天然气水合物开采方法的研究综述

张旭辉^{1,2*}, 鲁晓兵^{1,2}, 李鹏^{1,2}

1. 中国科学院力学研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049

*联系人, E-mail: zhangxuhui@imech.ac.cn

收稿日期: 2018-06-06; 接受日期: 2018-07-26; 网络出版日期: 2018-11-01

国家自然科学基金(编号: 51239010, 51639008, 11272314, 11102209)、中国地质调查局项目(编号: DD20160217-1-1-1)、中石油-中科院高端战略联盟研究计划(编号: 2015A-4813)和中国科学院青年创新促进会(编号: 2017027)资助项目

摘要 天然气水合物(简称水合物)是天然气(主要成分甲烷)和水在高压和低温条件下形成的类冰固体化合物。我国将水合物开采研究归入战略发展规划。本文首先介绍水合物地层成藏和分类以及适合大规模商业化开采的地区; 然后系统地总结了当前提出的水合物开采方法和适用条件, 重点介绍了机械-热联合开采水合物方法的工艺流程和基本科学原理; 阐述了水合物开采涉及的热传导、相变、渗流和应力变化4个效应, 说明了水合物开采过程中各个物理量演化的特征, 作为水合物开采与相关监测的理论基础; 最后分析了国内外现场试验性开采的研究进展, 并指出了未来水合物开采的研究方向。

关键词 水合物, 开采方法, 试生产, 固态流化, 机械-热联合

PACS: 45.10.Hj, 47.11.-j, 47.35.Pq, 91.50.Hc, 91.50.-r

1 引言

天然气水合物(简称水合物)是天然气(主要成分甲烷)和水在一定的高压和低温条件下形成的与冰类似的固体化合物。水合物沉积物广泛分布于陆地冻土环境与海洋、湖泊等深水地层环境^[1-3]。固态水合物与陆地冻土、海洋和一些内陆深湖底床的岩土介质混合而形成水合物沉积物, 水合物沉积物赋存于沉积环境中形成含水合物地层。据估算, 水合物的含碳量为全球已知化石燃料含碳量的2倍以上^[4]。我国在南海北部陆

坡和祁连山冻土区分别取得了水合物沉积物样品, 证实了我国水合物的开采潜力很大。因此, 我国将水合物开采研究归入国家战略发展规划。

自然界的水合物分布区具有如下特点: 适合水合物形成和稳定存在的适当的高压低温条件、充足的气源、气体运移通道和水源^[5-10]。水合物孕育和赋存的热力学条件一般为: 陆地冻土带在200–1100 m的深度范围内, 地层温度在 -10°C – 10°C , 满足水合物形成和稳定存在的高压低温条件; 海底在海水深度1200 m以下, 海床厚度300 m范围内, 温度为 0°C – 15°C , 满足水

引用格式: 张旭辉, 鲁晓兵, 李鹏. 天然气水合物开采方法的研究综述. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 034604

Zhang X H, Lu X B, Li P. A comprehensive review in natural gas hydrate recovery methods (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 034604, doi: 10.1360/SSPMA2018-00212

合物形成和稳定存在的高压低温条件.

1.1 水合成藏的分类

目前, 在70多个国家和地区的130多处发现了水合物^[11]. 水合物在沉积物中的填充形式有以下几种: 在埋深较小、孔隙度较高的火山灰、凝灰质泥、浊流层中或砂土、砂岩中多以胶结物形态分布; 在埋深较大、孔隙度较低的泥质粉砂和粉砂质泥中多以块状分布; 在泥岩或砂质白云岩的裂隙或孔洞中多以小碎块(细脉状)分布; 在黏土或淤泥中以层状分布等^[12-14]. 据勘探和估算, 水合物在各类地层中的分布比例呈现金字塔形^[15], 越是靠近金子塔的底层, 水合物的储量越大, 但开采难度也越高. 我国在南海海域、东海的冲绳海槽、青藏高原冻土区等地具备水合物孕育和赋存的条件. 我国于2007年5月在南海北部陆坡地区通过钻探取得了实际沉积物样品^[16]; 于2008年11月和2009年6月在青海省祁连山南缘永久冻土地区通过钻探取得了水合物实物样品^[17,18], 证实了我国海洋和陆地沉积环境中具备良好的水合物成藏条件, 水合物沉积物分布广、规模大、埋藏浅.

根据含水合物地层的沉积物类型、水合物含量、地层的圈闭结构等, 将其分为四大类^[19-21].

第一类: 由含水合物层及其下方的含气层、上下低渗和特低渗层组成. 含水合物层的孔隙流体可以是气体和水. 这种地层底部的水合物一般处于一种临界相平衡状态, 水合物很容易分解产生气体和水, 因此被认为是最具有开发潜力的含水合物地层.

第二类: 由含水合物层、水合物层下的含水层和上下低/特低渗透层组成.

第三类: 含水合物层和上下低/特低渗透层组成. 含水合物层具有较好的渗透率和较高的水合物饱和度.

第四类: 由含水合物层和上下低/特低渗透层组成, 虽然地层分布与第三类类似. 但水合物层的渗透率很低, 水合物在地层中零散分布, 饱和度一般低于10%, 这类地层在全球的水合物分布区中比例很高, 很难通过常规方法开采.

水合物的开采不同于常规化石能源, 体现在:

(1) 水合物是固体物质, 在海底通常赋存于高压(10 MPa以上)和低温(2°C–15°C)环境下, 在冻土区因为埋深一般较浅, 则需要更低的温度. 水合物的分解

需要供热或降压从而获得天然气;

(2) 水合物分解潜热很大(约62.8 kJ/mol), 因此水合物的开采需要外界提供大量的热量, 仅依赖地层供热效率很低;

(3) 水合物地层具有一定的坡度(我国南海北部陆坡含水合物地层3°–15°的坡度), 并且这些地层是含气的且处于非饱和欠固结状态. 水合物开采后, 地层强度大幅降低(可降至原来的1/10), 同时水合物分解过程中也可能存在孔隙气体压力的剧烈升高, 对井筒结构及地层安全性构成威胁;

(4) 水合物地层上方的覆盖层具有一定的渗透性. 必须避免在水合物开采过程中水合物分解气通过覆盖层向海洋或大气中泄漏.

实际上, 适合进行大规模水合物商业开采的地区应具有以下特点^[20,21]: (1) 取样、测井或者地球物理方法证实的含水合物饱和度较高的水合物藏; (2) 水合物藏地层良好, 有利于安全高效率开采; (3) 接近现有的油气藏开采的海洋结构物; (4) 采出的甲烷气体可通过海底管线或其他设施方便地运输到天然气市场.

1.2 水合物成因及水合物地层

充足的天然气(主要是甲烷)气源是形成水合物地层的必要条件. 甲烷气的来源主要有两类: 一是生物成因气, 由有机质释放的二氧化碳在微生物作用下形成^[22,23]; 二是热解成因气, 由较大深度地层中的有机质在高温和高压条件下经过热分解形成^[24,25]. 自然界中某些情况下的甲烷气气源由上述两种成因气混合而成^[26,27], 如海底火山喷发释放的二氧化碳在微生物作用下形成甲烷气体. 水合物地层中水合物的成因模式主要有3种: 一是地温冷冻模式, 即较大深度地层中已经存在的天然气矿床或饱和天然气的孔隙水在上升过程中遇冷形成水合物, 该模式形成的水合物通常与永久冻土层伴生; 二是原地细菌生成模式, 即具备水合物相平衡条件的富碳地层中生物成因的天然气与孔隙水形成水合物; 三是孔隙流体运移模式, 即较大深度地层孔隙水在向上运移过程中, 游离状态的甲烷气体和溶解状态的甲烷气体析出后被渗透性较差的地层(封盖层)所阻止, 与封盖层的孔隙水形成水合物. 后两种成因模式是海洋深水地层中水合物形成的主要方式. 水合物在地层孔隙中不断形成并聚集, 形成水合物地层^[28-31].

水合物沉积物是由水合物和土骨架, 还可能含有气体、液体或冰等组成的多相介质混合体. 水合物沉积物热学性质取决于各组分的比热、热传导系数、密度和相变潜热等热学参数.

虽然水合物商业开采的效益与管理模式(如过程优化、资金模式)、井场布置方案(井群)等众多因素有关, 但是开采方式绝对是其中最核心的因素. 因此本文重点讨论开采方法.

目前提出的开采方法大多数是使水合物存在的压力温度条件位于相平衡线下的非水合物区^[1], 包括降压法、加热法、注入抑制剂法、置换法、固体法以及这几种方法的相互联合^[32-35].

2 目前提出的开采方法的特点及适用性

2.1 降压法

该方法是通过抽取地下水或气举等方法降低井口的压力, 使得井口附近区域的孔隙压力降低到水合物相平衡压力以下使水合物分解的方法. 由于降压法开采井与常规油气开采井相近, 渗透性高的水合物藏内孔隙压力传导很快, 因此降压法被认为是最经济、有效、简单的开采方式. 降压法具有开采成本较低、不需连续激发、设备简单、操作便利的优点. 但是由于水合物分解所需消耗的热量很大, 易引起地层局部温度降低而结冰或二次生成水合物, 堵塞渗透路径, 影响长期开采效率. 有学者认为水合物分解过程是一个类似冰融化的动界面过程, 可采用经典Stefan方程来描述^[24,36,37].

McGuire^[38]研究了低渗情况下压裂后降压开采, 发现如果裂缝渗透率在0°C以下能保持, 降压开采是可行的. 实际上这是很难的: 一是水合物层中的土颗粒冲刷后容易堵塞裂缝; 二是一旦有冰形成也能降低渗透率. 于是, McGuire^[38]提出了压裂后注饱和盐水的开采方法. 考虑到盐水的冰点较纯水低, 故可先将过饱和和热盐水注入地层, 当盐水进入裂缝后, 由于温度降低而析出盐粒结晶, 从而可阻止裂缝的闭合, 同时可以防止裂缝中冰的形成. 他的计算中水合物分解所需的能量都来自于地层.

Yousif等人^[39]最早提出了同时考虑水合物分解过程和渗流的水合物开采模型. 假设水合物分解是一个等温过程, 地层包含孔隙水、孔隙气、水合物三相介

质. 将这三相介质的质量和动量守恒方程, 及Kim等人^[40]的水合物分解动力学模型(Kim-Bishnoi动力学模型)作为基本方程. Yousif等人^[39]针对一维半无限长水合物沉积物中水合物降压分解进行分析. 结果表明, 降压幅度越大, 甲烷水合物分解相变驱动压差越大, 甲烷水合物分解越快, 甲烷水合物分解相变阵面的传播速度越大. 但是模型有3点假设, 即水合物沉积物的温度在降压分解过程中保持恒定, 水合物分解区与未分解区分开, 孔隙水不发生渗流, 这些与实际有较大差别. 同时要注意到, 虽然增大压差能加快水合物分解速度, 但同时可引起地层的冲刷出砂破坏甚至强度破坏. 因此降压幅度应该在合适的范围, 且分阶段降压. Sun等人^[41]和Moridis等人^[42]在Yousif等人^[39]的模型基础上做了改进.

Hong等人^[43]针对一维半无限长情况, 研究了甲烷水合物分解相变阵面传播速度的控制因素. 首先假设分解相变过程和渗流过程瞬间完成, 获得了甲烷水合物分解相变阵面传播速度在传热过程控制下的表达式; 然后假设水合物沉积物温度和孔隙压力保持恒定, 获得了甲烷水合物分解相变阵面传播速度在甲烷水合物分解相变过程控制下的表达式; 最后假设传热过程和甲烷水合物分解相变过程瞬间完成, 获得了甲烷水合物分解相变阵面传播速度在多相渗流过程控制下的表达式. Hong等人^[43]提出了针对实际的水合物降压分解问题的分析方法: 确定3种物理过程单独控制下的甲烷水合物分解相变阵面的传播速度, 甲烷水合物分解相变阵面传播速度最小者所对应的物理过程就是降压分解问题的控制因素. 实际上, 在渗透性好的地层, 渗流效应对水合物分解所起的作用很小. 对于渗透性较差的地层, 渗流效应所起作用明显, 成为降压分解问题的控制因素. 这是因为当渗透性好时, 渗流特征较相变时间快得多, 所以相变的快慢决定分解前沿的发展快慢. 在降压分解初期, 水合物分解阵面传播速度由相变效应控制, 即相变速率越大, 则分解阵面扩展越快; 传热越快, 分解阵面扩展越快; 在后期水合物分解阵面传播速度由传热过程控制. 因为在早期, 水合物充填孔隙, 渗透率低, 相变起主要作用, 相变所需的热量由热传导供给; 随着水合物分解, 渗透性逐渐增加, 孔隙流体流动加快, 对流传热起主要作用.

Sung和Kang^[44]、Lee等人^[45]通过实验表明, 在出口端孔隙压力脉动是气液两相饱和度变化所致的两相

有效渗透率交替增大的反映. 在岩芯尺寸限制下, 水合物初期分解产生的液体体积比气体体积大很多, 液体更容易渗流, 导致气体不断聚集, 孔隙压力增高; 当气体体积增加到足够大, 气体变得更容易渗流, 气体又不断减少, 孔隙压力降低. 这个过程反复进行, 于是出现孔隙压力的脉动. 产气量随时间变化的曲线与出口压力随时间变化曲线规律相似, 同样表现出明显的脉动现象.

孙建业等人^[46]的实验表明, 沉积物中水合物的分解过程可分为3个阶段: (1) 系统降压, 这时的温度降低不是由水合物分解吸热引起, 而是由减压排气造成的节流效应引起的; (2) 水合物分解; (3) 分解结束. 李淑霞等人^[47]的实验表明, 水合物沉积物中水合物分解相变阵面的传播速度在降压分解初期较大, 产气量上升较快, 然后逐渐平缓, 末期增加很小.

Nazridoust等人^[48]在数学模型中考虑了水合物的分解过程和相对渗透率随饱和度的变化等情况, 使得分析离实际更近一步. 他们用Kim-Bishnoi动力学模型描述水合物相变过程, 以Corey模型^[49]描述相对渗透率随水气饱和度的改变. 分析认为, 水合物分解速度对含水合物地层的热学性质、渗透性、环境供热条件、降压幅度十分敏感; 地层的绝对渗透率和水气相对渗透率是影响产气量演化过程的关键参数之一.

Moridis等人^[42]在油气藏开发数值模拟软件TOUGH中添加了EOSHYDR模块以求解水合物开采问题. 该软件能够模拟孔隙中共存3相(气相、固相、液相)、5组分(天然气气体、孔隙水、冰、水合物和水溶抑制剂)的水合物开采. 研究表明, 与下垫层为孔隙水饱和或为渗透性较差的地层相比, 下垫层孔隙为游离态天然气的饱和地层时, 降压法开采水合物效果最好. 陈月明等人^[50]提出了一维地层中水合物降压分解的3相(气相、液相和固相)、8组分(游离甲烷、分解甲烷、游离轻烃、孔隙水、盐分、化学试剂和甲烷水合物)模型. 研究表明, 盐分影响水合物的相平衡条件. 当地层富含盐水时, 水合物分解速度将加快.

Sun等人^[41]的研究表明, 较小尺度的沉积物中水合物降压分解过程受水合物相变过程控制, 大尺度的沉积物中水合物降压分解过程则由气体渗流过程所控制, 这是由两种尺度下渗流及水合物相变时间尺度决定的. 所以对于室内小模型实验结果推广到现场大尺度情况, 必须考虑这些因素的影响.

程远方等人^[51]的研究表明, 环境温度和出口压力是影响水合物降压分解速度最为重要的两个因素; 水合物分解相变阵面处岩芯温度明显降低, 岩芯中甲烷水合物降压分解速度对环境传热条件十分敏感.

白玉湖和李清平^[52]的分析考虑了沉积物中冰水相变效应. 研究表明, 虽然降压开采前期的产气速度可能较高, 但是随后由水合物分解吸热引起的地层温度降低可能导致结冰越来越严重, 使产气速度显著降低. 如果采用降压法和注热法联合开采, 可降低地层结冰的风险.

Kimoto等人^[53]的分析中考虑了地层的变形影响, 塑性变形引起的沉积物结构变化会加速孔隙水压力变化; 降压法引起的地层变形比注热法更明显. Rutqvist等人^[54]把TOUGH+HYDRATE软件和FLAC3D软件联合起来考虑水合物分解及地层变形. 研究表明, 地层中水平井会发生剪切破坏, 而竖直井的周围地层发生沉降, 剪切破坏和竖向沉降均在井口处最为明显. 降压幅度、地层力学参数和上覆层压力是引起水平井剪切破坏的3个主要原因; 深水环境下的水合物分解引起的地层变形比永久冻土层的变形更明显. 分析中采用的水合物地层本构模型是对土或岩石的本构模型的修正, 如果要使分析更反映实际情况, 应该采用适合水合物地层的本构模型、力学参数和物理参数.

沈海超等人^[55]提出了一个二维降压分解模型, 在其中考虑了井壁稳定和出砂问题. 研究表明, 距开采井较近的水合物地层的稳定性较差, 井壁最小水平地应力方向是出砂的优先位置.

针对降压法, 人们也提出了改进的方法, 如循环降压法, 即在数十年间经过反复降压阶段和关井阶段的循环降压方法, 可能实现高采收率的水合物产气. 在降压达到一定时间后, 由于受到水合物分解将地层的显热耗尽等因素影响, 产气率快速降低. 这时实行关井, 水合物会由于地热流动而继续分解. 这种方法不仅可大大减少作业井的数量, 还因为是地热流动驱动下的可持续供热而具有经济和环境效益. 研究表明, 20年的关井阶段对下一轮的降压开采最为有利. 利用循环降压法, 可使生产周期从70年增加到120年, 采收率从42.4%增加到71.5%^[56].

可以看到, 前人对水合物降压开采的研究, 数学模型通常以Kim-Bishnoi动力学模型描述水合物相变过程, 以Corey模型描述水气两相饱和度变化与相对渗透

率和毛管压力变化过程的关系, 但是关于水合物地层的本构模型研究处于初级阶段. 水合物地层的绝对渗透率和气体相对渗透率是影响产气过程的两个重要参数; 环境供热条件、降压幅度、水合物地层的热力学性质和渗透性是水合物分解速率的主要影响因素.

降压法已应用于Mallik冻土区和日本Nankai海槽、我国南海海域等水合物的试验性开采.

2.2 热激发法

热激发法是通过升高井口或地层的温度, 使地层温度高于水合物相平衡温度而分解的方法. 目前提出的热激发方法有多种, 包括: (1) 提取上层温暖的海水注入地层, 好处是直接利用体积巨大的海水, 不用因为对水加热额外耗能, 操作简单, 可循环使用, 缺点是需用长达千米以上的管道将水输送进地层, 热量消耗大; (2) 注入温度较高的热水或热盐水或热蒸汽, 这种方法的缺点是加热耗能和输送热损失巨大; (3) 利用下部地热能, 好处是消耗的能量少, 但是地下设置建设复杂, 且不是任何水合物层上下都存在可利用的地热资源; (4) 利用电磁或微波将地层加热, 好处是加热快速、易控制, 但是设备复杂、耗能高; 也有提出利用太阳能加热, 这种方法清洁无污染, 但是易受天气影响^[57-60].

总的来说, 这类热激发法存在的缺点是要不仅要供水合物分解相变的热量, 也要加热沉积物、孔隙气体和液体, 同时上下边界层存在散热, 热量损失很大. 因此, 单独加热法开采水合物的效率较低, 费用较高. 同时由于水合物一般位于冻土地区或者深海等, 因此建设和维护供热设备困难.

1982年, Holder等人^[61]进行了采用注热方法开采水合物的可行性论证研究. 在数学模型方面, 首先建立的是只考虑热传导、假设水合物瞬时分解的简单模型, 然后逐渐考虑水合物分解动力学、多相渗流、同时存在热传导和对流传热等复杂的情况, 使分析更接近实际. Selim等人^[62]针对一维半无限长情况建立了注热分解水合物的数学模型, 地层分为两个区域: 水合物完全分解区和未分解区, 不存在过渡区. 在完全分解区中孔隙被甲烷气和水充满. 在未分解区中孔隙被水合物充满. 气体渗流符合达西定律, 孔隙水静止. 地层内温度、孔隙压力和水合物分解传播距离存在自相似解, 地层分解阵面的传播距离 $X(t)$ 与时间 t 的平方根成

正比. Ullerich等人^[63]建立了一维半无限大平壁的热传导控制实验系统, 并利用该系统研究了甲烷水合物的热分解过程. 他们通过研究认为水合物分解是一个移动界面消融问题, 这与Selim和Sloan^[64]的热分解模型一致. 但是这种假设得到的结果与实际差别较大, 这是因为实际水合物分解过程中, 在完全分解区和完全未分解区之间存在一个过渡区.

李刚等人^[65]将多孔介质中天然气水合物在热力作用下的分解过程看作是一个移动边界问题, 推导了热力开采模式下水合物地层的传热规律, 得到了等温边界条件下水合物地层中分解区和未分解区温度场的解析解. 在此基础上, 分析了水合物开采过程中各区域能量消耗, 推导出水合物开采热效率和能量效率的表达式.

张旭辉等人^[66]提出了一维半无限长地层中水合物注热分解过程的含有多个相变阵面的数学模型. 根据地层的组成成分将地层分为4个区域, 存在3个相变阵面. 水合物沉积物中水合物注热分解过程就是这几个相变阵面的传播过程. 假设孔隙流体不流动, 则可得地层各个区域温度的自相似解, 注热分解相变阵面传播距离与时间的平方根成正比.

Roadifer等人^[67]提出了一个柱坐标下的二维注热开采模型. Durgut和Parlaktuna^[68]针对水合物注热开采问题, 建立了一个考虑热传导和热对流的二维数学模型, 分析了将热水注入水合物地层后, 水合物分解及孔隙水和气体流动的影响. Swinkels和Drenth^[69]采用传统油气热采模拟软件, 分析了水合物层下天然气层的生产, 以及水合物层内的变化. Handa和Stupin^[29]通过研究发现在不同介质中水合物相平衡条件不同. 例如在微孔硅质玻璃中水合物的分解温度可降低 8°C . 因此, 多孔岩土介质中的水合物相平衡条件与大体积水合物的是不同的.

Uchida等人^[70]研究了分阶段供热条件下水合物的分解过程, 结果表明, 分解状况与孔隙尺度密切相关, 水合物的分解温度随孔隙尺度的减小而降低, 但是岩土介质的组成对水合物分解温度没有影响. 不论是分阶段供热还是连续供热, 这些结果都类似. 因为孔隙尺度决定了地层的渗流特性, 因而也决定了压力降的特性, 毛管压力和颗粒表面效应, 进而影响水合物的相平衡条件.

Moridis等人^[71,72]的数值模拟结果表明, 注热开采

时初始注热的温度和速度、初始水合物饱和度及地层的初始温度对水合物分解速率和分解量有较大影响, 但是岩土骨架和水合物的比热, 以及地层的渗透率等因素对水合物分解最后产量影响不大, 但是会影响分解速率. 唐良广等人^[73]进行了一维注热开采实验研究, 考察了注热速率和温度的影响. 结果表明, 热开采的能量效率在0.38–2.59之间.

2002年在加拿大Mallik地区开展的试采表明, 向水合物层通过循环注入热水的渗透速度极低、热损耗很大, 热激发法的商业价值不大, 但可作为防止井筒及近井筒水合物堵塞的有效方法.

2.3 置换法

置换法是注入CO₂或者其他比甲烷更容易形成水合物的气体, 将水合物中的甲烷置换出来的方法. 其优点是置换时大量的热量会释放出来, 并可提供为甲烷水合物分解所需的热量, 同时原来的水合物并没有分解, 即原来地层的孔隙仍然为水合物所填充, 这样地层的物理和力学性质可基本保持不变, 地层的稳定也能保持, 同时达到CO₂封存的目的. 1993年Ebinuma^[74]提出了CO₂置换法开采水合物的设想. 1996年, Ohgaki等人^[75]对这个设想进行了实验验证.

但这种方法使用时工艺较降压法等复杂得多, 且必须有充足的CO₂气源及运输管. CH₄-CO₂-H₂O体系在温度低于283 K条件时, 同温度下CH₄生成水合物所需的压力大于CO₂生成水合物的压力, 所以将CO₂注入CH₄水合物地层后, CH₄水合物将被更稳定的CO₂水合物代替. CH₄水合物的潜热小于CO₂水合物的潜热, 所以可以避免置换过程中的水合物自保护作用. 置换过程中CH₄水合物分解活化能为28.81 kJ/mol, CO₂水合物形成活化能为68.40 kJ/mol^[76–78], 但是一般情况下置换效率不高^[79], 注入的CO₂容易渗透到开采井, 从而又带来CO₂分离的麻烦. 由于甲烷水合物和CO₂水合物稳定存在的温压条件不一样, 只有合适的条件下才能发生置换. 从目前的结果来看, CO₂置换法及化学剂注入法可作为其他开采方法的补充.

有人提出将CO₂乳化液注入到水合物地层中, 这样可以强化置换反应^[80]. CH₄和CO₂与水形成的水合物都是I型水合物, 每单元晶胞含6个中穴、2个小穴, 二者的大小分别为4.33和3.95 Å, 但是注意到CO₂和CH₄的直径分别为5.12和4.36 Å. 可以看到CO₂分子的

直径在CH₄水合物的小晶穴和中晶穴之间, 因此在置换时不能进入小晶穴. 水合物为了维持自身的稳定性, 一部分CH₄分子将重新占据小晶穴. 分析表明, 即使所有的中晶穴都被CO₂分子占据, 仍然有25%的CH₄残留在水合晶体中. 因此CO₂置换CH₄水合物的效率是有限的^[81,82].

CO₂与CH₄水合物之间的置换反应方程式为: CO₂ + CH₄·nH₂O → CH₄ + CO₂·nH₂O, n ≥ 5.75. 由于CO₂与H₂O的化学亲和力大于CH₄与H₂O之间的亲和力, 所以置换反应将向正方向进行^[83]. 研究表明, 在CO₂置换过程中实际上水合物并不分解, 置换只是在相界面上进行, 即完全依赖于气体分子的扩散和渗透, 因而这种扩散很缓慢. 置换后水合物的硬度变化很小^[84–86]. 这是由于水分子间的氢键限制了气体分子从晶体笼子的进出, 因而在置换过程中水合物相并不分解. CO₂分子在晶穴的占据比例越高, 其晶体结构的稳定性、平衡压力、势能等越高, 因此水合物的分子结构对平衡条件也有一定的影响^[87].

含离子或有机质表面活性剂的水溶液能改变水合物平衡条件. 例如水合物相平衡温度在压力一定时会随着离子强度的增加而降低, 因此采用NaCl和CaCl₂溶液可以抑制水合物形成^[88,89]. 有机质表面活性剂(如新己烷、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠等)可降低气体和液体间的界面张力, 同时为了提高气体的扩散速率和传质率; 同时由于实验过程中阴离子活性剂吸附在带有正电荷的金属反应器壁面, 可以使晶核更容易形成, 从而可降低水合物相平衡条件^[78,90–92]. 孔隙半径越小, 水合物形成的平衡压力越高, 平衡温度越低^[93]. 孔隙内表面的润湿性使水的活度降低, 从而引起水合物平衡条件的提高; 如果岩土孔隙中气液界面消失, 则有效孔隙半径将减小, 这样就使水合物只有在更高的压力下才能形成; 同时, 孔隙尺度越小, 环境温度受到的影响也越明显, 而水合物的聚集速率与温度有关^[94], 因此孔隙尺度对水合物的形成有显著影响.

Akihiro^[77]发现, 在相同温度下, 水合物相平衡压力随着CH₄含量的增加而显著提高. 针对沉积物中CO₂置换CH₄水合物, 需要弄清楚沉积物中水合物的相平衡条件、潜热、孔隙尺度、土体类型等^[95,96].

Uchida等人^[82]将CO₂与CH₄水合物的置换反应分成两个步骤: CH₄水合物分解, CH₄逸出晶体笼子变成

气体; CO_2 分子进入部分晶胞中穴, 部分 CH_4 分子由于记忆效应进入各晶胞小穴.

目前提出的 CO_2 置换法开采有两种方式, 一是从一口井中注入 CO_2 (气体/ CO_2 - H_2O 乳化液), 从另一口井抽取甲烷气体; 二是从一口井注入 CO_2 , 闭井一段时间以供 CO_2 与水合物中的 CH_4 充分置换, 然后从同一口井中抽取甲烷气体. 目前如何提高置换速率和置换效率是 CO_2 置换 CH_4 水合物研究的难题^[97,98].

置换法已应用于美国 Alaska 冻土区水合物的试验性开采.

2.4 抑制剂法

抑制剂开采方法是通过在井口附近注入水合物抑制剂(甲醇、乙醇、盐水等), 使得水合物的相平衡条件降低, 导致地层中的温压条件不足以保持水合物的稳定, 于是水合物分解生成甲烷气体的方法. 化学抑制剂法在开采初期具有能量注入低的特点. 比如在俄罗斯麦索亚哈水合物气田开采时, 有两口井在注入抑制剂甲醇后, 产量增加了 6 倍. 但该方法作用效果缓慢且效率低, 价格昂贵, 对环境污染危害较大^[99-101], 因此其使用受到限制.

因为现有的抑制剂较昂贵, 所以人们一直在寻找合适的价格便宜的水合物抑制剂. 抑制剂一般要求满足如下条件: 可有效降低水合物相平衡条件、不与其他组分(气、水、土)发生化学反应、具有低黏度、低蒸气压和凝固点等. 在 3 类抑制剂(热力学抑制剂、防聚剂、动力学抑制剂)中, 后两种因为具有所需的加入量和浓度小、成本相对较低的特点, 是目前人们研究的重点.

和改变水合物热力学生成条件的热力学抑制剂不同, 动力学抑制剂通过显著降低水合物的成核速率来抑制水合物的生成. 吴德娟等人^[102]阐述了水合物动力学抑制剂——酪氨酸及其衍生物的产生及发展. 随后, 国内外各种动力学抑制剂被研究出来^[103-108]. 目前主要投入使用的有 PVP, PV-Cap, VC-713, 主要是一些水溶性的聚合物^[109]. 关于动力学抑制剂的作用机理, Makogon 和 Sloan^[110]认为, 抑制剂的活性基团在氢键的作用下被吸收到水合物晶体表面, 由此聚合物分子强迫水合物晶体以较小的曲率半径围绕聚合体或者在聚合体链间生长. 抑制剂吸收到晶体表面后, 会与甲烷分子发生作用, 从而抑制甲烷分子进入到水合物孔穴

中. 在英国和美国的油气田现场, 动力学抑制剂已大量地应用于现场试验, 取得了良好的应用效果^[111]. 国内的研究者 Hu 等人^[112]将自制的抑制剂 HY-10 应用到长庆油田的天然气输送中, 只用很少的用量就抑制了水合物的生成, 保证了冬季管线的正常运输. 动力学抑制剂的主要问题是受温度条件的限制很大, 同时抑制的活性偏低, 限制了它的适用范围.

防聚剂主要是一些聚合物和表面活性剂, 只有当水和油同时存在时才可使用. 防聚剂的使用由于不受温度条件的限制, 目前国内外发展得非常迅速, 各种类型的防聚剂被研究出来^[113-116]. 在国外陆上和海水进行了试验研究, 但尚未正式使用^[102]. 可以和动力学抑制剂结合使用, 可大大提高水合物的抑制效果. 主要的缺点是分散性能有限, 且仅在油水共存时才能抑制水合物的生成.

目前, 防止水合物生成的抑制剂大多数都是应用于天然气的管道输送中以防止由于水合物生成造成的管道堵塞.

2.5 与降压联合的其他方法

已报道的水合物沉积物中水合物分解相变阵面演化研究假设热供应充足条件下的水合物分解相变瞬间完成, 水合物沉积物仅分为未分解区和完全分解区共 2 个区域, 但实际条件下的水合物分解相变并非瞬间完成, 以分解动力学描述水合物分解相变过程, 把水合物沉积物分为未分解区、过渡区和完全分解区共 3 个区域的水合物沉积物中水合物分解相变阵面演化研究还比较少见.

对于大规模商业开采来讲, 尤其是海上作业成本高风险大的工况, 单独采用加热、降压开采方法, 水合物分解需要的热量供应慢, 且地层热损耗大, 开采效率和经济性受限. 对于我国南海软土沉积物和祁连山低渗透基质孔隙-裂隙型沉积物的水合物开采常规方法的适用性更差.

水合物分解过程中涉及几个主要的特征时间: 含相变的热传导特征时间 $t_c = h^2 / \kappa_{sh}$ 、渗流特征时间 $t_p = \mu h^2 / [k(p_g - p_d)]$ 、骨架中波传播特征时间 $t_s = h(\rho_{sh})^{0.5} / (E_{sh})^{0.5}$. 其中 h 为特征长度, κ_{sh} 为水合物沉积物热传导系数, p_g 为孔隙压力, μ 为孔隙流体黏性系数, k 为渗流系数, $p_g - p_d$ 为孔隙压力与边界压力之差, ρ_{sh} 为岩土骨架密度, E_{sh} 为岩土骨架的弹性模量. 这几个特征时间

的比值大约是 $10^9:10^6:1$. 也就是说, 热传导是其中最慢的过程, 而水合物分解必须吸收热量, 除了少量当地的温降提供热量, 大部分必须通过外部输入. 因此, 缓慢的热传导就必然成为制约水合物开采的瓶颈, 也就是水合物开采必须解决的核心. 于是除了上述几种开采方法, 人们也一直在探索其他更高效的方法, 如双水平井热水注入法、单井热吞吐法、部分氧化法、电加热辅助降压法以及 CO_2 置换辅助降压法固体挖掘法、机械挖掘-热分解方法等^[117].

双水平井热水注入法: 这种方法最早在稠油开采中使用. 即预置两口水平井: 一口生产井, 一口注入井. 生产井位于注入井下方. 首先将蒸汽从注入井中注入. 注入的蒸汽将在地层中不断上升, 形成蒸汽腔. 蒸汽通过热传导, 与热油混合等使周围冷的原油温度上升, 黏度降低, 在重力作用下, 降黏后的原油下落并进入生产井中产出. Sasaki^[118]在MH21研究财团资助下, 于2010年提出了与上述稠油开采类似的方法来开采水合物. 但是这时, 蒸汽/热水是从下方水平井注入, 在井周围形成蒸汽/热水腔, 使其中的水合物分解, 分解气上升到上方的开采井中产出. 研究表明, 这种方法在非均质储层中的效果较均质储层中好.

单井热吞吐法: 单井热吞吐法是先将高温流体如蒸汽和热水等注入进水合物层, 使地层的温度升高, 同时也升高地层压力, 这一阶段称为注热阶段. 然后关闭井口停止注热, 注入的热量会从井口逐渐向周围地层扩散, 这一阶段称为焖井阶段. 最后将地层中的水合物分解气和水以及注入的水等以一定的速度从井口抽出, 这一阶段称为生产阶段. 当日均产量明显下降时, 再开始下一周期的热吞吐. 李刚和李小森^[119]针对南海北部陆坡中段神狐暗沙东南海域附近SH7站位的水合物进行了模拟. 研究在单井中交替进行降压法和热激发法开采水合物的效率. 结果表明, 这种开采方法交替应用可以提高水合物开采速率.

部分氧化法: Sasaki等人^[120,121]于2015年提出了通过部分氧化的方法来加快水合物开采的方法. 该方法是通过添加氧化剂、催化剂和活性铁粉发生氧化反应产生热量来快速提供水合物分解所需要的热量, 加快水合物的分解. 结果表明, 采用这种方法可以使水合物分解速度明显加快. 这种方法可以分为5个步骤: 将氧化剂和催化剂注入水合物层; 活性铁粉与催化剂反应放热, 使地层温度升高, 引起水合物分解; 生产井附

近的次生天然气水合物分解; 酸和氢氧化剂中和反应放热, 进一步促进水合物分解; 由于温度和渗透率的改变增加水合物分解的效率.

电加热辅助降压法: 这种方法是直接对水合物地层施加来加热地层的方法, 从而可以克服热水/蒸汽注入法热损耗大、利用率低的问题. 电/电磁加热只要一个电炉或者电加热器就可以施行, 直接由电网供电, 对环境污染小. Minagawa^[122]于2015年提出了电加热辅助降压法, 即将降压法与电加热法相结合加速水合物分解, 分析了采用这种方法开采水合物的可行性. 通过对比常规降压法与电加热辅助降压法的开采效果, 发现电加热辅助降压法的生产速率是单纯降压法的2倍多, 在采用降压法开采水合物的同时输入很小的电能就可以明显提高天然气产量.

CO_2 置换辅助降压法: 这种开采方法是试图克服传统水合物开发方法的不足如造成环境污染, 地层破坏等而提出来的. 该方法由Gupta和Aggarwal^[123]在2014年提出, 即在两口相邻的井中分别采用 CO_2 置换和降压法开采水合物, 克服两种方法各自使用时的局限. 因为 CO_2 水合物形成放出的热量(57.9 kJ/mol)比 CH_4 水合物分解所消耗的热量(54.5 kJ/mol)大, 所以 CO_2 生成水合物时放出的热量可以用于阻止采用降压法时水合物二次生成、结冰和地层沉降而造成的渗透率降低. 该方法生成的甲烷气不需要任何的分离操作, 同时 CO_2 可以利用一些工业废气. 所以, 该方法可能会是相对比较经济、有效又环保的水合物开采方法.

抑制剂-置换法: 该方法是将抑制剂与置换方法结合进行水合物开采. 该方法是为了克服单纯采用 CO_2 置换法开采水合物时的速率慢、效率低等缺陷而提出的. 研究表明, 当将 CO_2 和浓度为20.8%的甲醇溶液同时注入地层时, 主要发生 CH_4 水合物的分解, 而 CO_2 水合物基本不生成; 而当 CO_2 和浓度为15%的甲醇溶液同时注入地层时, CH_4 水合物的分解和 CO_2 水合物的生成同时发生; 当 CO_2 和浓度为10%的甲醇溶液同时注入地层时, 主要发生 CO_2 水合物的生成, 而 CH_4 水合物几乎不分解^[124]. 因此, 选择合适的抑制剂与置换法结合, 可以加快水合物分解过程.

2.6 固体法

通过将水合物地层进行挖掘、收集等获得水合物

沉积物碎颗粒, 并通过搅拌或者其他物理化学手段使得固态水合物分离出来, 再将水合物颗粒运输到海面上的船上或岸上进行处理, 使其分解产生气体从而进行收集的方法. 缺点是技术难度高, 不可预知费用昂贵, 能量利用效率不高. 这种方法更适合水合物成藏埋深浅且大块状集中分布的情况. 唐良广等人^[33]、徐海良等人^[34]、窦斌等人^[125]、孙建业等人^[126]参考深海采矿技术和绞吸式挖泥船技术, 提出了一种海底水合物绞吸式开采方法就是这类方法中的一种, 即首先采用采掘车上的螺旋切绞刀对水合物进行切割和破碎成颗粒, 然后将颗粒利用提升泵直接输送至海面的分解池内; 最后在分解池内利用海水将水合物分解, 并将分解后的泥石输送到海底.

徐海良等人^[34]认为由于采掘车在海底切割和收集水合物的过程中没有打破其热力学平衡与压力平衡, 不会造成水合物分解的认识是存在问题的. 另外, 该方法由于需要将沉积物骨架和水合物全部输送到海面, 消耗的能量巨大, 成本高昂, 采用挖掘机直接挖掘的方式也只适用于水合物存在于海床面的情况. 目前在这方面的研究基本停留在概念上, 还缺乏深入研究.

周守为等人^[127-129]针对深水浅层水合物提出“固态流化绿色开采”方法. 在2017年5月, 在南海利用该方法进行了试采, 表明可以实施, 但是开采量还很有限. 要使其具有可行性更有说服力, 还需要更深入的工作.

实际上该方法也可以说是前述固体开采方法的改进, 容许部分固体颗粒在水下分离、水合物部分分解以节省能耗. 但是举升水合物沉积物仍然要消耗很大的能量, 水下的挖掘相当于“露天开采”, 整个挖掘面暴露于海水, 容易引发不可控的分解. 为防止水合物在输送过程中分解而加入化学剂, 增加了成本和后期除污染的困难; 将海面上分离出的沙石直接排到海床上, 需要保证不发生滑动或浊流等灾害.

3 机械-热联合开采水合物方法

机械-热开采水合物的方法是为了克服常规开采方法中传热及开采效率慢, 同时考虑到我国水合物地层的地质、力学特点而提出的一个新设想, 因此也是一个全新的概念模型, 需要攻克许多的复杂工程科学问题^[130-133].

3.1 机械-热联合开采的概念

机械-热开采水合物的基本思路是像采矿一样通过机械设备挖掘水合物地层并将水合物粉碎成小颗粒, 然后与一定温度的海水掺混, 沿管道输送一定距离后在分解仓/管道分解完毕, 将沉积物土颗粒分离回填、气体通过开采管道收集. 即基本流程是: 地下挖掘→粉碎→传送→与海水混合\分解\分离\回填→颗粒流输送→气体输送与收集(如图1).

机械-热联合开采水合物具有如下4个特点与优势:

(1) 机械开挖水合物供应足, 不受分解范围的限制. 可以在更大的空间对水合物地层进行开挖, 较容易实现商业开采所需要的日产量. 同时, 将水合物沉积物粉碎成小颗粒后, 一方面颗粒尺度减小, 缩短了热传导特征时间; 另一方面, 小颗粒、水、气在流动中热传导的速率加快. 因此, 水合物的开采效率和程度大大提高.

(2) 可以充分利用海水的巨大热量. 通过管道将温度较高(25°C)的表层海水输送到下部水合物层, 与粉碎的水合物沉积物小颗粒进行掺混, 然后通过泵送的方式, 将混合物沿管道输送. 海水的热能可以看成是无穷无尽的, 在水合物输送过程中, 这些热量高效率地供给水合物作为分解相变的潜热, 使得开采效率进一步提高.

(3) 降低地层的安全性风险. 采用常规水合物开采方法时, 随着井口周围的水合物不断分解, 地层发生软化沉降, 孔隙变小, 渗透性降低, 容易导致孔隙压力上

图1 (网络版彩图)机械-热开采流程图

Figure 1 (Color online) Schematic of procedures of mechanical-thermal hydrate production.

升, 地层容易发生滑塌或喷发等破坏且不易控制. 采用机械-热采法则可对水合物开采方式和开采区间隔进行合理设计, 同时通过开挖支护和回填等措施, 提高地层安全系数且可控.

(4) 可以考虑利用气体膨胀做功的很大能量. 有效的掺混使得水合物提升过程中很大程度的分解, 产生气体更加聚集, 容易对其膨胀作用加以利用, 做大量的功来满足注入海水或水合物沉积物的提升等.

机械-热联合开采水合物的方法相对来讲有很高的开采效率, 但更适合于具有水合物分布集中、储量大的未成岩的水合物地层. 因此, 对于不同的水合物成藏条件, 还需根据经济性、开采效率等各个方面综合考虑, 来制定合适的开采方案. 和固体流化方法相比, 机械-热联合开采水合物方法的最大特点是不需要水合物沉积物全部举升到海平面进行分解, 而是使水合物在适当高度完全的分解, 在此处进行气-液-固的分离, 最终只有分解产生的气体通过管道输送到海平面, 不仅节约了管道输送所需要的能量, 同时分解剩余的土颗粒回填到水合物地层中可以有效地降低开采过程中的地层安全性风险.

因为既要保证水合物分解过程中的流动稳定, 冰和水合物二次生成, 又要保持固体颗粒处于悬浮状态, 将粉碎的水合物沉积物颗粒直径设定在 0.1–1.0 cm 之间, 水流速度控制在 0.22–0.67 m/s 区间, 温差 5 K 以上, 混合比中水的体积分数在 0.85 以上.

3.2 分解仓内输送过程含相变多相流动量纲分析

采用类似挖煤或盾构机械原位挖掘水合物地层 (压力 p_0 , 温度为 T_0), 将挖掘的土层粉碎成直径为 d 的含水合物土块; 挖掘与粉碎的速率足够高, 可以满足供料需求, 将含水合物土块从分解仓/管道的底部侧壁填入直径为 D_c 分解仓内; 同时, 从分解仓的底部注入温度为 T_{w0} 的海水, 形成海水和含水合物土块的混合物, 其输入参数包括体流量的比例 $\varepsilon/(1-\varepsilon)$, 海水和水合物沉积物颗粒的速度比例 v_{w0}/v_{sh0} . 海水与水合物沉积物土块快速混合并达到流态化, 水合物在海水对流加热作用下逐渐分解相变产生甲烷气体, 如图 2 所示. 我们发现, 分解气体具有相当高的压力, 既使得土块加速传热与分解, 又可携带水和土块向上加速运动, 产生所谓多相混合物“突出”现象; 分解后的气体到达分解仓的上端通过采气井管收集, 分解后的土体则被输送回挖空

图 2 (网络版彩图)机械-热开采流化分解示意图

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of mechanical-thermal fluidization decomposition.

地层进行回填.

该问题中有 3 个重要的物理过程^[134]: 海水-土颗粒混合与流态化、对流传热与分解、分解气体的膨胀与突出. 需要确定的重要物理量是, 从水合物沉积物颗粒与海水掺混到水合物完全分解, 土块运动的距离 H 是多少.

基本假设: 假定挖掘水合物地层的速度足够高, 满足向分解仓供料需求; 土块直径均相等.

问题中的物理参数如下:

特征尺寸: 分解仓直径 D_c ; 粉碎后的土块直径 d .

含水合物土颗粒物性: 土块中水合物体积占比 ϕS_h ; 密度 ρ_{sh} ; 比热 C_{sh} ; 热传导系数 λ_{sh} ; 水合物分解潜热 ΔH ; 分解常数 k_d ; 水合物密度 ρ_h .

海水物性: 密度 ρ_w ; 黏滞系数 μ_w ; 比热 C_w ; 热传导系数 λ_w .

初边值条件: 体流量的比例 $\varepsilon/(1-\varepsilon)$, 速度的比例 v_{w0}/v_{sh0} ; 地层原位压力 p_0 , 温度为 T_0 ; 注入海水的温度为 T_{w0} .

其他: 重力加速度 g ; 气体常数 R ; 气体绝热指数 γ , 气体摩尔质量 M_g .

提升高度可以写为如下因果关系式:

$$H = f(D_p, D_c, R, d, h; \phi S_h, \rho_{sh}, C_{sh}, \lambda_{sh}, \Delta H, k_d; \rho_h, \rho_w, \mu_w, C_w, \lambda_w, \varepsilon/(1-\varepsilon), v_{w0}/v_{sh0}, p_0, T_0, T_{w0}; g, R, \gamma, M_g). \quad (1)$$

已知水合物分解段的分解仓/管道直径 D_c , ρ_w , v_{w0} 和 λ_w 为基本量, 上式的无量纲形式为

$$\frac{H}{D_c} = f\left(\frac{D_p}{D_c}, \frac{R}{D_c}, \frac{d}{D_c}, \frac{h}{D_c}, \phi S_h, \frac{\rho_{sh}}{\rho_w}, \frac{\rho_{sh} C_{sh} v_{sh0} d}{\lambda_{sh}}, \frac{\Delta H}{C_w(T_{w0}-T_0)}, \frac{\rho_h v_{w0}}{k_d p_0}, \frac{\rho_h}{\rho_w}, \frac{\rho_w v_{w0} D_c}{\mu_w}, \frac{C_w \mu_w}{\lambda_w}, \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}, \frac{v_{w0}}{v_{sh0}}, \frac{p_0}{\rho_w v_{w0}^2}, \frac{T_{w0}-T_0}{T_0}, \frac{v_w^2}{g D}, \frac{\gamma \rho_w R T_0}{p_0 M_g}\right). \quad (2)$$

水和含水合物土块的密度和传热系数、水合物的分解系数保持一定, 并考虑到挖掘地层的速度(R/D_c , h/D_c)足以满足供料, 那么上式可继续简化:

$$\frac{H}{D_c} = f\left(\frac{D_p}{D_c}, \frac{d}{D_c}, \frac{\rho_w v_{w0} d}{\mu_w}, \frac{v_{w0}^2}{g d}, \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}, \frac{v_{w0}}{v_{sh0}}, \frac{T_{w0}-T_0}{T_0}\right). \quad (3)$$

各个无量纲控制参数的物理意义如下: D_p/D_c 为供水口直径与分解仓直径的比; d/D_c 为土块直径与分解仓直径的比; $\frac{\rho_w v_{w0} d}{\mu_w}$ 为 Re 数, 表示土块惯性效应与流体黏性效应的比; $\frac{v_{w0}^2}{g d}$ 为 Fr 数, 表示土块惯性效应与重力效应的比; $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$ 为含水合物土块与水的体积比; $\frac{v_{w0}}{v_{sh0}}$ 为进口供水速率与供料速率的比; $\frac{T_{w0}-T_0}{T_0}$ 为进水对含水合物土块的温差, 表征供热能力.

还需考虑产气速率控制、采气井管稳定流动控制、分解仓内窜流或堵塞控制.

为了获得更实用、更经济的开采方法, 对于其他方法的探索, 还应该进行更深入的研究. 随着技术的发展, 加强与水下生产系统、水下空间站利用、智能开采系统以及与其他矿藏如海底锰矿、深海油气开采的结合等.

4 水合物分解过程解耦

一般来说, 水合物沉积物包含固态水合物、固态岩土骨架、孔隙水和气体四相介质. 如果考虑置换法, 则还有 CO_2 等介质. 水合物开采涉及热传导、相变、渗流和应力变化4个效应^[135]. 控制这4个物理效应的特征时间可表示为: 热传导特征时间 $t_c = h^2/\kappa_{sh}$, 相变特征时间 $t_d = \rho_h/[k_d \cdot (p_e - p_g) \cdot A_s]$, 渗流特征时间 $t_p = \mu \cdot h^2/[k(p_g$

$-p_d)]$, 应力传播特征时间 $t_s = h(\rho_{sh})^{0.5}/(E_{sh})^{0.5}$, 其中, h 为特征长度, κ_{sh} 为热传导系数, ρ_h 为水合物密度, k_d 为相变常数, p_e 为水合物相平衡压力, p_g 为孔隙压力, A_s 为颗粒比表面积, μ 为孔隙流体黏性系数, k 为渗流系数, $p_g - p_d$ 为孔隙压力与边界压力之差, ρ_{sh} 为岩土骨架密度, E_{sh} 为岩土骨架的弹性模量. 温度为303.15 K时水合物的相平衡压力, 特征时间之比约为 $t_c:t_d:t_p:t_s = 10^9:10^7:10^6:1$.

从这4个物理效应的特征时间的差别来看, 热传导效应最慢, 渗流效应比热传导效应快3个数量级, 渗流效应又比应力传播效应快6个数量级. 因此, 水合物的分解过程可以通过解耦来分析. 比如, 对于注热开采^[134], 首先由水合物沉积物的热传导过程确定注热一段时间时的温度场分布; 然后根据温度场分布, 结合水合物相变动力学分析相变过程; 接着由水合物相变生成的气和水确定孔隙压力, 进而分析渗流; 最后由渗流后地层的孔隙压力分布确定有效应力及变形. 将这个过程不断重复进行, 就可以获得水合物注热开采时地层的全部响应过程. 对于降压开采, 由于传热不会先于渗流发生, 故首先分析地层内部压力与边界压差作用下的渗流过程, 从而确定降压一段时间后地层中的孔隙压力分布; 由渗流确定的孔隙压力分布, 结合水合物相变动力学分析水合物相变分解, 从而获得水合物分解生成的水和气; 水合物相变分解将吸热, 而地层传热很慢, 因此水合物分解区的地层温度将下降, 从而引起周围地层热量向水合物分解区传导, 即此时需要分析热传导过程; 最后分析孔隙压力变化和温度变化引起的地层应力和变形变化. 重复这个过程, 就可以获得降压开采的地层全部响应过程.

以前的分析多数是将水合物分解过程中的地层分为水合物完全分解区和未分解区. 实际上, 在完全分解区和未分解区之间存在一个过渡区, 即部分分解区^[130,135]. 对于降压开采, 边界降压后, 压降迅速向远处传递. 甲烷水合物由于降压而分解的相变阵面也迅速传播至压降的前锋处. 短时间内, 全部区域均为部分分解区, 即分解相变过渡区厚度与降压前锋相同. 水合物只有吸收足够的相变潜热之后才能发生分解而产生天然气和孔隙水. 但是一般在降压开采时, 当地地层供热不足, 甲烷水合物分解引起当地温度下降, 温度压力降到相平衡条件以下, 水合物分解即停止, 直到周围地层的热传导前锋到达, 热量能连续供给, 才会逐渐

分解完全. 此时地层分为完全分解区、过渡区和未完全分解区. 对于注热开采, 只有热传导前锋到达的地方, 水合物才会开始分解, 而水合物分解相变也是一个慢过程, 因此, 在热传导前锋到达一定时间后, 当地的水合物才会完全分解. 也就是说, 在热波及的区域, 只有热先传到的区域才发生水合物的完全分解. 于是地层也同样分为水合物完全分解区、过渡区和未分解区. 因此, 甲烷水合物降压/加热分解效率均由热传导效应控制, 而一般的水合物地层传热条件都较差, 这从根本上决定了传统的水合物开采方法效率比较低. 单纯地提高热源温度或增加降压幅度对于提高水合物分解效率效果甚微, 传热效率低是提高甲烷水合物分解效率的瓶颈.

一般情况下, 在实际的水合物降压开采初期, 由于周围地层温度较高, 降压分解区内的水合物均能够分解产生天然气, 产气速度较大; 在降压开采后期, 由于周围地层温度降低, 受向水合物地层的传热速率下降以及冰或二次水合物生成的影响, 降压分解区内的水合物分解减速甚至停止, 降压效果变差, 导致该时段的产气速度明显降低. 降压法应用于周围地层温度较高, 传热条件和渗透性均较好的水合物地层效果最佳, 但是对于我国南海水合物地层中水合物商业化开采, 降压开采时解决传热效率低下的问题非常困难.

虽然多数情况下, 水合物地层及覆盖层的渗透性低且温度不高. 但是也不排除在有些海底水合物地区, 由于地层包括覆盖层的渗透率高且周围地层温度也较高, 或者水合物开采过程中可能由于水合物分解形成的高气压或压裂等行为而在覆盖层中形成裂缝等, 增大覆盖层渗透率, 这样水合物分解后, 气体从井口抽走, 引起周围地层热量及海水向水合物层输送. 一旦输送的热量速率超过水合物分解需要消耗的热量, 水合物分解速度和地层温度就会快速上升, 系统进入不稳定状态及不可控状态. 这种情况必须在实际工程避免发生.

5 现场试采及分析

目前世界上已在5个国家开展了涵盖冻土区和海底水合物区的水合物现场试采. 这几次试采, 一方面对前期研究结果进行了检验, 一方面也提供了丰富的现场第一手的产气过程、监测效果、地层安全等方面的

资料, 为我们今后的研究和商业化开采提供了参考. 针对水合物试采和开采过程相关物理参数变化的监测, 能够获得开采方案、灾害防治措施和配套设施制定和规划所需要的基础数据. 主要监测的数据有: 地面压强、温度和循环速率; 采气总量和采气速率; 井底压强和温度以及气体、液体组分和含量等, 根据这些监测数据可以计算和评价出水合物地层的温度和压力分布、含气量、水合物储量和水合物分解范围等^[131].

5.1 麦索亚哈气田天然气水合物的开采

位于前苏联西西伯利亚西北部的麦索亚哈(Mes-soyakha)气田于20世纪60年代末进行商业性开采. 后来发现该气田的上方存在天然气水合物藏, 其上方冻土层厚度在500 m以上. 开始采用降压法进行开采^[136,137], 后期结合化学抑制剂法(甲醇、氯化钙等)进行开采. 截止到2005年1月, $6.9 \times 10^9 \text{ m}^3$ 天然气是由水合物分解得到的^[138], 水合物沉积层的孔隙度为16%–38%, 绝对渗透率为10–1000 mD, 地温梯度为4.2°C/100 m, 残余水饱和度为29%–50%, 初始地层压力8.0 MPa, 水合物地层的水合物饱和度、气体饱和度和水饱和度分别为20%, 40%和40%, 气藏的气体饱和度和水饱和度分别为40%和60%.

水合物的分解提高了天然气的开采气量, 并保障了长期持续稳定的生产. 气田开采的产气量在开采初期保持很高的速率, 自1982年以来, 虽然产气量有所变化, 但气田压力基本保持恒定. Makogon等人^[136]认为这是由于产气量与水合物分解出的天然气量相持平所致. 据估算, 截止到2004年1月1日, 麦索亚哈气田累计产气量的一半以上是水合物分解的产物. 虽然对麦索亚哈地区水合物藏的开采只能算是气田开采的副产品, 但是使人们首次认识到水合物可成为一种天然能源, 增强了人们开采水合物藏的信心.

5.2 加拿大Mallik冻土带水合物试采

如果说麦索亚哈地区水合物藏的开采只是偶然, 那么对于Mallik地区的水合物试采项目则是由日本、加拿大、美国等多国联合设计和开展的, 200多位科学家参加的大型国际合作项目. 该项目在Mallik5L-38水合物井位进行试生产. 分别在2002年和2008年进行了两次试采^[42,139–142].

该地区的地层中天然气属于热解气, 永久冻土层厚度在420–480 m之间. 地层以砂岩为主, 夹杂少量页岩, 地层温度在8°C–12°C之间, 初始地层压力为7.8 MPa. 天然气地层厚度约77 m. 水合物分布在许多横向连续的砂岩地层内, 被页岩和粉砂岩互层隔开. 水合物地层厚度约40 m, 孔隙度为16%–38%, 渗透率平均值为125 mD, 含水饱和度平均值为40%.

“Mallik 2002”项目采用的是热水循环的注热法试生产. 整个开采过程生产气体总量为468 m³. 根据水合物现场试生产产气速率和产气量随时间的变化数据, 产气过程有3个峰值, 分别是10, 45和80 h. 在35–55 h时间段内有着最高的产气速率. 从产气效果看来, 注热法开采效率很低, 很难满足大规模商业开采的要求.

2008年冬季进行了“Mallik 2007”试采项目, 采用降压与注热联合法. 试采时间6 d, 天然气产量达到2000–4000 m³/d, 累积产量约为13000 m³. 这次试采表明, 降压法是该地区水合物开采的可行选择.

这两次试采使人们认识到降压开采较注热法更为有效, 但是产气速率和产气量仍然离商业开采的要求甚远. 需要深入地研究探索开采水合物的优化方法.

5.3 美国Alaska水合物试采

2012年康菲石油公司等在美国阿拉斯加Prudhoe Bay Unit地区开展了CO₂-CH₄置换和降压联合法的水合物试采, 称为“Ignik Sikumi现场试采”^[99,143–147]. 这次试采共进行了30 d, 采气2.4万方, 日最高产气量5000 m³. 该区的沉积物类型为砂质多孔介质, 沉积物的孔隙度40%, 绝对渗透率1000 mD, 水合物层的埋藏深度约650 m, 水合物层厚度约20 m, 水合物饱和度约70%, 温度在2.0°C–6.5°C之间, 水合物层下方为页岩.

这次试采试验主要分2个过程: (1) CO₂和N₂混合气体注入阶段(2/15/2012–2/28/2012), 历时13 d. 注入的气体总量约为6000 m³. 其中, CO₂和N₂的注入体积分数分别约为23%和77%. (2) 降压试采过程, 整个过程中, 压力和温度变化趋势基本一致, 温度由约4.7°C下降到0.6°C. 整个过程中, 产气速率最高约5000 m³/d, 产气总量接近28000 m³.

这次试采, 利用CO₂-N₂混合注入解决了地层中的游离水抑制CO₂水合物形成的问题, 证实了CO₂注入是可持续的, 采用降压和置换两种方法联合开采陆上水合物是可行的. 但是水合物地层中的物理化学反应复

杂, 目前还很难确定. 这样的开采方法对于深海水合物开采则显得开采效率低, 经济性差, 还很难用于大规模的商业开采.

5.4 日本Nankai海槽

2013年在渥美半岛-志摩半岛附近利用降压法进行了为期6 d的第一次海域试采^[148,149]. 当地水深1000 m, 水合物在海床下约300 m的砂质地层中, 最高日产2.5万方, 共产气约12万方. 生产中将井内压力降至5 MPa, 成功获得了日产2万方甲烷气和200方水的成果. 但是由于出砂严重造成机械磨损和堵塞, 被迫将原计划的2周试采时间改为6 d. 试采过程中的监测信息表明, 第6天时产气的甲烷水合物分解范围已达到20 m处的监测井处, 部分砂层的温度在水合物分解期间降低.

于2017年4–6月进行了第二次试采, 地点靠近第一次试采区, 水合物位于海床下约350 m的地层中. 这次试采仍然采用降压法, 先后在两口井中开采, 共进行了36 d, 采出气23.5万方, 其中在第一口井中开采了12 d, 共产出气体3.5万方, 在第二口井中进行了24 d, 共采出气体20万方. 试采结果表明: 含水合物砂土储层中水合物的降压开采, 一方面在颗粒级配较宽时, 水合物分解以及孔隙流体压力梯度的增加, 容易导致储层中细颗粒的剥离、运移以及冲刷, 另一方面细颗粒运移也可能堵塞渗流通道, 导致局部非均匀性, 从而影响开采. 因此, 这是亟需解决的关键科学问题.

5.5 中国南海海域首次试采

2017年5–7月在南海神狐海域进行了试采, 水合物位于1266 m的水下, 海床下203–277 m的泥质粉砂地层中. 储层温度为13°C–14°C, 水合物饱和度约为0.4, 孔隙度约为0.5, 水合物土层密度约为1800 kg/m³. 采用的是降压法, 共开展了60 d, 采出气体约30多万方, 最高日产量3.5万方. 日产气量的变化如图3所示.

试采表明此次采用的降压开采方法, 一方面降低储层孔隙流体压力, 引起水合物的分解, 另一方面通过将未分解区域的较高温度的流体向井筒抽取, 会增强对流传热效应, 加热水合物正在分解的区域. 该方法适合富水储层且地层渗透性较好的情况, 宜与其他方法联合, 提高采收效率.

图 3 中国南海试采产气情况

Figure 3 Change of gas production rate in trial production with time in the South China Sea.

5.6 天然气水合物固态流化试采

2017年5月, 中海油在南海北部荔湾, 利用深水工程勘察船“海油石油708”, 在水深1310 m、水合物矿体埋深117–196 m海域处, 采用固态流化方法进行了水合物的试采^[150].

水合物层岩性主要为泥岩、粉砂质泥岩、泥质粉砂岩和粉砂岩, 地层平均孔隙度43%, 平均含水合物饱和度40%. 这次试采实际获得气体 81 m^3 , 气体中甲烷含量达99.2%–99.8%.

固态流化开采技术是将地层粉碎成固体颗粒, 以类似泥浆的形式输送到海洋平台, 再进行分解采气. 但沉积物的提升耗能过大, 如果开采区域大, 也需要对海底土层稳定性进行评估, 避免地质灾害和大规模的甲烷泄漏.

这些试采说明, 单纯的注热开采效率非常低下, 降压开采是可行的但效率也不高, 同时在砂质区会引起严重的出砂等危害. 在实际水合物开采工程中, 与试采不同, 每个海洋平台往往设置多井, 适应地质和储层条件, 形成有利于开采及安全的井网, 多井和井网便于多种开采手段联合, 优化能量利用效率, 提高开采效率, 以实现持续稳定高效产气的效果. 因此需要针对不同水合物区的特点, 探索高效安全的开采方法.

同时在开采期间和之后, 现场监测对于产量评估和开采过程控制, 以及地层的安全和环境效应评估都非常重要.

要使水合物开采技术满足商业化开采的要求, 还需要开展全面的勘探, 获得准确的资源量和精细的储层评价, 同时还需要实现各项技术装备和技术从概念设计、基础设计、工程设计到功能测试、系统集成测试再到示范、推广的完整过程. 最后达到装备可靠, 产量持续且经济, 环境影响和灾害可控, 法规制度完善等. 针对不同的储层条件, 选取合适的开采方法, 尤其是考虑不同方法的联合以及井的布置, 优化热量的利用效率, 最终实现水合物的高效、安全、经济开采.

6 结论与展望

本文对水合物开采研究及试采现状进行了评述, 系统总结了当前提出的几种主要的水合物开采方法的机制及优缺点, 试采中经验及问题, 重点分析了机械-热采方法的优势及今后的研究重点.

制定水合物开采方案需要结合不同的水合物成藏特点, 包括水合物开采目标区域大小和储量、地质特征、沉积层的物理化学特征、水合物饱和度、温度和压力条件、渗流和其他力学参数等, 确定合适的高效、安全、经济的水合物开采方法.

机械-热开采水合物是一种新提出的高效、安全水合物开采方法, 更适合于储量大、分布较集中, 比如沉积层力学和渗流参数差的水合物“金字塔”底部区域的水合物开发. 如何使得这种新方法能够更加经济和安全以及能量效率利用率更高.

要实现最终的水合物商业化开发, 还需要科学理论的突破和技术装备的研发, 系统地开展技术示范工作, 确保产气量的长期性和经济性, 环境和灾害可控, 装备可靠, 形成可指导我国水合物产业化实施的勘查开发规范标准、自主的技术装备等.

参考文献

- Englezos P. Clathrate hydrates. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32: 1251–1274
- Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases. New York: Marcel Dekker, 1998. 18–28
- Koh C A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. *Chem Soc Rev*, 2002, 31: 157–167
- Chen G J, Sun C Y, Ma Q L. Science and Technology of Gas Hydrates (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2007 [陈光进, 孙长宇,

- 马庆兰. 气体水合物科学与技术. 北京: 化学工业出版社, 2007]
- 5 Ginsburg G D, Soloviev V A. Methane migration within the submarine gas-hydrate stability zone under deep-water conditions. *Mar Geol*, 1997, 137: 49–57
 - 6 Martin J B, Kastner M, Henry P, et al. Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge. *J Geophys Res*, 1996, 101: 20325–20345
 - 7 Yao B C. Preliminary exploration of gas hydrate in the northern margin of the South China Sea (in Chinese). *Marin Geol Quat Geol*, 1998, 18: 11–18 [姚伯初. 南海北部陆缘天然气水合物初探. 海洋地质与第四纪地质, 1998, 18: 11–18]
 - 8 Zhu Y H, Wu B H, Lu Z Q. The prospecting for gas hydrate offshore China (in Chinese). *Miner Depos*, 2001, 2: 174–180 [祝有海, 吴必豪, 卢振权. 中国近海天然气水合物找矿前景. 矿床地质, 2001, 2: 174–180]
 - 9 Wu N Y, Yang S X, Wang H B, et al. Gas-bearing fluid influx sub-system for gas hydrate geological system in Shenhu Area, Northern South China Sea (in Chinese). *Chin J Geophys*, 2009, 52: 1641–1650 [吴能友, 杨胜雄, 王宏斌, 等. 南海北部陆坡神狐海域天然气水合物成藏的流体运移体系. 地球物理学报, 2009, 52: 1641–1650]
 - 10 Chen D F, Su Z, Feng D, et al. Formation and its controlling factors of gas hydrate reservoir in marine gas vent system (in Chinese). *J Trop Oceanogr*, 2005, 24: 38–46 [陈多福, 苏正, 冯东, 等. 海底天然气渗漏系统水合物成藏过程及控制因素. 热带海洋学报, 2005, 24: 38–46]
 - 11 Kvenvolden K A, Lorenson T D. The global occurrence of natural gas hydrate. *Geophys Monogr*, 2001, 124: 3–18
 - 12 Trehu A M, Bohrmann G, Rack F R, et al. Proc. ODP, Initial reports 204, Ocean Drilling Program, Texas A&M Un., College Station TX 77845–9547, USA, 2003
 - 13 Jin C S, Wang J Y, Zhang G X. Factors affecting natural gas hydrate stability zone in the South China Sea (in Chinese). *Miner Depos*, 2005, 24: 388–397 [金春爽, 汪集旻, 张光学. 南海天然气水合物稳定带的影响因素. 矿床地质, 2005, 24: 388–397]
 - 14 Gong J M, Wang H X, Chen J W, et al. Distribution model for gas hydrate in sediments (in Chinese). *Mar Geol Lett*, 2004, 20: 6–8 [龚建明, 王红霞, 陈建文等. 天然气水合物在沉积地层中的分布模式. 海洋地质动态, 2004, 20: 6–8]
 - 15 Wu N Y, Zhang H Q, Su X, et al. High concentrations of hydrate in disseminated forms found in very fine-grained sediments of Shenhu area, South China Sea. *Terra Nostra*, 2007, 12: 236–237
 - 16 Zhu Y H, Zhang Y Q, Wen H J, et al. Gas hydrates in the Qilian Mountain permafrost and their basic characteristics (in Chinese). *Acta Geosci Sin*, 2010, 31: 7–16 [祝有海, 张永勤, 文怀军, 等. 祁连山冻土区天然气水合物及其基本特征. 地球学报, 2010, 31: 7–16]
 - 17 Zhang H T, Zhu Y H. Survey and research on gas hydrate in permafrost region of China (in Chinese). *Geol Bull China*, 2011, 30: 1809–1815 [张洪涛, 祝有海. 中国冻土区天然气水合物调查研究. 地质通报, 2011, 30: 1809–1815]
 - 18 Boswell R, Collett T S. The gas hydrates resource pyramid. Fire in the ice, Methane hydrate newsletter, US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2006, Fall Issue, 5–7
 - 19 White M D, Wurster S K, McGrail B P. Numerical studies of methane production from Class 1 gas hydrate accumulations enhanced with carbon dioxide injection. *Mar PetGeol*, 2011, 28: 546–560
 - 20 Moridis G J. Numerical studies of gas production from methane hydrates. *SPE J*, 2003, 32: 359–370
 - 21 Moridis G J, Sloan E D. Gas production potential of disperse low-saturation hydrate accumulations in oceanic sediments. *Energy Convers Manage*, 2007, 48: 1834–1849
 - 22 Kayen R E, Lee H J. Pleistocene slope instability of gas hydrate-laden sediment on the Beaufort sea margin. *Mar Geotech*, 1991, 10: 125–141
 - 23 Milkov A V. Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates. *Mar Geol*, 2000, 167: 29–42
 - 24 Makogon Y F. Hydrate of Natural Gas. Oklahoma: PennWell Publishing Co., 1981
 - 25 Moridis G J, Reagan M T. Strategies for gas production from oceanic Class 3 hydrate accumulations. In: Proceedings of the Offshore Technology Conference. Houston, 2007
 - 26 Moridis G J, Reagan M T. Gas production from Class 2 hydrate accumulations in the permafrost. In: Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Anaheim, 2007
 - 27 Stevens J C, Howard J J, Baldwin B A. Experimental hydrate formation and gas production scenarios based on CO₂ sequestration. In: Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, 2008
 - 28 Moridis G J, Reagan M T, Boyle K, et al. Evaluation of a deposit at the PBU L-106 Site, North Slope, Alaska, for a potential long term test of gas production from hydrates. In: Proceedings of the SPE Western Regional Meeting. Anaheim, 2010
 - 29 Handa Y P, Stupin D Y. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica

- gel pores. *J Phys Chem*, 1992, 96: 8599–8603
- 30 Waite W F, Winters W J, Mason D H. Methane hydrate formation in partially water-saturated Ottawa sand. *Am Miner*, 2004, 89: 1202–1207
- 31 Kneafsey T J, Tomutsa L, Moridis G J, et al. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample. *J Pet Sci Eng*, 2007, 56: 108–126
- 32 Marcelle-De Silva J, Dawe R. Towards commercial gas production from hydrate deposits. *Energies*, 2011, 4: 215–238
- 33 Tang G L, Feng Z P, Li X S, et al. A new production method for offshore seep gas hydrate reservoir (in Chinese). *Energ Eng*, 2006, 1: 15–18 [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. *能源工程*, 2006, 1: 15–18]
- 34 Xu H L, Lin L C, Wu W R, et al. Cutter-suction exploitation mode of marine gas hydrate (in Chinese). *Acta Sci Nat Univ Sunyatseni*, 2011, 50: 48–52 [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. *中山大学学报(自然科学版)*, 2011, 50: 48–52]
- 35 Matsukuma Y, Miwa M, Inoue G, et al. Study of recovery system of methane hydrate using gas lift method. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*. Vancouver, 2008
- 36 Ji C, Ahmadi G, Smith D H. Constant rate natural gas production from a well in a hydrate reservoir. *Energy Convers Manage*, 2003, 44: 2403–2423
- 37 Bai Y H, Ye C M, Li Q P, et al. Advances in exploitation models of gas hydrate and their prospects (in Chinese). *China Offshore Oil Gas*, 2009, 21: 251–256 [白玉湖, 叶长明, 李清平, 等. 天然气水合物开采模型研究进展与展望. *中国海上油气*, 2009, 21: 251–256]
- 38 McGuire P L. Recovery of gas from hydrate deposits using conventional technology. In: *SPE Unconventional Gas Recovery Symposium*. Pittsburgh, 1982. 373–379
- 39 Yousif M H, Abass H H, Selim M S, et al. Experimental and theoretical investigation of methane-gas-hydrate dissociation in porous media. *SPE Reservoir Eng*, 1991, 6: 69–76
- 40 Kim H C, Bishnoi P R, Heidemann R A, et al. Kinetics of methane hydrate decomposition. *Chem Eng Sci*, 1987, 42: 1645–1653
- 41 Sun X, Nanchary N, Mohanty K K. 1-D modeling of hydrate depressurization in porous media. *Transp Porous Media*, 2005, 58: 315–338
- 42 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 Pet Sci Eng*, 2004, 43: 219–238
- 43 Hong H, Pooladi-Darvish M, Bishnoi P R. Analytical modelling of gas production from hydrates in porous media. *J Can Pet Tech*, 2003, 42: 45–56
- 44 Sung W, Kang H. Experimental investigation of production behaviors of methane hydrate saturated in porous rock. *Energy Sources*, 2003, 25: 845–856
- 45 Lee J, Park S, Sung W. An experimental study on the productivity of dissociated gas from gas hydrate by depressurization scheme. *Energy Convers Manage*, 2010, 51: 2510–2515
- 46 Sun J Y, Ye Y G, Liu C L, et al. Experimental research of gas hydrate dissociation in sediments by depressurization method (in Chinese). *Geoscience*, 2010, 24: 614–621 [孙建业, 叶渝光, 刘昌岭, 等. 沉积物中天然气水合物减压分解实验. *现代地质*, 2010, 24: 614–621]
- 47 Li S X, Chen Y M, Wang X H, et al. Experimental study on synthesis and depressurization of natural gas hydrate in sand filling model (in Chinese). *Oil-Gasfield Surf Eng*, 2009, 28: 1–3 [李淑霞, 陈月明, 王晓红, 等. 填砂模型中天然气水合物合成及降压分解实验研究. *油气田地面工程*, 2009, 28: 1–3]
- 48 Nazridoust K, Ahmadi G. Computational modeling of methane hydrate dissociation in a sandstone core. *Chem Eng Sci*, 2007, 62: 6155–6177
- 49 Corey A T. The interrelation between gas and oil relative permeability. *Prodac Month*, 1954, 19: 38–41
- 50 Chen Y M, Liu Y P, Zhang X J, et al. Numerical simulation of natural gas hydrate production by depressurization in salt-water system (in Chinese). *J Chin Univ Petrol*, 2009, 33: 80–84 [陈月明, 刘亚平, 张新军, 等. 盐水体系中天然气水合物降压开采数值模拟. *中国石油大学学报*, 2009, 33: 80–84]
- 51 Cheng Y F, Shen H C, Zhao Y Z, et al. Numerical simulation with finite element method on natural gas hydrate decomposition by depressurization in porous media (in Chinese). *J China Univ Petrol*, 2009, 33: 85–89 [程远方, 沈海超, 赵益忠, 等. 多孔介质中天然气水合物降压分解有限元模拟. *中国石油大学学报*, 2009, 33: 85–89]
- 52 Bai Y H, Li Q P. Simulation of gas production from hydrate reservoir by the combination of warm water flooding and depressurization (in Chinese). *Sci China Tech Sci*, 2011, 41: 262–268 [白玉湖, 李清平. 注温水-降压法联合开采天然气水合物藏模拟. *中国科学: 技术科学*, 2011, 41: 262–268]
- 53 Kimoto S, Oka F, Fushita T, et al. A chemo-thermo-mechanically coupled numerical simulation of the subsurface ground deformations due to

- methane hydrate dissociation. [Comput Geotech](#), 2007, 34: 216–228
- 54 Rutqvist J, Moridis G J. Development of a numerical simulator for analyzing the geomechanical performance of hydrate-bearing sediments. In: The 42nd US Rock Mechanics Symposium and 2nd US-Canada Rock Mechanics Symposium. San Francisco, 2008
- 55 Shen H C, Cheng Y F, Hu X Q. Numerical simulation of near wellbore reservoir stability during gas hydrate production by depressurization (in Chinese). *Petrol Drilling Tech*, 2012, 40: 76–81 [沈海超, 程远方, 胡晓庆. 天然气水合物降压开采近井储层稳定性数值模拟. 石油钻探技术, 2012, 40: 76–81]
- 56 Konno Y, Masuda Y, Akamine K, et al. Sustainable gas production from methane hydrate reservoirs by the cyclic depressurization method. [Energy Convers Manage](#), 2016, 108: 439–445
- 57 Si N, An L, Deng H, et al. Discussion on natural gas hydrate production technologies (in Chinese). *China Petrol Expl*, 2016, 21: 52–61 [思娜, 安雷, 邓辉, 等. 天然气水合物开采技术研究进展及思考. 中国石油勘探, 2016, 21: 52–61]
- 58 Kamath V A. A perspective on gas production from hydrate. In: The JNOC's Methane hydrate International Symposium. Chiba City: Japan National Oil Corporation, 1998. 87–92
- 59 Wan L H, Li X S, Li G. An experimental study on dissociation behavior of methane hydrate under hot brine stimulation (in Chinese). *Mod Chem Ind*, 2008, 28: 47–50 [万丽华, 李小森, 李刚. 热盐水分解甲烷水合物实验研究. 现代化工, 2008, 28: 47–50]
- 60 Song Y C, Ruan X K, Liang H F, et al. Research advance in thermal recovery of natural gas hydrate (in Chinese). *Chin J Proc Eng*, 2009, 9: 1035–1040 [宋永臣, 阮徐可, 梁海峰, 等. 天然气水合物热开采技术研究进展. 过程工程学报, 2009, 9: 1035–1040]
- 61 Holder G D, Angel P F, Godbole S P. Simulation of gas production from a reservoir containing both gas hydrates and free natural gas. In: Proceedings of 57th Society of Petroleum Engineers Technology Conference. New Orleans: International Society of Petroleum Engineers, 1982. 1–6
- 62 Selim M S, Sloan E D. Heat and mass transfer during the dissociation of hydrates in porous media. [AIChE J](#), 1989, 35: 1049–1052
- 63 Ullerich J W, Selim M S, Sloan E D. Theory and measurement of hydrate dissociation. [AIChE J](#), 1987, 33: 747–752
- 64 Selim M S, Sloan E D. Modeling of the dissociation of an *in-situ* hydrate. In: Proceedings of the 1985 California Regional Meeting. Bakersfield: Society of Petroleum Engineers, 1985. 75–79
- 65 Li G, Tang L G, Huang C, et al. Thermodynamic evaluation of hot brine stimulation for natural gas hydrate dissociation (in Chinese). *CIESC J*, 2006, 57: 2033–2038 [李刚, 唐良广, 黄冲, 等. 热盐水开采天然气水合物的热力学评价. 化工学报, 2006, 57: 2033–2038]
- 66 Zhang X H, Lu X B, Li Q P, et al. Heat transfer analysis in hydrate deposits with phase transformation (in Chinese). *Sci China-Phys Mech Astron*, 2010, 40: 1028–1034 [张旭辉, 鲁晓兵, 李清平, 等. 水合物沉积层中考虑相变的热传导分析. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2010, 40: 1028–1034]
- 67 Roadifer R D, Godbole S P, Kamath V A. Thermal model for establishing guidelines for drilling in presence of hydrates. In: Proceedings of the 1987 California Regional Meeting. Bakersfield: Society of Petroleum Engineers, 1987. 8–10
- 68 Durgut I, Parlaktuna M. A numerical method for the gas production process in gas hydrate reservoirs. In: Proceedings of the Second International Conference on Natural Gas Hydrates. Toulouse: Tapir Academic Press, 1996. 549–556
- 69 Swinkels W J A M, Drenth R J J. Thermal reservoir simulation model of production from naturally occurring gas hydrate accumulations. [SPE Reserv Eval Eng](#), 2000, 3: 559–566
- 70 Uchida T, Takeya S, Chuvilin E M, et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads. [J Geophys Res](#), 2004, 109: B05206
- 71 Moridis G J, Apps J, Pruess K. EOSHYDR: A TOUGH2 module for CH₄-hydrate release and flow in the subsurface. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL-42386, 1998
- 72 Moridis G J, Collet T S, Dallimore S R. Numerical studies of gas production from several CH₄ hydrate zones at the Mallik site. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL-50257, 2002
- 73 Tang L G, Xiao R, Li G. Experimental investigation of production behavior of gas hydrate under thermal stimulation (in Chinese). *Chin J Proc Eng*, 2006, 6: 548–553 [唐良广, 肖睿, 李刚. 热力法开采天然气水合物的模拟实验研究. 过程工程学报, 2006, 6: 548–553]
- 74 Ebinuma T. Method for dumping and disposing of carbon dioxide gas and apparatus therefor. US Patent, US 5261490 A, 1993
- 75 Ohgaki K, Takano K, Sangawa H, et al. Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates. Phase equilibria for CO₂-CH₄ mixed hydrate system. [J Chem Eng Jpn/JCEJ](#), 1996, 29: 478–483
- 76 Anderson R, Llamado M, Tohidi B, et al. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous

- silica. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 3507–3514
- 77 Akihiro H. Phase equilibrium and comparison of formation speeds of CH₄ and CO₂ hydrate below the ice point. In: *Proceedings of The Fifth International Conference on Gas Hydrates*. Norway, 2005
- 78 Li Z Z, Guo X Q, Chen G J, et al. Experimental and kinetic studies on methane replacement from methane hydrate formed in SDS system by using pressurized CO₂ (in Chinese). *CIESC J*, 2007, 58: 1197–1202 [李遵照, 郭绪强, 陈光进, 等. CO₂置换CH₄水合物中CH₄的实验和动力学. 化工学报, 2007, 58: 1197–1202]
- 79 Ota M, Morohashi K, Abe Y, et al. Replacement of CH₄ in the hydrate by use of liquid CO₂. *Energy Convers Manage*, 2005, 46: 1680–1691
- 80 McGrail B P, Zhu T, Hunter R B, et al. A new method for enhanced production of gas hydrate with CO₂. In: *AAPG Hedberg Conference*. Vancouver, 2004
- 81 Ota M, Saito T, Aida T, et al. Macro and microscopic CH₄-CO₂ replacement in CH₄ hydrate under pressurized CO₂. *AIChE J*, 2007, 53: 2715–2721
- 82 Uchida T, Takeya S, Ebinuma T, et al. Replacing methane with CO₂ in clathrate hydrate: Observations using raman spectroscopy. In: *Proceeding of 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Collingwood: CSIRO Publishing, 2001. 523–527
- 83 Zhou X T, Fan S S, Liang D Q. Advancement in research on replacement of CH₄ from hydrate with CO₂ (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2006, 25: 524–527 [周锡堂, 樊栓狮, 梁德青. CO₂置换开采天然气水合物研究进展. 化工进展, 2006, 25: 524–527]
- 84 Baldwin B A, Stevens J, Howard J J, et al. Using magnetic resonance imaging to monitor CH₄ hydrate formation and spontaneous conversion of CH₄ hydrate to CO₂ hydrate in porous media. *Magn Reson Imag*, 2009, 27: 720–726
- 85 Jung J W, Santamarina J C. CH₄-CO₂ replacement in hydrate-bearing sediments: A pore-scale study. *Geochem Geophys Geosyst*, 2010, 11: Q0AA13
- 86 Zhou L S, Guo P, Du J F, et al. Research progressed in phase equilibria research on replacement of CH₄ from hydrate with CO₂ (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2013, 32: 2543–2548 [周琳淞, 郭平, 杜建芬, 等. CO₂置换CH₄水合物的相平衡研究进展. 化工进展, 2013, 32: 2543–2548]
- 87 Qi Y X, Zhang H. MD simulation of CO₂-CH₄ mixed hydrate on crystal structure and stability. *Adv Mater Res*, 2011, 181-182: 310–315
- 88 Dholabhai P D, Bishnoi P R. Hydrate equilibrium conditions in aqueous electrolyte solutions: Mixtures of methane and carbon dioxide. *J Chem Eng Data*, 1994, 39: 191–194
- 89 Wang S H, Song H B, Yan W. The change of external conditions effects on the phase equilibrium curve of gas hydrate and the thickness of hydrate stability zone (in Chinese). *Prog Geophys*, 2005, 20: 761–765 [王淑红, 宋海斌, 颜文. 外界条件变化对天然气水合物相平衡曲线及稳定带厚度的影响. 地球物理学进展, 2005, 20: 761–765]
- 90 Servio P, Lagers F, Peters C, et al. Gas hydrate phase equilibrium in the system methane-carbon dioxide-neohexane and water. *Fluid Phase Equilib*, 1999, 158-160: 795–800
- 91 Yu H J, Wang S L, Jiang G S, et al. Experimental study of the impact of compound additives on CO₂ hydrate formation conditions (in Chinese). *J Changzhou Univ (Nat Sci Ed)*, 2011, 23: 55–59 [余汇军, 王树立, 江光世, 等. 表面活性剂对CO₂水合物生成影响的实验研究. 常州大学学报: 自然科学版, 2011, 23: 55–59]
- 92 Zeng Z Y, Li X S. Hydrate formation phase equilibrium model in the porous media based on PC-SAFT equation of state (in Chinese). *Chem J Chin Univ*, 2011, 32: 908–914 [曾志勇, 李小森. 基于PC-SAFT方程研究多孔介质中水合物相平衡的预测模型. 高等学校化学学报, 2011, 32: 908–914]
- 93 Smith D H, Seshadri K, Wilder J W. Assessing the thermodynamic feasibility of the conversion of methane hydrate into carbon dioxide hydrate in porous media. *Energy Environ Res*, 2001, 1: 101–117
- 94 He Y Y. Formation of methane and carbon dioxide hydrates in bulk and in porous media. Munich: Technische Universiteit Delft, 2012
- 95 Luo S S, Liu H J, Sun Y. Advancement on natural gas production from hydrate in deep-sea sediments with CO₂ (in Chinese). *China Resour Compr Utiliz*, 2008, 26: 19–23 [罗莎莎, 刘宏菊, 孙也. CO₂开采海底天然气水合物的研究进展. 中国资源综合利用, 2008, 26: 19–23]
- 96 Yang G, Qi Y X, Zhang H, et al. Advances in experimental research on replacement of CH₄ from hydrate with CO₂ (in Chinese). *Cryog Superconduct*, 2010, 38: 70–75 [杨光, 祁影霞, 张华, 等. CO₂置换CH₄水合物实验研究进展. 低温与超导, 2010, 38: 70–75]
- 97 Yan K F, Li X S, Chen Z Y, et al. Research on replacement exploitation of natural gas hydrate with carbon dioxide (in Chinese). *Mod Chem Ind*, 2012, 32: 42–49 [颜克凤, 李小森, 陈朝阳, 等. 二氧化碳置换开采天然气水合物研究. 现代化工, 2012, 32: 42–49]
- 98 Wang Y, Li X S. Research progress of natural gas hydrate production technology (in Chinese). *J Circ Syst*, 2013, 1: 69–79 [王屹, 李小森. 天然

气水合物开采技术研究进展. 新能源进展, 2013, 1: 69–79]

- 99 Collett T S, Boswell R, Lee M W, et al. Evaluation of long-term gas-hydrate-production testing locations on the alaska north slope. [SPE Reservoir Evaluation Eng](#), 2012, 15: 243–264
- 100 He T. Synthesis and evaluation of gas hydrate kinetic inhibitors (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017 [何腾. 天然气水合物动力学抑制剂的合成与评价. 硕士学位论文. 成都: 西南石油大学, 2017]
- 101 Qin H B. Research on the mechsansim of gas hydrate kinetic inhibitors and the development of high efficient kinetic inhibitors (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2016 [秦慧博. 水合物动力学抑制剂机理研究及高效水合物动力学抑制剂开发. 博士学位论文. 北京: 中国石油大学(北京), 2016]
- 102 Wu D J, Hu Y F, Yang J T. Progress in study of new inhibitor for natural gas hydrate (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2000, 20: 95–98 [吴德娟, 胡玉峰, 杨继涛. 天然气水合物新型抑制剂的研究进展. 天然气工业, 2000, 20: 95–98]
- 103 Tang C P, Dai X X, Liang D Q, et al. Equilibrium conditions for methane hydrate in the presence of low-dosage hydrate inhibitors aqueous solutions (in Chinese). *J Circ Syst*, 2018, 6: 42–46 [唐翠萍, 戴兴学, 梁德青, 等. 低剂量抑制剂Inhibex501存在下的甲烷水合物相平衡研究. 新能源进展, 2018, 6: 42–46]
- 104 He Y, Tang C P, Liang D Q. The study on gas hydrate inhibition of PVP in drilling fluid (in Chinese). *J Circ Syst*, 2016, 4: 127–131 [何勇, 唐翠萍, 梁德青. 聚乙烯吡咯烷酮对钻井液水合物抑制性能的影响研究. 新能源进展, 2016, 4: 127–131]
- 105 Zhang Q, Shen X D, Liang D Q, et al. Synthesis and application of modified natural gas hydrate kinetic inhibitors based on PVP (in Chinese). *Petrochem Tech*, 2016, 45: 1506–1512 [张倩, 申小冬, 梁德青, 等. 基于PVP改性的水合物抑制剂的合成与应用. 石油化工, 2016, 45: 1506–1512]
- 106 Xu W X, Li Q J, Chen G J. Progress in study of natural gas hydrate inhibitor (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2006, 25: 1289–1300 [许维秀, 李其京, 陈光进. 天然气水合物抑制剂研究进展. 化工进展, 2006, 25: 1289–1300]
- 107 Sun C Y, Chen G J, Guo T M. Study of hydrate inhibition in multiphase pipelines (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2003, 23: 105–108 [孙长宇, 陈光进, 郭天民. 多相混输管线中的水合物抑制研究现状. 天然气工业, 2003, 23: 105–108]
- 108 Ma Q L, Chen G J, Guo T M. Study on the hydrate formation conditions from system containing polar inhibitor (in Chinese). *J Chem Eng Chin Univ*, 2000, 14: 7–11 [马庆兰, 陈光进, 郭天民. 含极性抑制剂体系中水合物生成条件的研究. 高校化学工程学报, 2000, 14: 7–11]
- 109 Tang C P, Fan S S. Progress on low dosage hydrate inhibitors for natural gas (in Chinese). *Chem Eng Oil Gas*, 2004, 33: 157–159 [唐翠萍, 樊栓狮. 天然气水合物新型抑制剂的研究进展. 石油与天然气化工, 2004, 33: 157–159]
- 110 Makogon T Y, Sloan E D. Mechanism of kinetic inhibition. In: *Proceedings of the 4th Confer on Natural Gas Hydrate*. Yokohama, 2002
- 111 Huang A Y. Inhibition of gas hydrate in oil and gas transportation (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2011 [黄安源. 油气运输过程中水合物的抑制. 硕士学位论文. 青岛: 中国石油大学(华东), 2011]
- 112 Hu J, Wang Y H, Lang X M, et al. Synthesis and application of a novel combined kinetic hydrate inhibitor. [Sci China Tech Sci](#), 2011, 54: 3289–3295
- 113 Xu Y J, Yang X X, Ding J, et al. Study on anti-agglomerates of gas hydrate (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2004, 24: 135–138 [徐勇军, 杨晓西, 丁静, 等. 气体水合物防聚剂研究. 天然气工业, 2004, 24: 135–138]
- 114 Xu Y J, Yang X X, Ding J, et al. Compound hydrate anti-agglomerates (in Chinese). *CIESC J*, 2004, 55: 1358–1364 [徐勇军, 杨晓西, 丁静, 等. 复合型水合物防聚剂. 化工学报, 2004, 55: 1358–1364]
- 115 Koh C A, Westacott R E, Zhang W, et al. Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition. [Fluid Phase Equilib](#), 2002, 194-197: 143–151
- 116 Monfort J P, Jussaume L, El Hafaia T, et al. Kinetics of gas hydrates formation and tests of efficiency of kinetic inhibitors: Experimental and theoretical approaches. [Ann New York Acad Sci](#), 2000, 912: 753–765
- 117 Fu Y R. Research status of combustible ice and the bottleneck of its commercial exploitation (in Chinese). *Oil Drill Product Tech*, 2018, 1: 1–16 [付亚荣. 可燃冰研究现状及商业化开采瓶颈. 石油钻采工艺, 2018, 1: 1–16]
- 118 Sasaki K, Ono S, Sugai Y, et al. Gas production from methane hydrate sediment layer by thermal stimulation with hot water injection. In: *Offshore Technology Conference (OTC)*. Houston, 2010
- 119 Li G, Li X S. Numerical simulation for gas production from hydrate accumulated in Shenhu Area, South China Sea, using huff and puff method (in Chinese). *CIESC J*, 2011, 62: 458–468 [李刚, 李小森. 单井热吞吐开采南海神狐海域天然气水合物数值模拟. 化工学报, 2011, 62: 458–468]
- 120 Sasaki K, Yamakawa T, Sugai Y. Integrated thermal gas production from methane hydrate formation. In: *SPE/EAGE European Unconventional*

- Resources Conference and Exhibition. Vienna, 2014
- 121 Takeshi K. Numerical simulation of gas hydrate bearing sediments for enhanced recovery using partial oxidation method. In: International Ocean and Polar Engineering Conference, 2015
- 122 Minagawa H. Depressurization and electrical heating of hydrate sediment for gas production. In: Eleventh Ocean Mining and Gas Hydrates Symposium. Kona: International Society of Offshore and Polar Engineers, 2015. 82–88
- 123 Gupta A, Aggarwal A. Gas hydrates extraction by swapping-depressurization method. In: Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference. Kuala, 2014. 1299–1304
- 124 Khlebnikov V N, Gushchin P A, Antonov S V, et al. Simultaneous injection of thermodynamic inhibitors and CO₂ to exploit natural gas hydrate: An experimental study. *Nat Gas Ind*, 2017, 37: 40–46
- 125 Dou B, Jiang G S, Qin M J, et al. Hydraulic mining technology used for exploitation of marine gas hydrates (in Chinese). *Geol Prospec*, 2009, 45: 427–430 [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. *地质与勘探*, 2009, 45: 427–430]
- 126 Sun J Y, Ye Y G, Liu C L, et al. Research progress on new method of gas hydrate mining (in Chinese). *Marin Geol Lett*, 2008, 24: 24–31 [孙建业, 叶渝光, 刘昌岭, 等. 天然气水合物新开采方法研究进展. *海洋地质动态*, 2008, 24: 24–31]
- 127 Zhou S W, Chen W, Li Q P. The green solid fluidization development principle of natural gas hydrate stored in shallow layers of deep water (in Chinese). *China Offshore Oil Gas*, 2014, 26: 1–7 [周守为, 陈伟, 李清平. 深水浅层天然气水合物固态流化绿色开采技术. *中国海上油气*, 2014, 26: 1–7]
- 128 Zhou S W, Zhao J Z, Li Q P, et al. Optimal design of the engineering parameters for the first global trial production of marine natural gas hydrates through solid fluidization (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2017, 37: 1–14 [周守为, 赵金洲, 李清平, 等. 全球首次海洋天然气水合物固态流化试采工程参数优化设计. *天然气工业*, 2017, 37: 1–14]
- 129 Zhao J Z, Zhou S W, Zhang L H, et al. The first global physical simulation experimental systems for the exploitation of marine natural gas hydrates through solid fluidization (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2017, 37: 15–22 [赵金洲, 周守为, 张烈辉, 等. 世界首个海洋天然气水合物固态流化开采大型物理模拟实验系统. *天然气工业*, 2017, 37: 15–22]
- 130 Liu L L. Research on the evolution of phase transition front during gas hydrate dissociation (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013 [刘乐乐. 水合物沉积物中水合物分解相变界面演化研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2013]
- 131 Zhang X H, Lu X B, Liu L L. Advances in natural gas hydrate recovery methods (in Chinese). *Prog Geophys*, 2014, 29: 858–869 [张旭辉, 鲁晓兵, 刘乐乐. 天然气水合物开采方法研究进展. *地球物理学进展*, 2014, 29: 858–869]
- 132 Li P, Zhang X H, Lu X B, et al. Study on gas hydrate dissociation in small bodies of hydrate-bearing sediments under water-heating condition. In: Proceedings of the Twenty-sixth International Ocean and Polar Engineering Conference. Rhodes, 2016. 20–24
- 133 Zhang X H, Lu X B. A new exploitation method for gas hydrate in shallow stratum: Mechanical-thermal method (in Chinese). *Chin J Theor Appl Mech*, 2016, 48: 1238–1246 [张旭辉, 鲁晓兵. 一种新的海洋浅层水合物开采法-机械-热联合开采法. *力学学报*, 2016, 48: 1238–1246]
- 134 Zhang X H. Research on the softening and damage of hydrate deposit due to the thermal decomposition of hydrates (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2010 [张旭辉. 水合物沉积层因水合物热分解引起的软化和破坏研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院力学研究所, 2010]
- 135 Lu X B, Lu L, Zhang X H, et al. Theoretical analysis of gas hydrate dissociation in sediment. In: Zhang L, Goncalves da Silva B, Zhao C, eds. Proceedings of GeoShanghai 2018 International Conference: Rock Mechanics and Rock Engineering. GSIC 2018. Singapore: Springer, 2018. 109–116
- 136 Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Russian field illustrates gas-hydrate production. *Oil Gas J*, 2005, 103: 43–47
- 137 Grover T, Moridis G J, Holditch S A. Analysis of reservoir performance of Messoyakha gas hydrate Field. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, 2008
- 138 Shao M J, Zhang W, Wu X S, et al. Natural gas hydrate exploitation at Messoyakha gas field (in Chinese). *Land Resour Inf*, 2016, 12: 17–19 [邵明娟, 张炜, 吴西顺, 等. 麦索亚哈气田天然气水合物开发. *国土资源情报*, 2016, 12: 17–19]
- 139 Kurihara M, Funatsu K, Ouchi H, et al. Analyses of production tests and MDT tests conducted in Mallik and Alaska methane hydrate reservoirs: What can we learn from these well tests? In: Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, 2008
- 140 Numasawa M, Yamamoto K, Yasuda M, et al. Objectives and operation overview of the 2007 JOGMEC/NRCAN/AURORA Mallik 2L-38 gas hydrate production test. In: Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, 2008

- 141 Fujii K, Yasuda M, Cho B, et al. Development of a monitoring system for the JOGMEC/NRCAN/AURORA Mallik gas hydrate production test program. In: Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, 2008
- 142 Fujii T, Takayama T, Nakamizu M, et al. Wire-line logging analysis of the 2007 JOGMEC/NRCAN/AURORA Mallik gas hydrate production test well. In: Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, 2008
- 143 ConocoPhillips. ConocoPhillips gas hydrate production test. Oil & Natural Gas Technology, Progress report first half 2012, Office of Fossil Energy. Anchorage, 2012
- 144 ConocoPhillips. ConocoPhillips gas hydrate production test. Oil & Natural Gas Technology, Progress report second half 2011, Office of Fossil Energy. Anchorage, 2012
- 145 Collett T S, Lewis R E, Winters W J, et al. Downhole well log and core montages from the mount elbert gas hydrate stratigraphic test well, Alaska North Slope. [Mar Petgeol](#), 2011, 28: 561–577
- 146 Rose K, Boswell R, Collett T. Mount elbert gas hydrate stratigraphic test well, Alaska North Slope: Coring operations, core sedimentology, and lithostratigraphy. [Mar Petgeol](#), 2011, 28: 311–331
- 147 Schultheiss P, Holland M, Roberts J, et al. PCATS: Pressure core analysis and transfer system. In: Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. Edinburgh, 2011
- 148 Zhang W, Bai F L, Shao M J, et al. Progress of offshore natural gas hydrate production tests in Japan and implications (in Chinese). *Marin Geol Quat Geol*, 2017, 37: 27–33 [张炜, 白凤龙, 邵明娟, 等. 日本海域天然气水合物试采进展及其对我国的启示. *海洋地质与第四纪地质*, 2017, 37: 27–33]
- 149 Wu N Y, Huang L, Hu G W, et al. Geological controlling factors and scientific challenges for offshore gas hydrate exploitation (in Chinese). *Marin Geol Quat Geol*, 2017, 37: 1–11 [吴能友, 黄丽, 胡高伟, 等. 海域天然气水合物开采的地质控制因素和科学挑战. *海洋地质与第四纪地质*, 2017, 37: 1–11]
- 150 Zhou S W, Chen W, Li Q P, et al. Research on the solid fluidization well testing and production for shallow non-diagenetic natural gas hydrate in deep water area (in Chinese). *China Offshore Oil Gas*, 2017, 29: 1–8 [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. *中国海上油气*, 2017, 29: 1–8]

A comprehensive review in natural gas hydrate recovery methods

ZHANG XuHui^{1,2*}, LU XiaoBing^{1,2} & LI Peng^{1,2}

¹ *Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

² *School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

Natural gas hydrate is an ice-like compound composed of mainly methane molecules and water molecules under proper high pressure and low temperature, and is being studied as a strategic energy resource. This paper first introduces the research advance of reservoir formation and classification of hydrate formation, and then systematically summarizes the current methods and their applicable conditions for hydrate exploitation. A new concept i.e. mechanical-thermal hydrate recovery method is presented based on the geological-mechanical characteristics in China and the technological process and scientific principles were introduced and overviewed. Hydrate mining mainly involves four effects of heat conduction, phase change, seepage and stress change. Through the analysis of the four characteristic time, the problem is decoupled and the characteristics of the evolution of the physical quantities in the process of hydrate mining can be determined, which can provide theoretical guidance for the practical exploitation of hydrates. Finally, the research progress of field trial production is analyzed and the future research direction of hydrate mining is pointed out.

gas hydrate, exploitation, trial production, solid fluidization, mechanical-thermal recovery

PACS: 45.10.Hj, 47.11.-j, 47.35.Pq, 91.50.Hc, 91.50.-r

doi: [10.1360/SSPMA2018-00212](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00212)