的实验研究[D]. 重庆:重庆大学, 2019.
- ZHANG Yangyang. Experimental study on gas production from hydrate reservoir using self-heating system injection method [D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.
- [61] 张永田, 陈晨, 马英瑞, 等. 注入甲醇抑制剂法开采神狐海域天然气水合物数值模拟研究 [J]. *钻探工程*, 2023, 50(5):101-108.
- ZHANG Yongtian, CHEN Chen, MA Yingrui, et al. Numerical simulation of gas hydrate exploitation in the Shenhu Sea area by injecting methanol inhibitor [J]. *Drilling Engineering*, 2023, 50(5):101-108.
- [62] Singh A, Suri A. A review on gas hydrates and kinetic hydrate inhibitors based on acrylamides [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 83:103539.
- [63] Liu Y, Duan J T, Xu D Q, et al. Inhibiting effect of a composite formulation of kinetic and thermodynamic inhibitors for gas hydrate formation in high water cut oil-water emulsion [J]. *Energy Science and Engineering*, 2023, 11(7):2302-2313.
- [64] 樊栓狮, 王燕鸿, 郎雪梅. 天然气水合物动力学抑制技术研究进展 [J]. *天然气工业*, 2011, 31(12):99-109.
- FAN Shuanshi, WANG Yanhong, LANG Xuemei. Research progress on kinetic inhibition technology of natural gas hydrates [J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(12):99-109.
- [65] Lee S S, Park J, Se Y, et al. Thermoresponsive microcarriers for smart release of hydrate inhibitors under shear flow [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(20):17178-17185.
- [66] Reza K H, Jinhai Y H, Bahman T. Integrated near infrared and ultraviolet spectroscopy techniques for determination of hydrate inhibitors in the presence of nacl [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(34):11728-11737.
- [67] Shahnazar S, Bagheri S, Termehyousefi A, et al. Structure, mechanism, and performance evaluation of natural gas hydrate kinetic inhibitors [J]. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 2018, 38(1):1-19.
- [68] Sharifi H, Ripmeester J, Englezos P. Recalcitrance of gas hydrate crystals formed in the presence of kinetic hydrate inhibitors [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 35:1573-1578.
- [69] Gulbrandsen A C, Svartaas T M. The effect of Poly Vinyl Caprolactam concentration on dissociation temperature for methane hydrates [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(8):8505-8511.
- [70] Gulbrandsen A C, Svartas T M. Effects of PVCap on gas hydrate dissociation kinetics and the thermodynamic stability of the hydrates [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9):9863-9873.
- [71] Kang H, Koh D Y, Lee H E. Nondestructive natural gas hydrate recovery driven by air and Carbon dioxide [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4:6616.
- [72] Kim K, Truong-Lam H S, Lee J D, et al. Facilitating clathrate hydrates with extremely rapid and high gas uptake for

- chemical-free Carbon capture and methane storage[J]. *Energy*, 2023,270:126902.
- [73] Mozaffar H, Anderson R, Tohidi B. Effect of alcohols and diols on PVCap-induced hydrate crystal growth patterns in methane systems[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016,425:1-8.
- [74] 张学民,张山岭,李鹏宇,等.多孔介质中 CO_2 - CH_4 水合物置换的影响因素及强化机理研究进展[J]. *化工进展*, 2022,41(10):5259-5271.
- ZHANG Xuemin, ZHANG Shanling, LI Pengyu, et al. Research progress on influencing factors and strengthening mechanism of CO_2 - CH_4 hydrate replacement in porous media system [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(10):5259-5271.
- [75] Sun S C, Gu L L, Yang Z D, et al. Hydrate formation from CO_2 saturated water under displacement condition[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023,179:113293.
- [76] 王敏,徐刚,蔡晶,等.“ CH_4 - CO_2 ”置换法开采天然气水合物[J]. *新能源进展*, 2021,9(1):62-68.
- WANG Min, XU Gang, CAI Jing, et al. Research progress on the micro-mechanism and efficiency of CH_4 - CO_2 Replacement and extraction of CH_4 hydrate[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2021,9(1):62-68.
- [77] 张炜,刘伟,谢黎.天然气水合物开采技术—— CO_2 - CH_4 置换法最新研究进展[J]. *中外能源*, 2014,19(4):23-27.
- ZHANG Wei, LIU Wei, XIE Li. Latest advance in CO_2 - CH_4 displacement technology for producing natural gas hydrate [J]. *Sino-Global Energy*, 2014,19(4):23-27.
- [78] Gambelli A M. An experimental description of the double positive effect of CO_2 injection in methane hydrate deposits in terms of climate change mitigation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021,233:116430.
- [79] Zhang Y L, Cui M, Xin G M. Microscopic insights on the effects of flue gas components on CH_4 - CO_2 replacement in natural gas hydrate[J]. *Gas Science and Engineering*, 2023,112:204947.
- [80] Hyodo M, Li Y H, Yoneda J, et al. A comparative analysis of the mechanical behavior of Carbon dioxide and methane hydrate-bearing sediments [J]. *American Mineralogist*, 2014, 99(1):178-183.
- [81] Wang X H, Sun Y F, Wang Y F, et al. Gas production from hydrates by CH_4 - CO_2 / H_2 replacement [J]. *Applied Energy*, 2017,188:305-314.
- [82] Jia W L, Song S S, Li C J, et al. Predictions on CH_4 recovery factors using the CO_2 replacement method to develop natural gas hydrate resources[J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2020,41:101238.
- [83] Su Z, Moridis G J, Zhang K N, et al. A huff-and-puff production of gas hydrate deposits in Shenhu area of South China Sea through a vertical well [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012,86-87:54-61.
- [84] Liang Y P, Liu S, Zhao W T, et al. Effects of vertical center well and side well on hydrate exploitation by depressurization and combination method with wellbore heating [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018,55:154-164.
- [85] Wang Y, Feng J C, Li S X. Experimental investigation of influence of well spacing on hydrate dissociation by heat stimulation in sandy sediment[J]. *Energy Procedia*, 2019,158:5699-5704.
- [86] Wang Y, Feng J C, Li X S, et al. Fluid flow mechanisms and heat transfer characteristics of gas recovery from gas-saturated and water-saturated hydrate reservoirs[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018,118:1115-1127.
- [87] Dubey S, Gurjar P, Kumar U, et al. Elucidating the impact of thermodynamic hydrate inhibitors and kinetic hydrate inhibitors on a complex system of natural gas hydrates: application in flow assurance[J]. *Energy & Fuels*, 2023,37(9):6533-6544.
- [88] 詹明秀,刘立朋,顾海林,等.原位热修复过程中土壤内热质传递研究现状与展望[J]. *环境工程学报*, 2022,16(4):1272-1283.
- ZHAN Mingxiu, LIU Lipeng, GU Hailin, et al. Recent advances and prospects of heat and mass transfer in soil during in-situ thermal remediation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022,16(4):1272-1283.
- [89] 姚远欣,李栋梁,梁德青.天然气水合物储层水力压裂研究进展[J]. *新能源进展*, 2020,8(4):282-290.
- YAO Yuanxin, LI Dongliang, LIANG Deqing. Research progress on hydraulic fracturing of natural gas hydrate reservoir [J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2020,8(4):282-290.
- [90] 马晓龙.泥质粉砂型水合物储层水力压裂数值模拟及实验研究[D].长春:吉林大学,2021.
- MA Xiaolong. Numerical simulation and experimental study on hydraulic fracturing of clayey silt hydrate reservoir [D]. Changchun: Jilin University, 2021.

(编辑 王文)