

文章编号: 0253-2697(2024)08-1270-12 DOI:10.7623/syxb202408009

# 新一代海域天然气水合物开采、固碳和地质修复 三联开采技术

陈道毅<sup>1,2</sup> 牛梦雅<sup>1</sup> 姚远欣<sup>1</sup> 殷振元<sup>1</sup> 訾牧聪<sup>1</sup>

(1. 清华大学深圳国际研究生院 清华大学海洋工程研究院 广东深圳 518055; 2. 清华大学环境学院 北京 100084)

**摘要:** 海域中的天然气水合物(水合物)是储量巨大的清洁能源,可满足国家和地区能源和经济发展的重大需求。海域水合物藏的温度和压力条件(12~16 °C)较高,呈泥质低渗,开发难度大,需要将常规的降压、注热/抑制剂和 CO<sub>2</sub> 置换等开采方法进行联合并协同优化,以形成适合在海域特殊地质环境下水合物资源安全高效的开采技术。通过梳理目前已有的天然气水合物联合开采技术研究进展,按照“安全开采、绿色高效”的思路,以提高天然气采收率、CO<sub>2</sub> 温室气体封存效率以及修复水合物储层为目标,将降压与 CO<sub>2</sub> 注入相结合,提出新一代海域天然气水合物开采、固碳和地质修复三联开采技术,即先采用降压法开采水合物,后注入 CO<sub>2</sub> 混合气辅助刺激水合物开采并驱替天然气提高采收率,最后注入高压高 CO<sub>2</sub> 组分混合气在孔隙中重新形成混合水合物,从而达到能源开采、碳封存和地层修复的目的。进一步通过分析该新技术提出的背景、技术原理、热动力学可行性分析、中小尺度试验验证结果以及未来发展方向等,以期为海域天然气水合物开采提供借鉴。

**关键词:** 海域天然气水合物; 三联开采技术; 降压开采; 混合水合物; CO<sub>2</sub> 封存; 地质修复

中图分类号: TE349

文献标识码: A

## A new generation of triple mining technology of production, carbon sequestration, and geological restoration for natural gas hydrates in sea areas

Chen Daoyi<sup>1,2</sup> Niu Mengya<sup>1</sup> Yao Yuanxin<sup>1</sup> Yin Zhenyuan<sup>1</sup> Zi Mucong<sup>1</sup>

(1. Tsinghua Shenzhen International Graduate School; Institute for Ocean Engineering, Tsinghua University, Guangdong Shenzhen 518055, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Natural gas hydrates in sea areas are clean energy with abundant reserves, which can meet the great demands from national and regional energy and economic development. Hydrate reservoirs in the sea areas occur under high temperature and pressure conditions (12 °C-16 °C), low argillaceous permeability, leading to a great difficulty in hydrocarbon development. Conventional mining methods such as depressurization, heat/inhibitor injection, and carbon dioxide replacement should be integrated and collaboratively optimized to form the safe and efficient exploitation technologies for natural gas hydrate resources in special geological environments in sea areas. By introducing the current research progress of existing combined mining technologies for natural gas hydrates, in accordance with the idea of “safe mining, being green and efficient”, with the goal of improving natural gas recovery efficiency and CO<sub>2</sub> storage efficiency, and remediating hydrate reservoirs, a new generation of triple mining technology of production, carbon sequestration, and geological restoration for natural gas hydrates in sea areas is proposed by combining depressurization and CO<sub>2</sub> injection. Specifically, hydrates are exploited by depressurization method at first, then CO<sub>2</sub> mixture is injected to assist in stimulating hydrate production and displacing natural gas to improve recovery efficiency, and finally the high-pressure and high CO<sub>2</sub> component gas mixture is injected to re-form mixed hydrates in the pores. This aims to achieve energy exploitation, carbon storage, and formation remediation. The paper elaborates the background, technical principle, thermodynamic feasibility analysis, verification results of medium- and small-scale tests, and future development direction of the new technology, aiming to provide reference for the production of natural gas hydrates in sea areas.

**Key words:** natural gas hydrates in sea areas; triple mining technology; depressurizing production; mixed hydrates; CO<sub>2</sub> storage; geological restoration

引用: 陈道毅, 牛梦雅, 姚远欣, 殷振元, 訾牧聪. 新一代海域天然气水合物开采、固碳和地质修复三联开采技术[J]. 石油学报, 2024, 45(8): 1270-1281.

Cite: CHEN Daoyi, NIU Mengya, YAO Yuanxin, YIN Zhenyuan, ZI Mucong. A new generation of triple mining technology of production, carbon sequestration, and geological restoration for natural gas hydrates in sea areas[J]. Acta Petrolei Sinica, 2024, 45(8): 1270-1281.

基金项目: 深圳市经济贸易和信息化委员会项目(HYCYPT20140507010002)和广东省自然资源厅科研项目(GDOE2019A42, GDOE202155)资助。  
第一作者及通信作者: 陈道毅, 男, 1959年3月生, 1988年获清华大学水力学及河流海岸动力学专业博士学位, 现为清华大学教授, 主要从事海洋环境 and 可燃冰、海洋仪器和装备、海洋动力学、海洋卫星遥感和信息方面的研究工作。Email: chen.daoyi@sz.tsinghua.edu.cn

近年来,能源需求和环境问题是目前突出的全球性挑战。天然气被认为是清洁的优质低碳燃料,其在全球能源结构中的比重不断提升<sup>[1]</sup>,将会是未来 50 年从传统化石燃料向未来可再生清洁能源结构转型过程中的重要能量来源。预计到 2040 年,全球对天然气的需求将增加 30%<sup>[2]</sup>。国际能源署(IEA)2019 年发布的数据显示<sup>[3]</sup>,能源相关的全球 CO<sub>2</sub> 排放增长放缓,这归功于可再生能源利用的增加,以及更低碳清洁的天然气替代传统化石燃料(如煤、石油)的能源消费结构性转化。

天然气水合物(水合物)又称为可燃冰,是由天然气与水在低温高压条件下形成的固态非化学计量结晶物质。自然界中的天然气水合物主要埋藏于陆缘周围的海底沉积物和永久冻土层中,是地球上最丰富的天然气藏之一<sup>[4]</sup>。估计全球天然气水合物资源总量达  $3\,000 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ,其中海域水合物资源储量约占总储量的 97%<sup>[5]</sup>。中国在东海和南海都已探明了大量天然气水合物矿藏的存在。其中,南海储量占海域总储量的 75% 以上,约为  $185 \times 10^8 \text{ t}$  油当量,相当于中国探明石油总量的 50%。作为一种新型清洁能源,天然气水合物具有分布广、储量大、低污染以及高能量密度等优点,被视为最具潜力的接替性清洁化石能源。对水合物进行安全有效的开发利用,对于保证国家的能源安全,促进经济和社会的可持续发展具有重大战略意义。

世界各国对能源供应、气候环境问题和海洋安全的关注度骤升,这同样也是中国急迫和长远需求的重大领域,促使水合物技术和天然气水合物开采成为能源环境发展的重点研究方向。天然气水合物开采是通过改变温度、压力或化学势使得水合物发生热力学失稳而分解产出并回收天然气的过程。研究者相继提出

了多种天然气水合物开采方法,包括传统的注热法、降压法、注入化学试剂法、CO<sub>2</sub> 置换法,以及针对中国南海水合物储层特点的固态流化法等<sup>[6-10]</sup>。但当前的传统开采方法和试采工作结果都不乐观,产气成本和产率都未达预期,实现水合物产业化、商业化开采仍存在差距,迫切需要对开采技术进行升级优化,探索水合物增产降本之路。特别是要重点研究开采全周期的储层和开采工程安全性,同时关注水合物储层和开采过程的环境应用功能。

笔者针对已有天然气水合物开采技术进行总结和研究展望,并围绕海域天然气水合物三联开采技术提出的背景、技术原理、主要核心问题、该技术已有中、小尺度试验结果以及未来发展方向等内容展开分析,以期为海域天然气水合物开采提供新的理论基础和参考。

## 1 天然气水合物三联开采技术提出的背景

从全球主要天然气水合物试采历程(图 1)可以看出,从 1971 年苏联西西伯利亚首次试采到 2020 年中国南海神狐海域试采,50 年间共进行了 9 次试采工作,为后续的科学研究的积累了大量的数据资料<sup>[7]</sup>。中国分别于 2017 年和 2020 年在中国南海神狐海域进行两次泥质粉砂储层水合物降压试采<sup>[8]</sup>。第 2 次试采产气量达  $861\,400 \text{ m}^3$ ,平均日产气量比第 1 次试采提升了 5.57 倍,促使中国水合物资源的试采工作由探索性试采向试验性试采转变<sup>[9]</sup>。近年为适应海域水合物资源安全高效的开采要求,传统开采方法需要联合优化,形成了若干方法相结合的开发技术,如降压/注热与注 CO<sub>2</sub> 置换法相结合法,降压与注热结合法等<sup>[11-21]</sup>(表 1)。

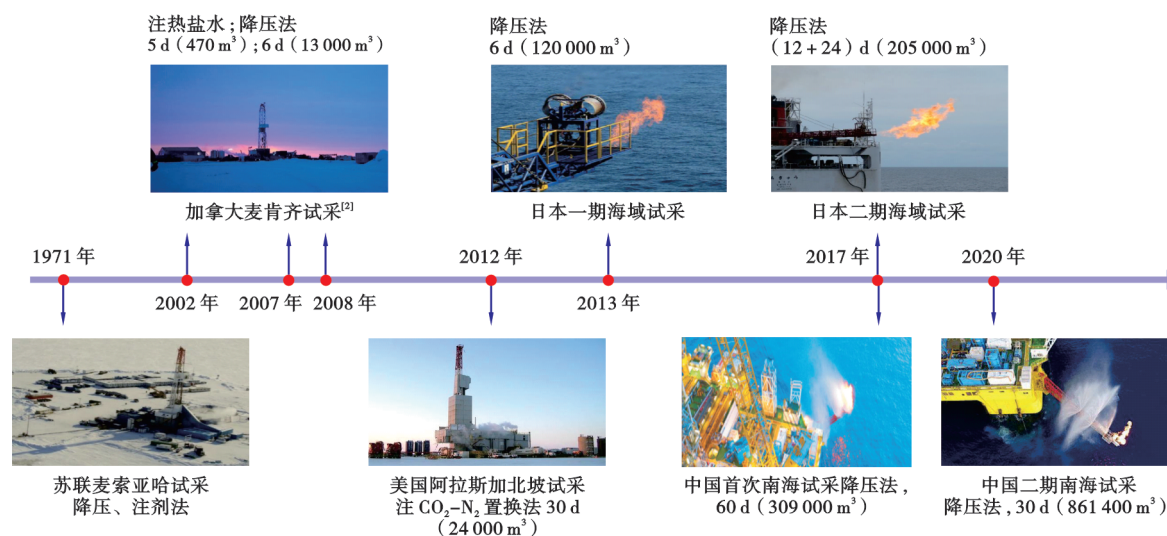


图 1 全球天然气水合物主要试采历程

Fig. 1 Main pilot production processes of natural gas hydrates in the world

表1 已报道部分采用联合开采法实验室成果

Table 1 Some reported laboratory results partially using the combined mining method

研究团队	年份	开采方法	反应釜 体积/L	实验温度/ ℃	实验压力/ MPa	降压压力/ MPa	注入气体 类型(比例)	井布置	CH <sub>4</sub> 回收率/ %	CO <sub>2</sub> 封存率/ %	水合物恢复率/ %
中国科学院广州能源研究所 Wu 等 <sup>[11]</sup>	2023	降压法 + 注热法	117.8	8.5	13.5	4.6		双水平井	100		
西澳大利亚大学 Stanwix 等 <sup>[13]</sup>	2018	热刺激 + CO <sub>2</sub> 置换	0.517	0/1/2/ 3/4/5	3		纯 CO <sub>2</sub>		82.2		
纽约城市大学、Tupsakhare 等 <sup>[14]</sup>	2019	热刺激 + CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 置换	59.3	2.3	3.3		CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (85:15)		(20~22 mol)	32~85	
中国石油大学(北京) Sun 等 <sup>[17]</sup>	2021	降压 + 保压注 CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	10.6	3	3.6	2	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (56:44)	双垂直井	60~76	40.1	
大连理工大学 Sun 等 <sup>[18]</sup>	2021	压力振荡 + CO <sub>2</sub> 置换法	1.177	0.5	2.9	1.50~1.74	纯 CO <sub>2</sub>		26.22~32.66	21.22~28.82	
韩国蔚山科学技术院 Choi 等 <sup>[15]</sup>	2022	降压 + CO <sub>2</sub> 置换	0.194	1	3.1	2.8	纯 CO <sub>2</sub>			58.8~83.8	
美国克罗拉多大学 Lee 等 <sup>[16]</sup>	2020	降压 + CO <sub>2</sub> 置换	0.8	1	3	1	纯 CO <sub>2</sub>		35.4~81.8	8.9~54.2	
笔者课题组 Niu 等 <sup>[19]</sup>	2021	降压 + 注入 CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0.154	11	9	5.48~7.13	纯 CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (50:50, 28:72)		4.2~12.2	17.5~42.8	
笔者课题组 Niu 等 <sup>[20]</sup>	2023	降压 + 注入 CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0.154	11	9	7/5/3	CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (50:50)		45.3~60.6	35.7~47.7	55.5~84.7
笔者课题组 Niu 等 <sup>[21]</sup>	2023	降压 + 注入 CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	21.7	10.6	10	6.8/5.3/ 3.2	CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (50:50)	水平注入井	55.4~80.6	26.3~52.8	49.3~69.5

### 1.1 降压联合注热方法

中国科学院广州能源研究所李小森团队提出降压法与注热法相结合的开采技术,其原理是通过注热的方式,提高生产后期由于储层显热、环境传热不足引起的产气降低问题并抑制水合物二次生长。在中试尺度装备(体积为 117.8 L)中成功采用该开采技术并利用多井井网模拟开采天然气水合物,证明了降压 + 注热联合方法对水合物增产的有效性。研究模拟储层温度压力为 8.5 °C、13.5 MPa,接近中国南海东沙海域天然气水合物储层条件<sup>[11]</sup>。也有研究提出了注入常温海水强化海域水合物藏低频电场加热效率的新型开采方法,可发挥降压、电场原位生热、热对流以及海水就地取材等多重优势<sup>[12]</sup>。

### 1.2 注热联合 CO<sub>2</sub> 置换方法

Stanwix 等<sup>[13]</sup>通过采用分阶段热刺激提高 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 置换开采效率,并且可利用一系列较小幅度的温度增加促进水合物分解作用,将 CH<sub>4</sub> 回收率从 28% 提高到 82%。Tupsakhare 等<sup>[14]</sup>采用连续注热法与注 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 法联合开采技术,在 100 W 升温速率下,将 CH<sub>4</sub> 回收率从 8.5% 增加到 16%~20%,提高了 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 置换效率。

### 1.3 降压联合 CO<sub>2</sub> 置换方法

Choi 等<sup>[15]</sup>提出降压辅助 CO<sub>2</sub> 置换法开采天然气水合物技术。降压辅助置换能解决单纯降压导致储层力学强度减弱和单纯置换导致产气量缓慢的问题。注入 CO<sub>2</sub> 后,天然气水合物立即重新形成,这意味着沉积物的力学强度迅速恢复,一定程度的降压有效提高了置换效率。Lee 等<sup>[16]</sup>通过三轴力学试验,验证 CO<sub>2</sub>

注入后二次生成的水合物能够有效恢复采气后储层的机械强度。Sun 等<sup>[17]</sup>提出降压法与保压注 CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 混合气联合开采技术。保压注入 CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 混合气有效抑制上覆水的侵入,在与降压结合后,也有效增加了注入气的运移和扩散,显著提高天然气水合物回收效率。注入的 CO<sub>2</sub> 生成水合物也有利于储层稳定性。Sun 等<sup>[18]</sup>则采用在置换过程中多次进行压力振荡变化打破水合物层平衡来提高置换效率、CH<sub>4</sub> 回收率和 CO<sub>2</sub> 封存效率。

近年来降压/注热法与 CO<sub>2</sub> 置换法相结合开发技术因其强化产气和协同维持沉积物骨架稳定的特点得到更多关注。但 CO<sub>2</sub> 置换效率低的缺陷仍然过于明显,无法通过降压/注热将整体开采效率提升至常规开采方法的开采效率,更难向水合物开采产业化靠近。此外,此前的联合开采研究并未关注真实海洋水合物储层中高温高压、泥质低渗和高水饱和等资源特征对开采的影响,也未提出针对性的开采策略。

结合中国海域天然气水合物的储层特点,按照“安全开采、绿色高效”的思路,提高 CH<sub>4</sub> 气体采收率,CO<sub>2</sub> 温室气体封存以及水合物储层修复为目标,在已有开采技术的基础上,提出新一代海域天然气水合物开采、固碳和地质修复三联技术(简称“三联技术”)。

## 2 新一代海域天然气水合物三联开采技术

### 2.1 中国天然气水合物资源特征和开采技术挑战

中国在南海和东海都已探明存在大量天然气水合物资源。尽管海域天然气水合物资源储量巨大,但中

国海域天然气水合物主要分布在地质条件复杂的海底陆坡,南海水合物赋存形式主要呈现出分散状和厚层状水合物交替发育,矿藏同时具有固体矿藏和流体矿藏的特征,埋藏较浅(海底埋深 100~300 m)<sup>[22]</sup>。东海海域水合物通常呈结核状、脉状和分散状填充在粉砂质黏土沉积物中<sup>[23]</sup>。泥质粉砂水合物沉积物在开采中气—液—固多相演化和热—流—化—力多场演变复杂,其低渗低传热特性是制约开采效率的重要因素。开采方法的优化升级依赖于对这种复杂性水合物矿藏的介/微观热动力学、开采性能和增产技术的精细化评价<sup>[24]</sup>。此外,中国神狐海域水合物储层具有中温(12~16 ℃)高压(11~15 MPa)的特点,这影响着降压、注热和 CO<sub>2</sub> 注入策略,一些开采方法和技术指标在这样的温度和压力环境下并不适用。

天然气水合物开采是一个系统工程,涉及学科门类多,工程实施难度大。结合上述资源特点,当前中国天然气水合物开采的诸多问题可以归纳为开采的安全性和经济性这两个最为主要的问题,即在确保水合物安全开采、规避地质风险和环境影响的基础上,力求降低开采成本,提升生产效率。其中首要面对的是开采安全性问题。固体水合物在储层地层中起到胶结支撑沉积物骨架的作用。在开采过程中大量水合物分解,固态水合物变为气/液态,沉积物骨架失去了孔隙内的水合物支撑。这改变了沉积物的力学性质,导致储层出现抗剪能力弱的区域,进而引发沉降和滑坡风险,威胁开采平台安全和地质环境稳定<sup>[25]</sup>。此外,天然气中 CH<sub>4</sub> 能够造成的温室效应比 CO<sub>2</sub> 大 20 倍。如果在安全性技术尚未成熟的条件下进行大规模开采,可能导致水合物分解泄露大量 CH<sub>4</sub>,加剧全球的温室效应,破坏海洋和大气的生态环境稳定性。目前已有的研究大多仅关注对开采过程中储层力学特性的变化<sup>[26]</sup>。而对于不同方法开采过程中和开采后储层骨架结构维持和修复的研究较少。

其次,水合物商业化开采需要发展低成本、高产量的开采技术。降压法是当前最高效的且在试采中应用最多的方法。然而,2017 年在南海神狐海域试采中折算的 1 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> 开采成本为 7.35 元<sup>[27]</sup>,2020 年试采获得的产量约为 5 000 m<sup>3</sup>/d。这两项指标都无法达到常规石油天然气开采的产业化标准,距商业化标准更远。因此,需要根据水合物赋存形态特征和成藏规律,开发出适应于中国天然气水合物储层特点的一体化开采技术,包括开采策略制定、开采方法优化和控制,最终实现降本增产。

为开发出更适合于海域天然气水合物的开采技术,笔者团队针对真实海域天然气水合物储层特点,包括温

度压力条件、岩性特征、孔隙特征等展开调研。按照“安全开采、绿色高效”思路,提出降压法与注 CO<sub>2</sub> 混合气联合开采技术,采用降压法和混合气刺激协同高效地分解水合物并采收天然气,之后大量注入 CO<sub>2</sub> 或 CO<sub>2</sub> 混合气在孔隙中生成混合水合物,替换原本埋藏于地层的 CH<sub>4</sub> 水合物,完成 CO<sub>2</sub> 的水合物法封存和地质修复,发展为新一代天然气水合物开采、固碳和地质修复三联技术。

## 2.2 三联开采技术方法和原理

海域天然气水合物开采、固碳和地质修复三联技术为:①采用原位降压法促进水合物储层沉积物中天然气水合物分解和高效开采;②在降压开采进入慢速期,低压注入 CO<sub>2</sub> 混合气(如电厂烟气),刺激 CH<sub>4</sub> 水合物分解和 CO<sub>2</sub>—CH<sub>4</sub> 置换,并完成对天然气的驱替(多井情况下),多因素协同辅助降压法增产;③在产气接近结束时注入富 CO<sub>2</sub> 混合气(如富氧燃烧工业烟气)恢复储层压力,并促进生成 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合水合物,占据天然气水合物曾经的孔隙赋存空间,以达到天然气回收、CO<sub>2</sub> 水合物法地质封存和开采后沉积层结构原位修复的目的。同时,技术中对 CO<sub>2</sub> 的封存可以缓解温室效应,还可以在未来碳市场成熟的背景下通过碳交易而产生经济效益,进一步降低天然气水合物开采的综合成本(图 2)。

三联技术与采用降压/注热法与 CO<sub>2</sub> 置换法联合技术的主要区别在于,这一技术过程是分阶段进行的,主要通过降压完成水合物的开采、并通过注入 CO<sub>2</sub> 混合气辅助开采进行,并在开采结束后生成混合水合物封存 CO<sub>2</sub>,而不是直接对 CH<sub>4</sub> 水合物进行粗放的降压或置换,大大提升了 CH<sub>4</sub> 回收和 CO<sub>2</sub> 封存的效率。

提出这一技术概念的原因为:①已报道的资料以及阿拉斯加试采试验的温度普遍较低(通常温度 < 10.3 ℃,10.3 ℃为 CH<sub>4</sub> 水合物和 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡线相交点),可利用 CO<sub>2</sub> 水合物稳定压力比 CH<sub>4</sub> 水合物低的原理,将水合物中的 CH<sub>4</sub> 气体置换出来,但调研发现大多数海域天然气水合物储层环境温度较高(温度 > 10.3 ℃),CO<sub>2</sub> 在热力学上无法置换出 CH<sub>4</sub>。而采用先通过降压和烟气刺激分解回收大部分天然气水合物,储层中剩余 CH<sub>4</sub> 的存在使得 CO<sub>2</sub> 封存和混合水合物重新生成的地层修复具有热力学可行性。②三联开采技术可采用垂直、水平井布置或多井优化布置,可以实现同时连续降压和 CO<sub>2</sub> 混合气注入,持续强化水合物分解和天然气采收,并及时进行混合水合物的生成修复沉积物。③开采后在储层中会遗留 CH<sub>4</sub> 水合物分解产生的带有“记忆效应”的残余水,可作为含 CO<sub>2</sub> 混合水合物生成的原料水以增强混合水合物形成的动力学。在降压回收过程中,以生产井为中心的

区域内会因水合物分解吸热和节流造成明显低温分布(低于地层温度),这些可观的冷能也有利于后续含  $\text{CO}_2$  混合水合物的快速形成。④对于降压开采过程中的地质和开采安全性,预计可在 3 种情况下停止降压开采,即存在较大二次生成风险、达到储层力学破坏极限、 $\text{CH}_4$  产量骤降。⑤开采结束后向开采后储层中注入富  $\text{CO}_2$  混合气恢复有效应力,再利用较大孔隙空间保障流体运移速率, $\text{CO}_2$  与孔隙中的水直接形成新的固态混合水合物,加固储层,提升抗压强度和有效应力,预防储层塌陷和滑坡,实现了对储层的修复,有望解决开采首要面临的安全性问题。此外,三联技术具有环境应用价值的前景。首先,开采获取的是清洁低碳的天然气资源,又将  $\text{CO}_2$  或烟气废气固化封存在深海沉积物中,降低了温室气体排放,混合水合物的生成封闭了储层的孔隙,为被封存的  $\text{CO}_2$  和残余  $\text{CH}_4$  提供了抑制泄露扩散的安全屏障。三联技术的过程可实现海底碳封存与长期稳定性的目标,具有实现“碳达峰、碳中和”的实践应用前景和可观环境效益。

### 2.3 海域条件热力学可行性分析

海域天然气水合物储量约占全球天然气水合物的 97%<sup>[5]</sup>,中国海域水合物资源约占总水合物资源量的 85%<sup>[28]</sup>。三联开采技术主要针对海域埋藏的天然气水合物资源。图 3 为使用 GSMGem 计算获得的  $\text{CH}_4$  水合物和  $\text{CO}_2$  水合物的相平衡曲线和  $\text{CO}_2$  气液平衡曲线,以及部分已探明的海域天然气储层的温度压力条件,包括美国墨西哥湾北部的 Walker Ridge 313 位点<sup>[29-30]</sup>,印度 Krishna-Godavari 盆地的 NGHP-02-16 位点<sup>[31]</sup>和 Mahanadi 盆地的 NGHP-01-10/19 位点<sup>[32]</sup>,日本东 Nankai 海槽的 AT1 位点<sup>[33]</sup>,韩国郁陵海盆的 UBGH<sub>2</sub> 位点<sup>[34-35]</sup>,以及中国南海神狐海域的 SH2、SH3 和 SH7 位点,东沙海域的 GMGS2-8 位点<sup>[36-40]</sup>。

从图 3 可以看出,大部分海域天然气水合物埋藏温度压力较高,集中在相图中 A 区域,并位于  $\text{CO}_2$  水合物相平衡线以下。然而目前已报道的降压/注热与注  $\text{CO}_2$  置换法联合开采技术均在较低的温度下进行(图 3 蓝色圆圈内)。由于热力学限制,A 区不具备单独生成  $\text{CO}_2$  水合物的热力学条件,因此,在三联开采技术中实现对开采后水合物储层注入  $\text{CO}_2$  以达到碳封存和地层固体结构修复目的在热力学上难以实现。但当有残余  $\text{CH}_4$  存在,即开采后的储层中保留一部分  $\text{CH}_4$  未完全采出时,在特定压力下可以满足生成一定比例混合水合物的相平衡条件低于纯  $\text{CO}_2$  水合物所需的压力。如  $\text{CH}_4$ — $\text{CO}_2$  (50 : 50)混合水合物相平衡线位于南海神狐海域储层温度压力条件以下。虽然  $\text{CH}_4$ — $\text{CO}_2$ — $\text{N}_2$  (33 : 33 : 33)混合水合物的相平

衡线穿过神狐海域温度和压力条件,生成该混合水合物的热力学驱动力较弱,但  $\text{CO}_2$ — $\text{N}_2$  的注入会由于逸度差<sup>[41]</sup>在动力学上导致  $\text{CH}_4$  水合物的不稳定,随后形成混合水合物,从而实现碳封存和固体水合物结构恢复。因此,产气结束后未完全回收的  $\text{CH}_4$  的存在为该技术未来应用于海域水合物储层碳封存和储层修复提供了热力学保障。

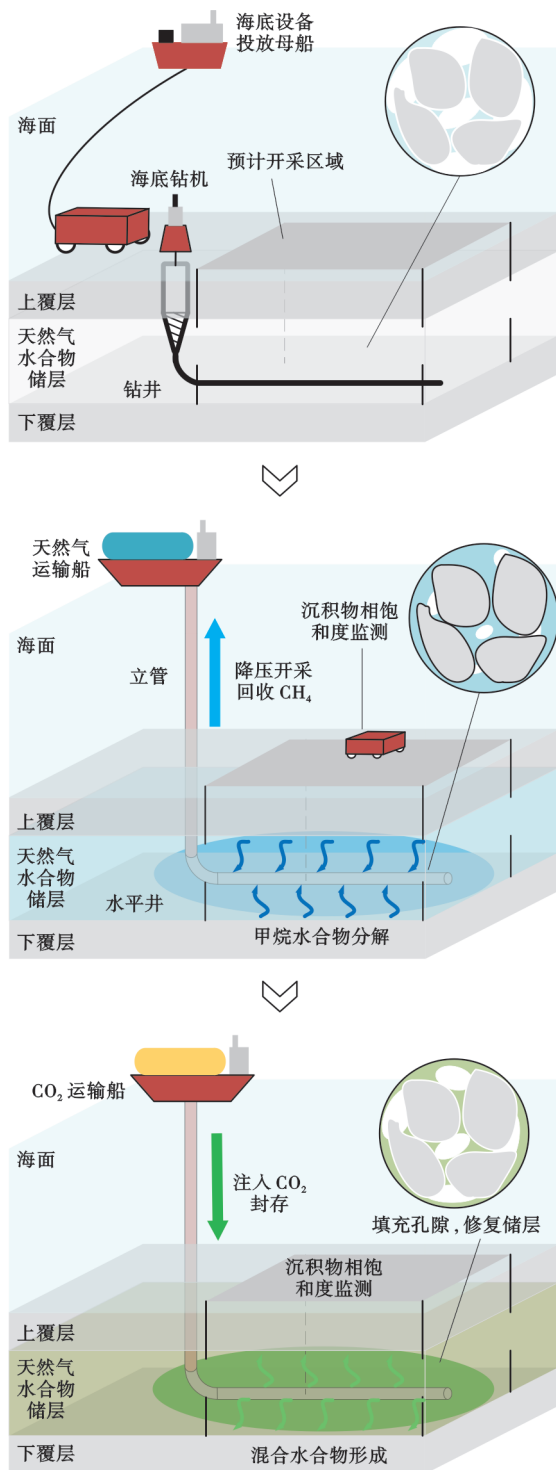


图 2 三联开采技术示意

Fig. 2 Schematic diagram of triple mining technology



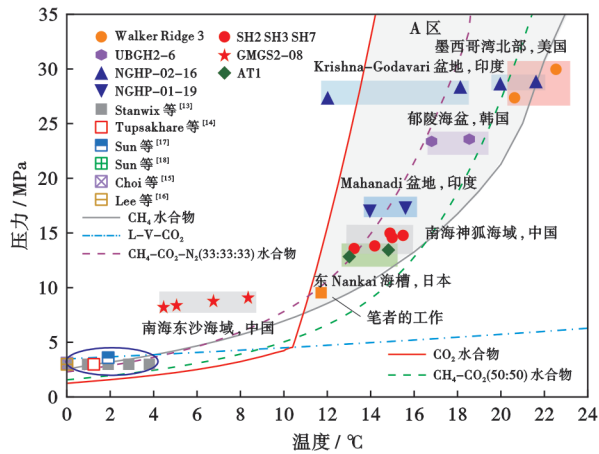


图 3 世界部分海域水合物储层及联合开采技术研究的温度压力条件对应水合物相平衡线关系

Fig. 3 The hydrate phase equilibrium lines corresponding to the temperature and pressure conditions of natural gas hydrate reservoirs in some sea areas worldwide and those studied partially using the combined mining technology

根据以上分析,笔者团队首先采用小型高压可视反应釜进行可行性验证。实验首先生成  $\text{CH}_4$  水合物,并控制最终温度压力位于相图中 A 区域;随后降压产出不同量  $\text{CH}_4$  气,产气结束后注入不同比例  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$  混合气体(100%  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  与  $\text{N}_2$  各占 50%、 $\text{CO}_2$  与  $\text{N}_2$  占比分别为 28% 和 72%)生成混合水合物,并实时观测水合物形态变化和自由水的迁移分布。研究结果证实了降压采气后体系中剩余  $\text{CH}_4$  气体的存在使混合气体的热力学条件向有利于混合水合物生成的方向移动,从而实现了  $\text{CO}_2$  的封存。后续直接注入  $\text{CO}_2$ / $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$  气体会导致二次水合物的生长或分解两种

作用(图 4),这很大程度取决于体系中的气体组分。向地层中注入较多的  $\text{N}_2$  会引起水合物的持续分解作用,而较多的  $\text{CO}_2$  则更有利于二次水合物的生成,有利于地质稳定。研究揭示了海域水合物储层条件下降压联合  $\text{CO}_2$ / $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$  注采的动力学以及热力学可行性,并指出降压采气后剩余  $\text{CH}_4$  气体对于后续地质修复的积极作用,以及体系中混合气体的组分对于水合物的二次生长或分解作用的重要影响机制。此外,实验也证实了较高温高压海域条件下采用注  $\text{CO}_2$  置换开采天然气水合物效率极低。未来开采中仍需采用降压或注热法强化天然气水合物开采,之后注入富  $\text{CO}_2$  成分烟气进行碳封存和地层修复。

### 2.4 小、中试多尺度三联开采技术过程研究

三联开采技术包括降压产气和注气修复两个关键过程,如何协调联合作业的过程控制以达到优化和实用化是该技术中的重点。因此,有必要研究不同降压产气条件下联合注气生成混合水合物两个过程之间的联动关系,并探究开采压力、降压程度等关键参数的影响机制,以建立降压过程中  $\text{CH}_4$  回收与后续  $\text{CO}_2$  封存、混合水合物再生长的关系。建立开采前与混合水合物生成后储层中水合物量变化关系,获得体系中水合物恢复情况。

在小试高压反应釜中通过控制不同开采压力来获得不同的  $\text{CH}_4$  气体回收率,并研究降压后  $\text{CH}_4$  水合物分解率以及剩余气体量对后续混合水合物生长的影响规律。已有结果揭示了混合水合物生长阶段形成的水合物特征与降压产气后剩余  $\text{CH}_4$  量的关系<sup>[20]</sup>。当  $\text{CH}_4$  水合物分解率  $D_{\text{MH}} \geq 45.1\%$  时,会出现  $\text{CH}_4$  水合物的再生长,而当  $D_{\text{MH}} = 30.8\%$  时,注入  $\text{CO}_2$  会与剩余  $\text{CH}_4$  水合物发生置换作用; $\text{CO}_2$ / $\text{N}_2$  水合物的

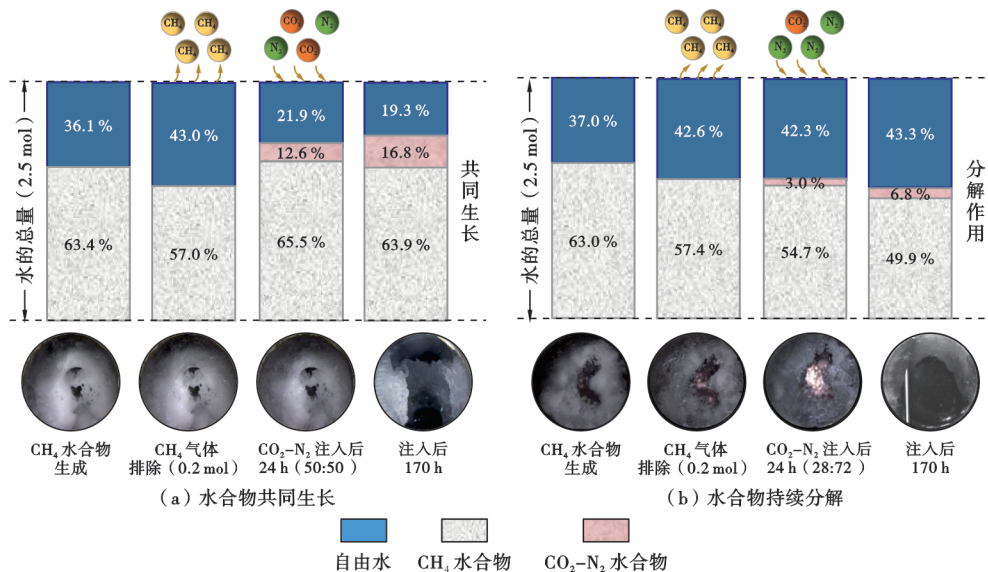


图 4 降压联合注  $\text{CO}_2$  实验中水的演变规律及对应水合物形态<sup>[19]</sup>

Fig. 4 Evolution law of water in the experiment of depressurization combined with  $\text{CO}_2$  injection and corresponding hydrate morphology

生长则与体系中剩余总  $\text{CH}_4$  量(水合物相 + 气相)呈正相关。这些结果也验证了通过改变降压过程中  $\text{CH}_4$  水合物分解率和  $\text{CH}_4$  回收率可控制后续注气后混合水合物的生长、碳封存和地层修复效果。

在小尺度实验的基础上,为更好地测试三联开采技术的有效性和服务于未来水合物现场试采和开采,实验室搭建了更为贴合实际的中试尺度实验平台进行

过程验证和完善。研发团队自主研发了一套三维物理实验模拟装置,该装置核心部件为水合物反应器,有效体积为 22 L,其内部搭载了 72 个温度监测点、3 个压力监测点以及 8 个沉积物沉降位移监测点。反应器置于高低温恒温箱内,配套气液分离器、气体收集器及其他部件置于室内,其对应的温度、压力和位移数据呈现并记录于数据采集系统中(图 5)。

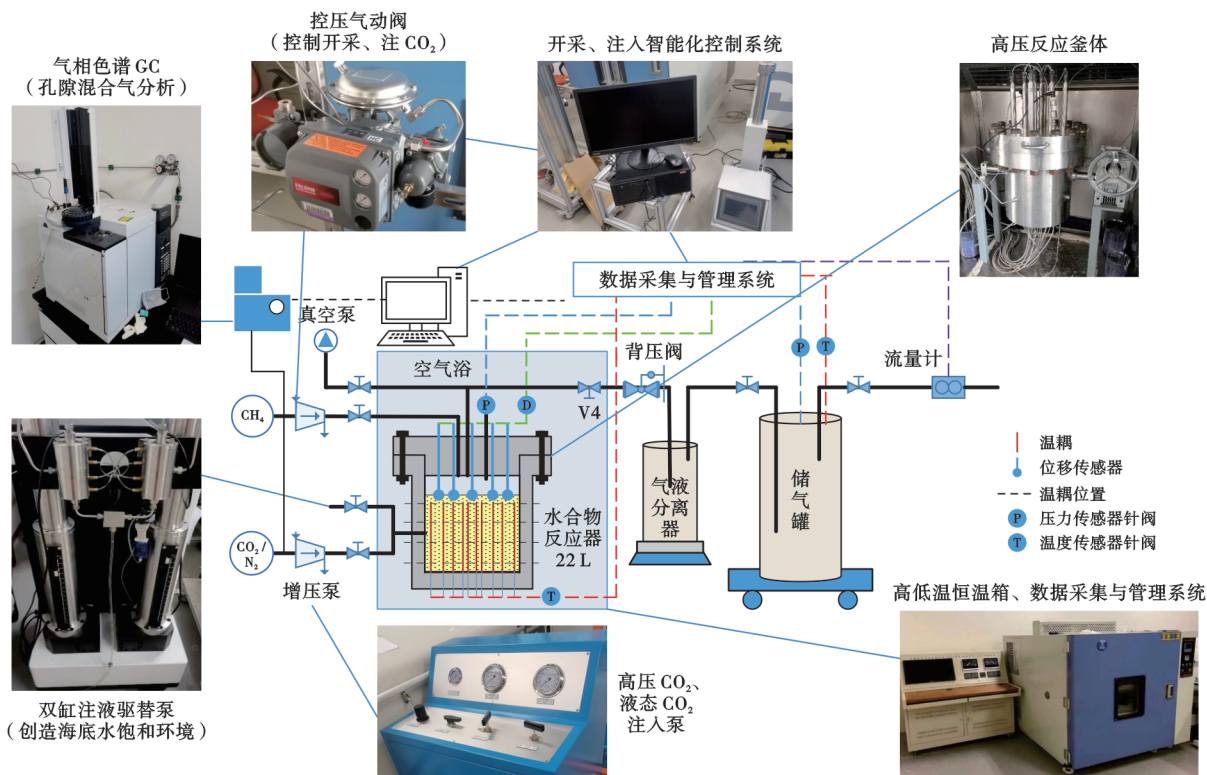


图 5 中试实验装置

Fig. 5 Schematic diagram of pilot experimental apparatus

采用中试尺度三维模拟装置对海域温度、压力和沉积物环境环境下三联开采技术进行实验模拟的过程如图 6 所示。包括  $\text{CH}_4$  水合物生成、降压回收  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  注入 3 部分。采取降压开采到  $\text{CH}_4$  水合物全部分解的极端工况下,系统研究了降压过程中井底开采压力(6.8 MPa、5.3 MPa和 3.2 MPa)和水平注入井设置对联合工艺的优化和水合物时空演化。通过温度分布、压力和气体组分等分析,研究了  $\text{CH}_4$  水合物分解、混合水合物形成的非均质性和水合物分布时空演化机制,并论证了不同的生产和注碳方案对  $\text{CH}_4$  回收和  $\text{CO}_2$  封存效率、水合物恢复率(混合水合物摩尔量与开采前  $\text{CH}_4$  水合物摩尔量之比)的综合影响。

$\text{CH}_4$  回收效率和  $\text{CO}_2$  储量随井底压力的降低而提升,但会削弱混合  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$  水合物生成动力学和及其对水合物储层的修复性。使用水平井辅助  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  注入将  $\text{CO}_2$  水合物储量提升了 13.5%。通过位移传感器检测到在开采压力为 6.8 MPa 实验

中降压开采造成了 0.09 mm 的轴向沉降,水合物修复之后沉积物反向膨胀恢复了 0.04 mm。当控制水合物开采程度,在开采至残留 6%~7%的  $\text{CH}_4$  水合物饱和度时(沉降 0.052 mm  $\pm$  0.008 mm)进行  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  注入修复,可以实现沉积物轴向沉降的完全恢复。沉积物轴向位移在开采封存过程中的变化证实了三联开采技术采用生成混合水合物恢复沉积物骨架结构的有效性。实验模拟结果获得不同生产和注碳方案中  $\text{CH}_4$  回收和  $\text{CO}_2$  封存效率以及水合物恢复率等的综合影响(图 7)。

较低的开发压力(3.2 MPa)可获得相对高效的  $\text{CH}_4$  回收和  $\text{CO}_2$  封存能力,但获得固体水合物恢复效率极低,混合水合物生长量较小,并且较低的开发压力可能存在潜在的工程安全威胁(水合物二次形成、出砂和地质塌陷);中等开发压力(5.3 MPa)各项指标均表现适中,水合物恢复能力最强,并且使用的水平井注入可显著提高碳封存量。较高的开发压力(6.8 MPa)在

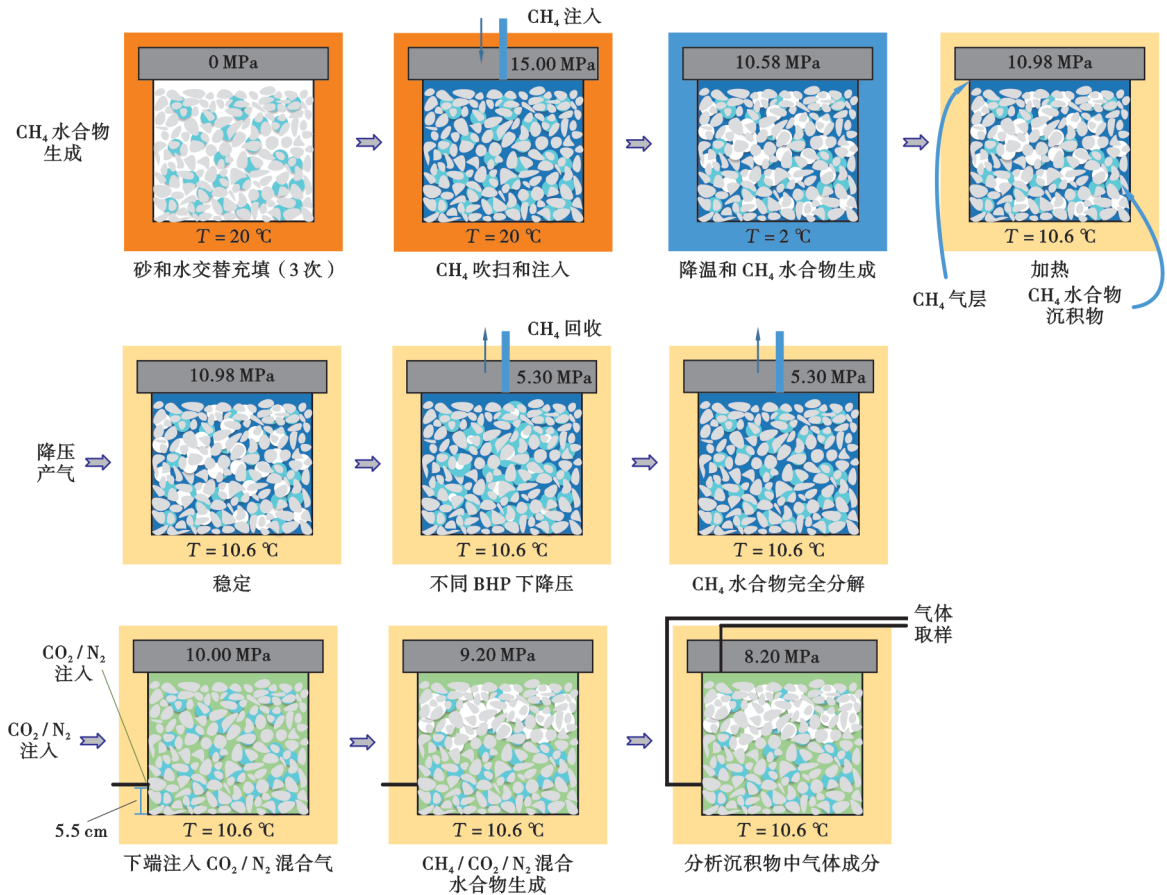


图 6 CH<sub>4</sub> 水合物生成、降压回收 CH<sub>4</sub>、注入 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 连续实验过程<sup>[21]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram for continuous experimental process of CH<sub>4</sub> hydrate generation, depressurization recovery of CH<sub>4</sub>, and injection of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

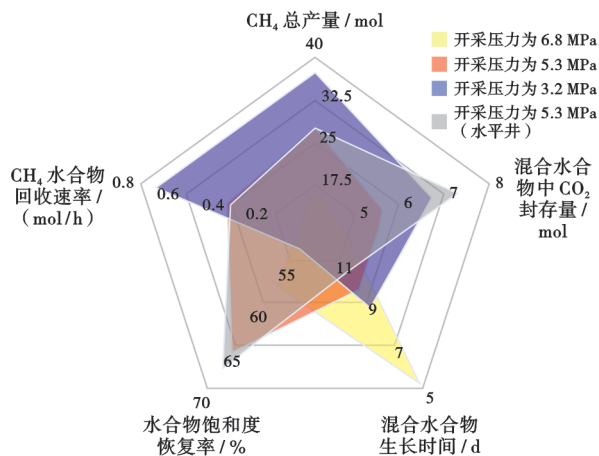


图 7 不同开采方案下三联开采技术性能评估<sup>[21]</sup>

Fig. 7 Performance evaluation of triple mining technology under different exploitation scenarios

开采封存中的表现较差,不具备高经济性<sup>[21]</sup>。此外,表 1 中汇总了部分采用联合开采法已有成果,三联开采技术首次将水合物恢复率作为重要因素评估开采性能,并获得最高水合物恢复率 69.5%,说明该开采技术在修复储层骨架结构方面具有积极作用。

通过不同开采压力和水平注入井设置下对沉积物气相、水合物相及相平衡边界的时空演化规律(图 8)可以看出,由于降压生产井和 CO<sub>2</sub> 混合气注入井分别位于反应器的上部和下部,CO<sub>2</sub> 混合气注入后体系中气相分布呈现为上部富 CH<sub>4</sub> 和下层富 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的分布规律,沉积物介质中各气体分子首先会通过扩散作用向下/上扩散,并伴随着孔隙水的运移。由于体系中气体组分空间非均质分布,使得混合水合物生长驱动力的变化以及混合水合物呈现非均质生长特性。根据沉积物上层和下层取得气样的成分组分结果和实时平均温度,可以计算获得上下层混合水合物相平衡压力  $p_{eq}$ ,并进一步得到上下层水合物的生长驱动力,即沉积物中实时压力与相平衡压力之差( $p_{avg} - p_{eq}$ ,图 8 中黑色线条区域)。在较低的生产压力(3.2 MPa)条件下,经过 300 min 后驱动力减少至 0,使得混合水合物停止生长,而在较高的生成压力(6.8 MPa)下,则能够维持更长时间的生长。此外,水平注入井的设置使得沉积物中气体混合物分布更加均匀,平稳的气相迁移保证水合物生长动力学的持续稳定,因此最终生成更多的混合水合物。



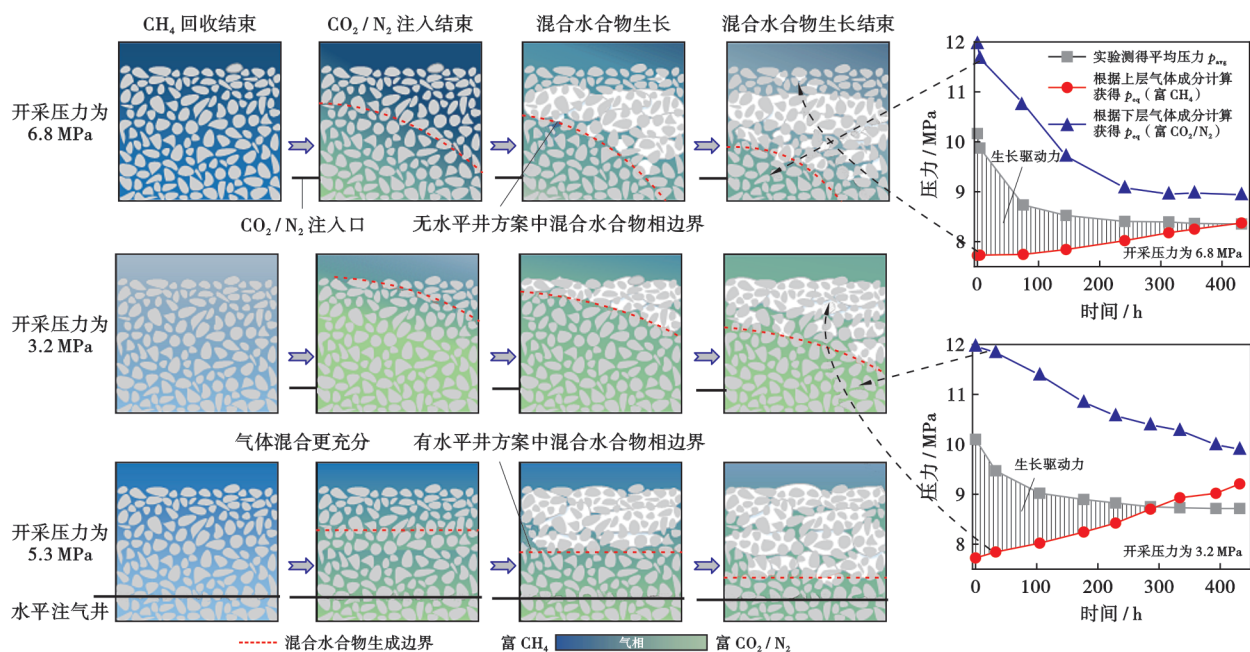


图8 不同开采方案下气相、水合物相演化和随时间变化混合水合物生长驱动力示意<sup>[21]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of gas phase and hydrate phase and driving force of mixed hydrate formation over time under different production schemes

基于中试规模研究成果,在海域水合物储层条件下三联开采技术具有以下优势:①注入气后高比例的 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 组分有对水合物相平衡条件的限制,可以防止水合物在注入井附近堵塞,保证井筒内的流动安全;②混合水合物首先在注入口的远端(生产井附近富含 $\text{CH}_4$ )形成,并逐渐向注入口附近扩散,这一结果避免了因水合物快速形成造成的孔隙传质限制对后续 $\text{CO}_2$ 注入的影响,有利于更大范围的碳封存;③ $\text{CO}_2-\text{N}_2$ 的注入通过形成混合水合物同时固定了自由 $\text{CH}_4$ ,减轻了已开采储层中的混合气体对储层边缘的自由气层、覆盖层和海洋环境的影响;④在储层边缘形成的混合水合物盖层可阻挡海水流入储层,有利于维护储层的稳定性,并为后续的 $\text{CO}_2$ 注入和储存创造一个更加密闭的空间。

## 2.5 三联开采技术研究发展方向

### 2.5.1 生产—修复联合工艺优化

在三联技术实施的产气阶段,通过适当注入热能等方式可能进一步提高天然气水合物的分解速率,解决产气后期由于水合物分解吸热导致地层温度下降的问题。产气结束后进行 $\text{CO}_2-\text{N}_2$ 注入,由于天然气水合物分解速率通常高于含 $\text{CO}_2$ 混合水合物生长速率,后者将成为该方法的动力学限制因素,可以设置双井、多井井网,降压开采到一定程度时,多井注入 $\text{CO}_2-\text{N}_2$ 混合气实现连续开采和混合水合物生长的连续循环过程,提高碳封存与地层修复效率。但井设置、相邻

井之间的井距、 $\text{CH}_4$ 水合物分解程度、 $\text{CO}_2-\text{N}_2$ 注入时机、注入速度等参数需要通过实验和模拟来确定,并且需要结合温室气体渗漏与地质塌陷监测数据来进行优化。

此外,由于海域天然气水合物储层具有温度压力条件较高、渗透率低的特点<sup>[42]</sup>,通过生成混合水合物达到修复工作的最大挑战在于海域储层温度和压力条件下的热力学制约和 $\text{CO}_2$ 水合物生长动力学缓慢。生产后残余 $\text{CH}_4$ 的存在满足混合水合物自然生成条件,降低天然气水合物产气率,提高储层中 $\text{CH}_4$ 含量可以生成更多的混合水合物,但不利于能源回收。另一方面,根据中试测试发现, $\text{CH}_4$ 水合物在降压过程中由于分解吸热特性和Joule-Thomson效应,产生的相对较低温度环境条件可促进后续混合水合物生长。当生产压力设置为3.2 MPa时,如果牺牲0~10%的产气率,可产生低于环境温度约4℃的温差,并将降压产气时间成本减少约50%,而5 MPa的生产压力下仅可以产生1.86℃的温差(图9)。但更高的5 MPa生产压力,即残余较多 $\text{CH}_4$ 在热力学上有利于地层修复和碳封存。因此,产气与修复两个过程存在明显的联动关系,在实现高效产气和地层修复的共同目标下,如何更好地耦合这两个过程以达到过程控制和优化,同时提高低渗沉积物中 $\text{CO}_2$ 混合气的波及扩散和水合物生长热力学驱动力是三联技术亟需解决的问题。

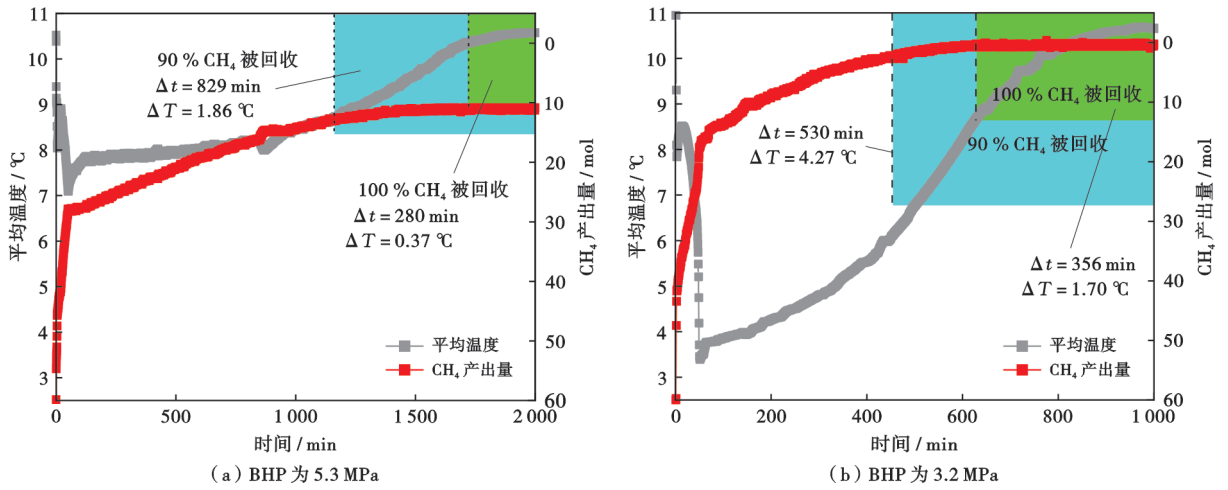


图 9 降压产气过程与后续生成混合水合物联动关系<sup>[21]</sup>

Fig. 9 The relationship between gas production by depressurization and subsequent mixed hydrate formation

2.5.2 泥质粉砂型沉积物中多相非均质演变与多相渗流规律建立

在前期中、小试实验中均发现开采与修复过程中涉及水合物藏由单一固相到气液固复杂多相流态再到固相的转化问题,以及多相非均质现象。尤其在 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 注入后,储层中会发生多种反应(图 10)。

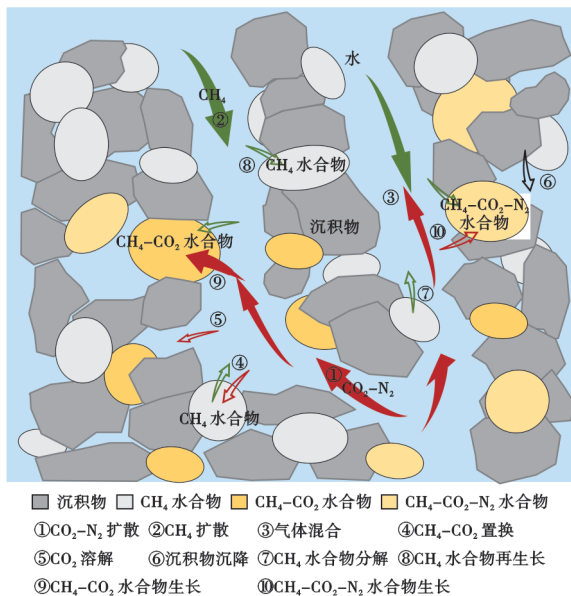


图 10 海域水合物储层条件下 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气注入后可能发生的反应过程<sup>[41]</sup>

Fig. 10 Schematic diagram of possible reaction process after injection of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gas mixture under marine reservoir conditions

基于储层中非均质特性和多个过程的并发性,评估沉积物中每个具体过程的详细性质和贡献仍具有挑战性。多相流体的形态演化与热能传递是孔隙中水合物相变的热力学条件和动力学过程的关键控制因素。因此,还需进一步尝试获得得注气后体系中多组分多相

转化迁移规律和水合物生长机制,建立多体系中多组分、多相流体流动—转化过程中非均质演变规律,以保障降压联合注气后沉积物中固体水合物的长期稳定性;了解多孔介质特性、渗透率对水合物孔隙行为演化的影响,进而为改进开采方案提供理论基础。

2.5.3 开采—修复作业过程中地质塌陷评估与保障

在力学层面明确天然气水合物开采以及 CO<sub>2</sub> 水合物和混合水合物固结过程对海底地层的影响是一项必不可少的工作。为了评估这些过程,前期可采用理论分析、数值模拟方式对天然气水合物分解过程以及混合水合物固结过程进行模拟评估,分析上述过程中的天然气水合物、混合水合物以及海底黏土质和砂质沉积物的力学行为。目前国际上主要通过实验室进行三轴和声波测试等实验来分析水合物沉积物的力学特性,然而仍缺乏统一的评价标准。此外,开采以及后续注 CO<sub>2</sub> 混合气修复作业涉及水合物藏由单相固态到气液固复杂多相流动的转化问题,还需要开展一系列的数值模拟和实验室研究,揭示南海泥质粉沙地层的海底地质塌陷和滑坡的特定规律,提出初步的理论框架。

2.5.4 原位钻井开采—修复和关键装备研制

目前情况下,海底原位钻井为世界各国海洋资源开发的主要发展方向,建造应用海底原位自动化钻井系统是迫切的,是实现低成本天然气水合物钻采和注气的必要设备。如何将天然气水合物原位钻井技术、高效开采及 CO<sub>2</sub> 封存技术以及海底自动化装备运行有机结合,将成为三联技术实施的重要环节。

3 结论

(1) 中国南海的天然气水合物资源可以保证全国长期能源消费,是保障中国能源安全的重要抓手之一。但其开发面临安全性和经济性两大难题,特别是开采

过程可能引发地质塌陷,对设施和海洋环境造成重大威胁。另外,现有天然气水合物开采技术的效率和产量都较低,需要实现降本增产,推进其产业化、商业化进程。

(2) 基于已有开采技术和海域天然气水合物储层特点,研究团队提出了三联开采技术,总体技术路线是采用降压法分解产气,并注入 CO<sub>2</sub> 混合气刺激水合物分解并实现对天然气的驱替增产,在产气后期注入高压富 CO<sub>2</sub> 混合气恢复储层压力,并生成混合水合物对开采后的沉积物孔隙进行结构修复。

(3) 相较于传统水合物开采研究,三联开采技术的优势在于兼顾了高效产气、CO<sub>2</sub> 封存和储层结构的稳定性修复,更适用于海域天然气水合物资源长期、安全、经济的开发。

(4) 三联开采技术开发过程中建立了高仿真度海域水合物样品成藏—降压产气—连续注气—混合水合物生长修复地层一体的研究模式。室内小试、中试试验等多尺度验证热动力学和工艺可行性,并进一步进行工艺优化从而提高开采和碳封存效率。协调并优化降压与注气修复联合作业过程,形成并完善开采—封存—修复过程的全生命周期。

**符号注释:**  $T$ —温度, °C;  $T_{\text{avg}}$ —平均温度, °C;  $p$ —压力, MPa;  $p_{\text{eq}}$ —相平衡压力, MPa;  $D_{\text{MH}}$ —CH<sub>4</sub> 水合物分解率;  $\Delta T$ —平均温度与环境温度之差, °C;  $\Delta t$ —低温环境保留时间, min。

### 参 考 文 献

- [1] ALVAREZ R A, PACALA S W, WINEBRAKE J J, et al. Greater focus needed on methane leakage from natural gas infrastructure[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(17): 6435-6440.
- [2] International Energy Agency. World energy outlook 2020[R]. Paris: IEA, 2020.
- [3] International Energy Agency. Global energy review 2019[R]. Paris: IEA, 2019.
- [4] SLOAN E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. Nature, 2003, 426(6964): 353-359.
- [5] 李清平, 周守为, 赵佳飞, 等. 天然气水合物开采技术研究现状与展望[J]. 中国工程科学, 2022, 24(3): 214-224.  
LI Qingping, ZHOU Shouwei, ZHAO Jiafei, et al. Research status and prospects of natural gas hydrate exploitation technology[J]. Chinese Journal of Engineering Science, 2022, 24(3): 214-224.
- [6] OHGAKI K, TAKANO K, SANGAWA H, et al. Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates: phase equilibria for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixed hydrate system[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1996, 29(3): 478-483.
- [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[J]. 中国海上油气, 2014, 26(5): 1-7.  
ZHOU Shouwei, CHEN Wei, LI Qingping. The green solid fluidization development principle of natural gas hydrate stored in shallow layers of deep water[J]. China Offshore Oil and Gas, 2014, 26(5): 1-7.
- [8] YANG Mingjun, ZHAO Jie, ZHENG Jianan, et al. Hydrate reformation characteristics in natural gas hydrate dissociation process: a review[J]. Applied Energy, 2019, 256: 113878.
- [9] 孙嘉鑫, 张凌, 宁伏龙, 等. 天然气水合物藏增产研究现状与展望[J]. 石油学报, 2021, 42(4): 523-540.  
SUN Jiaxin, ZHANG Ling, NING Fulong, et al. Research status and prospects of increasing production from gas hydrate reservoirs[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(4): 523-540.
- [10] 刘争, 孙宝江, 王志远, 等. 海域天然气水合物降压开采压力控制及气液流动特性[J]. 石油学报, 2022, 43(8): 1173-1184.  
LIU Zheng, SUN Baojiang, WANG Zhiyuan, et al. Pressure control and gas-liquid flow characteristics of offshore natural gas hydrate extraction by depressurization[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(8): 1173-1184.
- [11] WU Tianwei, WAN Kun, LI Xiaosen, et al. Heat utilization efficiency analysis of gas production from hydrate reservoir by depressurization in conjunction with heat stimulation[J]. Energy, 2023, 263: 125625.
- [12] 赵二猛, 侯健, 刘永革, 等. 海水对流增强天然气水合物藏低频电场加热效率模拟[J]. 石油学报, 2023, 44(4): 672-683.  
ZHAO Ermeng, HOU Jian, LIU Yongge, et al. Simulation of improving low-frequency electric field heating efficiency in gas hydrate reservoirs through seawater convection[J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(4): 672-683.
- [13] STANWIX P L, RATHNAYAKE N M, DE OBANOS F P P, et al. Characterising thermally controlled CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> hydrate exchange in unconsolidated sediments[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(7): 1828-1840.
- [14] TUPSAKHARE S S, CASTALDI M J. Efficiency enhancements in methane recovery from natural gas hydrates using injection of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixture simulating in-situ combustion[J]. Applied Energy, 2019, 236: 825-836.
- [15] CHOI W, MOK J, LEE J, et al. Effective CH<sub>4</sub> production and novel CO<sub>2</sub> storage through depressurization-assisted replacement in natural gas hydrate-bearing sediment[J]. Applied Energy, 2022, 326: 119971.
- [16] LEE Y, DEUSNER C, KOSSEL E, et al. Influence of CH<sub>4</sub> hydrate exploitation using depressurization and replacement methods on mechanical strength of hydrate-bearing sediment[J]. Applied Energy, 2020, 277: 115569.
- [17] SUN Yifei, ZHONG Jinrong, CHEN Guangjin, et al. A new approach to efficient and safe gas production from unsealed marine hydrate deposits[J]. Applied Energy, 2021, 282: 116259.
- [18] SUN Lingjie, WANG Tian, DONG Bo, et al. Pressure oscillation controlled CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> replacement in methane hydrates: CH<sub>4</sub> recovery, CO<sub>2</sub> storage, and their characteristics[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 129709.
- [19] NIU Mengya, WU Guozhong, YIN Zhenyuan, et al. Effectiveness of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> injection for synergistic CH<sub>4</sub> recovery and CO<sub>2</sub> sequestration at marine gas hydrates condition[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129615.
- [20] NIU Mengya, YIN Zhenyuan, SUN Yifei, et al. CH<sub>4</sub> hydrate pro-

- duction coupled with CO<sub>2</sub> sequestration and hydrate restoration employing depressurization assisted by CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> injection at marine conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 140981.
- [21] NIU Mengya, YAO Yuanxin, YIN Zhenyuan, et al. Synergistic CH<sub>4</sub> hydrate recovery and CO<sub>2</sub> storage by coupling depressurization with CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> injection; a pilot-scale investigation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146216.
- [22] 何家雄, 钟灿鸣, 姚永坚, 等. 南海北部天然气水合物勘查试采及研究进展与勘探前景[J]. *海洋地质前沿*, 2020, 36(12): 1-14.  
HE Jiexiong, ZHONG Canming, YAO Yongjian, et al. The exploration and production test of gas hydrate and its research progress and exploration prospect in the Northern South China Sea[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2020, 36(12): 1-14.
- [23] 宁伏龙, 梁金强, 吴能友, 等. 中国天然气水合物赋存特征[J]. *天然气工业*, 2020, 40(8): 1-24.  
NING Fulong, LIANG Jinqiang, WU Nengyou, et al. Reservoir characteristics of natural gas hydrates in China[J]. *Natural Gas Industry*, 2020, 40(8): 1-24.
- [24] 雷裕红, 宋颖睿, 张立宽, 等. 海洋天然气水合物成藏系统研究进展及发展方向[J]. *石油学报*, 2021, 42(6): 801-820.  
LEI Yuhong, SONG Yingrui, ZHANG Likuan, et al. Research progress and development direction of reservoir-forming system of marine gas hydrates[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(6): 801-820.
- [25] 张智, 赵苑瑾, 张喆, 等. 深水井开采制度对天然气水合物分解的影响[J]. *石油学报*, 2022, 43(6): 727-759.  
ZHANG Zhi, ZHAO Yuanjin, ZHANG Zhe, et al. Influence of deep-water well production system on natural gas hydrate decomposition[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(6): 281-292.
- [26] 王志远, 张剑波, 孟文波, 等. 深水气井天然气水合物生成、沉积特性与防治方法[J]. *石油学报*, 2021, 42(6): 776-790.  
WANG Zhiyuan, ZHANG Jiangbo, MENG Wenbo, et al. Formation, deposition characteristics and prevention methods of gas hydrates in deepwater gas wells[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(6): 776-790.
- [27] 付亚荣. 可燃冰研究现状及商业化开采瓶颈[J]. *石油钻采工艺*, 2018, 40(1): 68-80.  
FU Yarong. Research status of combustible ice and the bottleneck of its commercial exploitation[J]. *Oil Drilling & Production Technology*, 2018, 40(1): 68-80.
- [28] 庞维新, 李清平, 周守为. 天然气水合物开发研究现状和发展战略分析[J]. *国际石油经济*, 2022, 30(12): 33-41.  
PANG Weixin, LI Qingping, ZHOU Shouwei. Research and development strategy of natural gas hydrate development[J]. *International Petroleum Economics*, 2022, 30(12): 33-41.
- [29] WEITEMEYER K, CONSTABLE S, SHELANDER D, et al. Mapping the resistivity structure of Walker Ridge 313 in the Gulf of Mexico using the marine CSEM method[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 88: 1013-1031.
- [30] COLLETT T, LEE M, ZYRIANOVA M, et al. Gulf of Mexico gas hydrate joint industry project leg II logging-while-drilling data acquisition and analysis[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 34: 41-61.
- [31] MYSHAKIN E M, SEOL Y, LIN J S, et al. Numerical simulations of depressurization-induced gas production from an interbedded turbidite gas hydrate-bearing sedimentary section in the offshore India; site NGHP-02-16 (Area-B)[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 108: 619-638.
- [32] SHANKAR U, RIEDEL M. Assessment of gas hydrate saturation in marine sediments from resistivity and compressional-wave velocity log measurements in the Mahanadi Basin, India[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 58: 265-277.
- [33] SUN Jiabin, NING Fulong, ZHANG Ling, et al. Numerical simulation on gas production from hydrate reservoirs at the 1st offshore test site in the eastern Nankai trough[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 30: 64-76.
- [34] MORIDIS G J, KIM J, REAGAN M T, et al. Feasibility of gas production from a gas hydrate accumulation at the UBGH<sub>2</sub>-6 site of the Ulleung Basin in the Korean East Sea[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, 108: 180-210.
- [35] RYU B J, COLLETT T S, RIEDEL M, et al. Scientific results of the second gas hydrate drilling expedition in the Ulleung Basin (UBGH<sub>2</sub>)[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 47: 1-20.
- [36] LI Guang, MORIDIS G J, ZHANG Keni, et al. Evaluation of gas production potential from marine gas hydrate deposits in Shenhu Area of South China Sea[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(11): 6018-6033.
- [37] SU Zheng, HE Yong, WU Nengyou, et al. Evaluation on gas production potential from laminar hydrate deposits in Shenhu area of South China Sea through depressurization using vertical wells[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 86-87: 87-98.
- [38] SU Zheng, MORIDIS G J, ZHANG Keni, 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.
- [39] WANG Yi, FENG Jingchun, LI Xiaosen, et al. Evaluation of gas production from marine hydrate deposits at the GMGS2-Site 8, Pearl River Mouth Basin, South China Sea[J]. *Energies*, 2016, 9(3): 222.
- [40] 于兴河, 王建忠, 梁金强, 等. 南海北部陆坡天然气水合物沉积成藏特征[J]. *石油学报*, 2015, 35(2): 253-264.  
YU Xinghe, WANG Jianzhong, LIANG Jinqiang, et al. Depositional accumulation characteristics of gas hydrate in the northern continental slope of South China Sea[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35(2): 253-264.
- [41] KANG H, KOH D Y, LEE H. Nondestructive natural gas hydrate recovery driven by air and carbon dioxide[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 6616.
- [42] 刘永革, 李果, 贾伟, 等. 储层改造对 I 类天然气水合物藏降压开发效果的影响规律[J]. *石油学报*, 2024, 45(2): 412-426.  
LIU Yongge, LI Guo, JIA Wei, et al. Influence law of reservoir stimulation on depressurization exploitation of class I natural gas hydrate reservoir[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2024, 45(2): 412-426.