

注入甲醇抑制剂法开采神狐海域天然气水合物 数值模拟研究

张永田^{1,2}, 陈晨^{1,2}, 马英瑞^{1,2}, 李曦桐^{1,2},
钟秀平^{1,2}, 聂帅帅^{1,2}, 徐进杰³, 涂桂刚^{*1}

(1. 吉林大学建设工程学院, 吉林长春 130026; 2. 自然资源部复杂条件钻采技术重点实验室, 吉林长春 130026;
3. 中国石化胜利油田分公司海洋采油厂, 山东东营 257237)

摘要: 我国神狐海域天然气水合物储量丰富, 为我国提供了大量的能源储备, 采用高效的开采方式能有效地解决我国能源短缺的问题。注入抑制剂法是一种主要的开采天然气水合物的方法。甲醇是一种性能优良的抑制剂, 具有抑制性能好且粘度低的优点。本文根据实际地质参数建立了三维三相四组分开采海域天然气水合物数值模型, 采用中间注入井两边生产井的水平井布井方式, 通过数值模拟手段研究了注热甲醇溶液抑制剂法开采水合物的动态特征, 与单一降压法和注入热水法的开采效果进行了对比。结果表明, 注入热甲醇溶液能够提高储层温度并且甲醇能促进水合物的分解, 改善了单一降压法和注热水法的不足, 具有更高的初期产气速率, 更高的初期气水比, 以及更高的水合物分解效果, 是一种具有竞争力的开采手段。

关键词: 天然气水合物; 开采方法; 数值模拟; 抑制剂法; 神狐海域

中图分类号:P634; TE53 文献标识码:A 文章编号:2096-9686(2023)05-0101-08

Numerical simulation of gas hydrate exploitation in the Shenhua Sea area by injecting methanol inhibitor

ZHANG Yongtian^{1,2}, CHEN Chen^{1,2}, MA Yingrui^{1,2}, LI Xitong^{1,2},
ZHONG Xiuping^{1,2}, NIE Shuaishuai^{1,2}, XU Jinjie³, TU Guigang^{*1}

(1. College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun Jilin 130026, China;
2. Key Laboratory of Drilling and Exploitation Technology in Complex Conditions of Ministry of Natural Resources,
Changchun Jilin 130026, China;

3. Offshore Oil Production Plant, SINOPEC Shengli Oilfield Company, Dongying Shandong 257237, China)

Abstract: The gas hydrate reserve is abundant in the Shenhua Sea area, which provides a large amount of energy reserve for our country, and the problem of the shortage of energy can be solved effectively by means of efficient exploitation. Inhibitor injection method is one of the main methods to extract gas hydrate. Methanol is an excellent inhibitor with good inhibition and low viscosity. In this paper, a three-dimension, three-phase and four-component numerical model for gas hydrate exploitation in the sea area was established according to the actual geological parameters. The dynamic characteristics of hydrate exploitation in hydrothermal methanol solution were studied by means of numerical simulation

收稿日期:2022-12-30; 修回日期:2023-05-06 DOI:10.12143/j.ztgc.2023.05.015

基金项目:国家自然科学基金项目“高压低温水射流作用下海底天然气水合物储层破岩过程与机理研究”(编号:41672361);吉林省科技厅国际合作项目“海洋天然气水合物置换开采关键技术研究”(编号:20170414044GH);吉林省省校共建项目——新能源专项“油页岩地
下原位开发利用示范工程”(编号:SXGJSF2017-5)

第一作者:张永田,男,汉族,1997年生,硕士研究生在读,地质工程专业,从事非常规能源钻采研究工作,吉林省长春市西民主大街938号,
yongtian21@mails.jlu.edu.cn。

通信作者:涂桂刚,男,汉族,1986年生,工学博士,结构工程专业,主要从事结构工程与能源技术研究工作,吉林省长春市朝阳区西民主大街
938号,gtu@jlu.edu.cn。

引用格式:张永田,陈晨,马英瑞,等.注入甲醇抑制剂法开采神狐海域天然气水合物数值模拟研究[J].钻探工程,2023,50(5):101-108.

ZHANG Yongtian, CHEN Chen, MA Yingrui, et al. Numerical simulation of gas hydrate exploitation in the Shenhua Sea area by injecting methanol inhibitor[J]. Drilling Engineering, 2023, 50(5): 101-108.

using the horizontal well layout method with production wells on both sides and the injection well in the middle. The extraction effects of single depressurization method and hot water injection method were compared with that of the methanol inhibitor injection and the results show that the later can increase the reservoir temperature and promote the decomposition of hydrate, which improves the shortcomings of the former two methods. It has higher initial gas production rate, higher initial gas-water ratio and higher hydrate decomposition effect, which is a competitive exploitation method.

Key words: gas hydrate; extraction methods; numerical simulation; inhibitor method; Shenhua Sea area

0 引言

天然气水合物(以下简称水合物)是在低温高压条件下由气体与水形成的固体类冰状物质,主要产于海底沉积物和陆上永久冻土带中^[1],水合物的有机碳含量相当于化石能源的两倍,是继煤层气、致密气和页岩气之后最具有潜力的接替清洁能源^[2]。

目前,水合物的开采方式主要有降压法^[3]、热激发法^[4]、置换法^[5]、抑制剂法^[6]、固体法^[7]以及这几种方式的结合。上述这几种方式中,由于抑制剂法在开采初期具有能量注入低、能够显著提高产量的特点,因此常用来与其它方式联合开采天然气水合物,并且抑制剂还可以用到天然气输送管道中抑制水合物的形成^[8],抑制剂法逐渐得到人们的重视。

广州海洋地质调查局先后于2007、2015、2016年在神狐海域进行天然气水合物钻探,发现水合物分布水深为900~1500 m,含水合物层厚18~34 m,最厚达80 m,分布于海底150~300 m,水合物饱和度20%~43%,取得了重要的科研成果^[9],地球化学测试结果表明,勘探获得的水合物气体成分以甲烷为主;其烃类气体含量一般大于90%^[10],表明神狐海域适合天然气水合物的开采。

目前有关抑制剂法开采水合物的研究较少,并且主要集中于实验研究,数值模拟研究则更少。与单一注入热水方法相比,注入热抑制剂显著提高了水合物分解的速率和总量^[11-12]。Fan等^[13]通过实验得出结论,注入乙二醇抑制剂浓度越高,产气效果越好,能量效率越高。Li等^[14]通过实验手段,研究了不同抑制剂对水合物分解的影响,结果表明,相同质量分数下,甲醇具有更好的抑制性能。Yuan等^[15]通过实验对比了乙二醇和NaCl的产气效果,结果表明,相同质量分数情况下,NaCl抑制剂的产气效果最好。Li等^[16]和Lee等^[17]研究了不同NaCl浓度下的甲烷产气效果,结果表明,盐的质量分数在16%的情况下促进作用最佳,过高的浓度会导致促进效

果减弱。Messoyakha通过注入甲醇和氯化钙抑制剂,有效促进水合物分解,结果表明注入抑制剂能够有效促进水合物分解提升产气的速率和总量^[18-19]。Makongon^[20]通过实验得出注甲醇法的水合物分解速率可以显著提高。李栋梁等^[21]通过实验得出结论,在同一甲醇含量的溶液中,水合物生成的压力对数与温度成线性的关系,并且不同甲醇含量的水合物生成压力对数与温度曲线平行,当温度低时增加甲醇的含量能够防止水合物的生成。Haghghi等^[22]用热力学模型预测了天然气在甲醇水溶液存在时的水合物分解条件。

由此可见,虽然相关学者对甲醇抑制剂开采水合物进行了大量研究,但主要集中于实验手段,缺乏有关矿场尺度下的数值模拟研究。

综上所述,本文拟通过数值模拟手段,建立开采数值模型,对南海水合物储层进行注甲醇抑制剂开采研究,并且与单一降压法和注热水两种开采方法进行对比。

1 天然气水合物开采中的数学模型

CMG-STARS模块能够模拟多组分多相流,允许添加化学反应,同时可以根据不同的地质条件建立相平衡方程。因此,本文拟通过CMG-STARS建立含甲醇抑制剂的三维三相四组分数值模型。

1.1 质量守恒方程

数学模型中考虑三相四组分,还考虑了气、液两相渗流,各组分质量守恒方程为:

$$\frac{\partial}{\partial t}(P_w \varphi S_w) = -\nabla(P_w V_w) + \dot{m}_w + q_w \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(P_g \varphi S_g) = -\nabla(P_g V_g) + \dot{m}_g + q_g \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(P_h \varphi S_h) = -\dot{m}_h \quad (3)$$

式中: φ ——介质孔隙度,%; P_w 、 P_g 、 P_h ——水、甲烷、

水合物的密度,kg/m³;S_w、S_g、S_h——水、甲烷、水合物的饱和度;V_w、V_g——水、甲烷的体积流速,m/s; \dot{m}_w 、 \dot{m}_g 、 \dot{m}_h ——单位时间单位体积内水合物分解产生水、甲烷及消耗水合物的质量,kg/(m³·s); q_w 、 q_g ——单位时间单位体积内注入或产出的水、气质量,kg/(m³·s)。

1.2 能量守恒方程

CMG-STARS能够有效模拟在不同的生产工况下储层的温度变化,单位体积的多孔介质中能量守恒方程为^[23]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_{\text{eff}}T)=\nabla\cdot(\lambda_{\text{eff}}\nabla T)+\nabla\cdot[(V_wP_wC_w+V_gP_gC_g)T]-n_h\Delta H_h+q_wC_wT+q_gC_gT \quad (4)$$

其中,

$$C_{\text{eff}}=(1-\varphi)P_rC_r+\varphi S_wP_wC_w+\varphi S_gP_gC_g+\varphi S_hP_hC_g \quad (5)$$

$$\lambda_g=(1-\varphi)\lambda_r+\varphi S_w\lambda_w+\varphi S_h\lambda_h \quad (6)$$

式中:T——流体温度,K;P_R——岩石密度,kg/m³;C_R、C_w、C_g、C_h——岩石、水、甲烷、水合物的比热,J/(kg·°C);λ_r、λ_w、λ_g、λ_h——岩石、水、甲烷、水合物的导热系数,W/(m·°C);ΔH_h——每摩尔水合物分解时吸收的热量,J/mol。

1.3 甲烷水合物分解动力学方程

水合物分解的过程包括水合物粒子表面的笼型结构发生解构和表面客体分子解吸,Kim等^[24]提出了天然气水合物分解的动力学方程:

$$\frac{dn_h}{dt}=K_dA_s(P_{\text{eq}}-P_g) \quad (7)$$

式中:n_h——t时刻天然气水合物单位体积的物质的量,mol;A_s——水合物粒子总表面积,m²;K_d——水合物分解速率常数,与温度有关,mol/(min·m²·Pa);P_{eq}——天然气水合物三相平衡压力,Pa;P_g——气相压力,Pa。

在此基础上考虑浓度、组分压力等因素的影响,建立较为全面的天然气水合物分解速率公式^[25],水合物分解速率常数与分解活化能、理想气体常数、分解温度有关,可以表示为:

$$K_d=K_0e^{-\Delta E/RT} \quad (8)$$

式中:ΔE——分解活化能,kJ/mol;R——理想气体常数,8.3144 J/(mol·K);T——分解温度,K。

假定水合物以球型颗粒的形式存在于多孔介质中,球型颗粒的表面积为H_{SA},多孔介质中的饱和度为HS,则多孔介质中单位体积的水合物有效分解区域面积可表示为A_s=A_{HS}·S_w·S_h·φ²,则可用于CMG的水合物分解动力方程可表示为:

$$\frac{dn_h}{dt}=K_0A_{HS}S_wS_h\varphi^2P_{\text{eq}}e(1-\frac{P_g}{P_{\text{eq}}}) \quad (9)$$

1.4 相对渗透率和毛细管力模型

Van Genuchten等^[26]建立的相对渗透率计算模型:

$$K_{rw}=K_{rw0}\bar{S}_w^{1/2}[1-(\bar{S}_w^{\frac{1}{m}})^m]^2 \quad (10)$$

$$K_{rg}=K_{rg0}\bar{S}_g^{1/2}[1-(\bar{S}_{wh}^{\frac{1}{m}})]^{2m} \quad (11)$$

$$\text{其中},\bar{S}_w=\frac{S_w-S_{wr}}{1-S_{wr}-S_{gr}};\bar{S}_{wh}=\frac{S_w+S_h-S_{wr}}{1-S_{wr}-S_{gr}};\bar{S}_g=\frac{1-S_w-S_h-S_{wr}}{1-S_{wr}-S_{gr}};S_{wr}=0.3,S_{gr}=0.05,K_{rw0}=0.5,K_{rg0}=1,m=0.45。$$

气相压力P_g与水相压力P_w的差值为毛细管力,毛细管力公式为:

$$P_c=P_g-P_w \quad (12)$$

$$P_c=P_{c0}(\bar{S}_w^{(-1/m)}-1)^{1-m} \quad (13)$$

其中,P_{c0}=1 kPa。

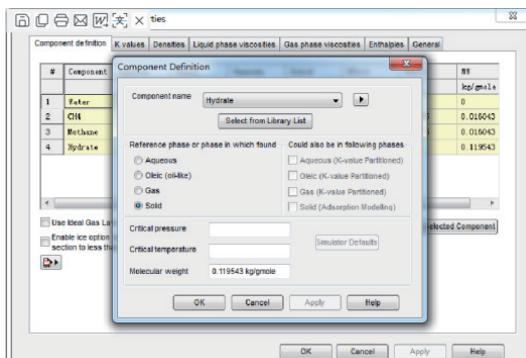
主要建模过程界面包括组分定义界面(图1a),水与甲烷使用CMG默认值,选择赋存方式输入摩尔质量以定义水合物。在反应定义界面(图1b)输入活化能与表观速率常数等步骤。

1.5 地质模型的建立

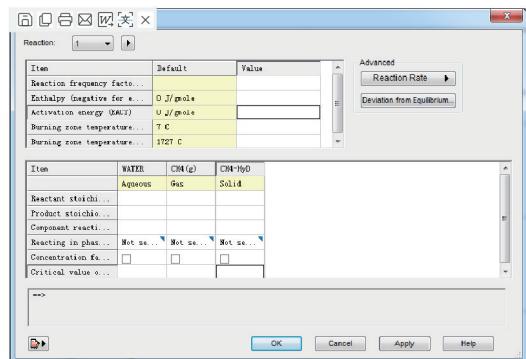
研究地点选择SH7站位,主要地质参数和宁伏龙等^[27]水合物模拟取值相同,采用SH7站位测井资料建立基础地质模型。不同的参数是储层尺寸,本模型在X、Y、Z方向的长度分别为200、200和280 m,水合物层厚为40 m,上覆层和下覆层的厚度分别设置为200和40 m。

本研究的布井方式为水平井—注两采模式。其中注入井位于中间,生产井位于两侧,井距为100 m。注入井注入压力为25 MPa,生产井井底压力为4.5 MPa,与南海海槽水合物试采的井底压力一致。甲醇溶液模型,甲醇的质量分数为20%,注入热水和热甲醇的温度均为60 °C。

整个模型被离散为875000个单元,其中上、下盖层部分为75000个单元(X、Y方向剖分为25个,Z



(a) 组分定义界面



(b) 反应定义界面

图1 建模软件界面

Fig.1 Interface of the modelling software

方向 $100+40$ 个),储层部分为 800000 个单元(X 、 Y 方向剖分为 200 个, Z 方向剖分为 80 个),由于上下盖层没有水合物分解,同时相态转变相对稳定,因此这两部分网格相对较大($\Delta X=2$ m, $\Delta Z=2$ m)。对于水合物层,为了准确刻画水合物分解过程中的相态转变和多相流体运移过程,该部分网格单元相对较小($\Delta X=0.5$ m, $\Delta Z=0.5$ m)。地质模型见图2,模型中所用的参数设置见表1。

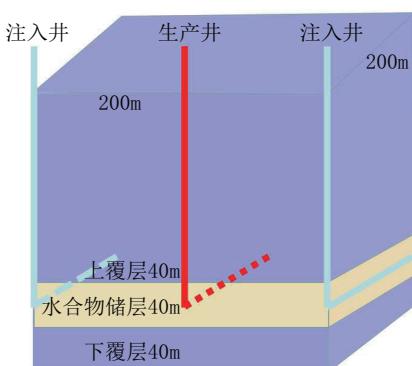


图2 神狐海域储层地质模型示意

Fig.2 Schematic diagram of geological model of reservoir in Shenhua Sea area

表1 神狐海域储层参数

Table 1 Reservoir parameters of Shenhua Sea area

参 数	取 值
初始平均压力 P_i /MPa	15.07
初始平均温度 T_i /°C	14.45
地压梯度/(MPa•km ⁻¹)	9.996
地温梯度/(°C•km ⁻¹)	47
绝对渗透率 K_0 /mD	10
孔隙度 φ	0.38
初始水合物饱和度 S_h	0.4
初始水饱和度 S_w	0.6
初始气饱和度 S_g	0
孔隙压缩系数 C_φ /(MPa ⁻¹)	10^{-3}
岩石导热系数 λ_R /[W•(m•K) ⁻¹]	3
水合物导热系数 λ_h /[W•(m•K) ⁻¹]	0.393
水导热系数 λ_w /[W•(m•K) ⁻¹]	0.6
气体导热系数 λ_g /[W•(m•K) ⁻¹]	0.000162037
气体组分	CH ₄
气体比热容 C_g /[J•(kg•K) ⁻¹]	2180
水比热容 C_w /[J•(kg•K) ⁻¹]	4200
沉积物颗粒比热容 C_r /[J•(kg•K) ⁻¹]	1000
水合物比热容 C_h /[J•(kg•K) ⁻¹]	2220

2 模拟结果和讨论

刘佳丽^[28]利用CMG-STARS数值模拟软件拟合出的降压法开采南海2017试采试验中产气速度和累产气与实际试采结果拟合效果较好,进一步验证了CMG-STARS模拟水合物开采的有效性。

为了研究抑制剂对水合物开采的影响,本文分别建立3种模型并进行数值模拟研究,分别为降压、注入热水和注入热甲醇溶液模型,生产井井底压力为4.5 MPa,注入井井底压力为25 MPa。甲醇的质量分数为20%,注入温度为60 °C。

2.1 产气量时间分布规律

图3为神狐海域水合物藏降压、注热水和注入热甲醇溶液产气开采过程中的产气速度和累积产气量随时间的变化曲线,可以看出,单一降压法在开采初期具有较高的累积产气量,在第3年达到约 7.5×10^6 m³,在第1~3年产气速度较高达到了大约7500 m³/d,这是由于没有外界的压力注入,储层压力能够迅速下降,促进了产气,并且井底的压力越低,生产压差越大,流体驱动力越高,促进了气体由地层向井筒的运移,更有利于水合物的分解。在第3年后

由于储层温度逐渐下降至平衡温度,抑制了水合物的进一步分解,产气速度逐渐下降。

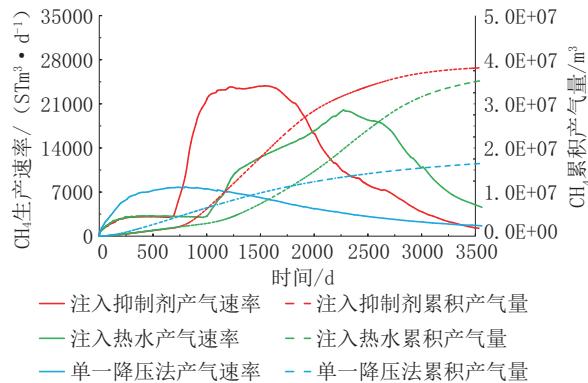


图3 降压、注热水和注入热甲醇产气速度和累积产气量

Fig.3 Curves of gas production rate and cumulative gas production of depressurized, hot water injection and hot methanol injection

注热水后,在0~180 d阶段,产气速度上升,在180 d产气速度达到 $3000 \text{ m}^3/\text{d}$,这是因为生产井中压力较小,与储层存在压力差,导致储层压力下降促使水合物发生分解。在180~980 d阶段,产气速率趋于稳定,这是由于在这个阶段热前缘还未到达生产井,水合物分解主要还是因为降到相平衡以下的压力使水合物分解;在980~2100 d阶段,热前缘到达生产井,生产井温度升高导致水合物快速分解,在这个阶段生产井附近由于热水不断注入温度不断升高,水合物分解速度也不断升高,在2100 d以后阶段,由于水合物不断分解,水合物饱和度不断下降,导致产气速度下降。

注入热甲醇溶液后,在0~180 d阶段,因为生产井与储层存在压力差导致储层压力下降促使水合物发生分解,产气速度上升,在180 d产气速度达到 $3000 \text{ m}^3/\text{d}$,在180~540 d阶段,由于在这个阶段热前缘和抑制剂扩散前缘还未到达生产井,产气速率趋于稳定,保持在 $3000 \text{ m}^3/\text{d}$ 左右;在540~1080 d阶段,由于温度扩散过程中岩石骨架会吸收一部分热量因此相较于甲醇温度前缘移动速度较慢,在这个阶段抑制剂扩散前缘和热前缘先后到达生产井,抑制剂降低了水合物分解速度并且热前缘为储层提供了额外的热量,产气速度迅速上升,在1080 d水合物分解速度达到 $2400 \text{ m}^3/\text{d}$ 。在1080~1620 d,产气速

度保持稳定。在1620 d以后阶段由于水合物分解水合物饱和度不断下降,导致水合物分解速度不断下降。

通过对比3种开采方式,可以看出注入甲醇提升了中前期的产气速率和产气量,在开采2000 d左右的时候,注入甲醇抑制剂的开采效果最好。

从图4中可以看出,单一降压法在第1350 d时,储层中的水基本被完全采出,产水速度基本为0,这是由于降压没有额外的水注入,水主要是储层中渗透产生的,随着水合物分解的进行,储层中的水被采出,产水速度不断下降;在注热水的生产过程中,由于水的不断注入,水相相对渗透率逐渐升高,导致产水速率逐渐上升;在注热甲醇溶液的过程中,甲醇抑制剂的粘度低于水,相同压力具有更高的注入量,因此产水量高。

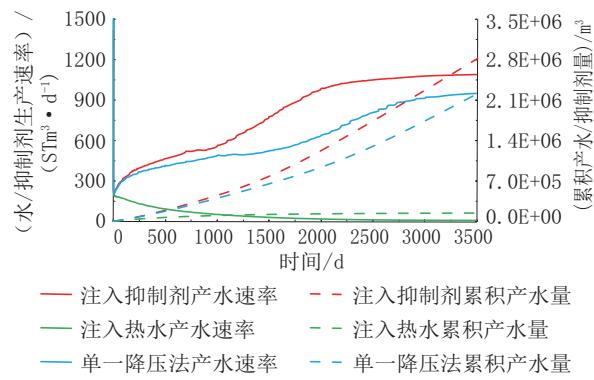


图4 降压、注热水和注入热甲醇产水速度和累积产水量

Fig.4 Curves of water production rate and cumulative water production of depressurization, hot water injection and hot methanol injection

从图5可以看出,注入甲醇抑制剂中前期产水量虽然高于热水,但是气水比更高,这是由于产气的增加幅度大于产水的增加幅度。另外,虽然单一降压法气水比较高,主要是由于产水量低所致,结合产气曲线,降压法的经济效益仍十分有限。

2.2 储层物性空间分布规律

图6为在降压、注热水、注热甲醇溶液开采过程中水合物层在不同时刻的水合物饱和度纵剖面。从图中可以看出,在降压法开采过程中水合物饱和度从两端的生产井逐渐向中部降低,表明水合物先从生产井附近开始分解,由于水合物分解吸热,且

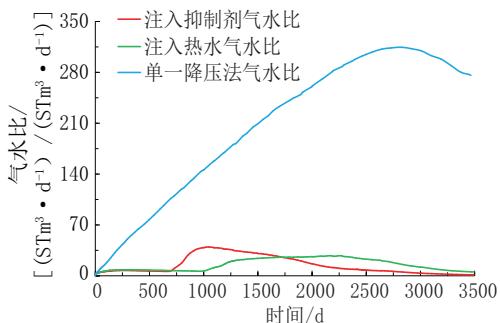


图5 降压、注热水和注入热甲醇气水比

Fig.5 Curves of gas-water ratio by depressurization, hot water injection and hot methanol injection

降压法没有额外热量注入,降低至水合物相平衡温度时,水合物不再分解,5年后水合物饱和度约为0.2。

在注热水开采过程刚开始时,注入井附近水合物饱和度升高,表明注入井附近有水合物的生成,这是由于注入水后压力过大,增加了地层孔隙压力,水合物在热前缘尚未波及的区域二次生成,影响注入的进行。而后水合物分解前缘从中间向两边移动,这是由于注入热水后热前缘使水合物层温度升高导致水合物发生分解。

在注入热甲醇开采过程中,水合物饱和度从中间的注入井向两端的生产井逐渐降低,表明水合物

的分解前缘从注入井向生产井移动,这是由于注入热甲醇溶液能够提高水合物层的温度,甲醇是热力学抑制剂,破坏了水合物的相平衡从而促使水合物分解,虽然地层孔隙压力增加,但甲醇能够抑制水合物的生成,避免了热前缘尚未波及的区域水合物二次生成。

通过比较3种开采方式的水合物饱和度分布可知,注入甲醇抑制剂的开采效果最好,注热水的开采效果次之。

图7为在降压、注热水、注热甲醇产气开采过程中水合物层在不同时刻的温度纵剖面。从图中可以观察到,在降压开采过程中,水合物层的温度从注入井向中间生产井缓慢降低,这是因为随着压力的减小促进了水合物的分解,水合物的分解是一个吸热的过程从而导致温度逐渐降低,当温度降低到水合物分解的相平衡时水合物不再分解,温度保持稳定。在注热水开采的过程中,水合物层的温度前缘从注入井缓慢向生产井迁移。在注热甲醇开采的过程中具有注入抑制剂兼具注热的过程,同时可以看出有一个明显的低温前缘,这是由于岩石骨架吸收了一定热量而不吸收甲醇,所以抑制剂的传递速率高于温度传递的速率,抑制剂促进了水合物的分解导致温度传递前缘的区域温度下降。

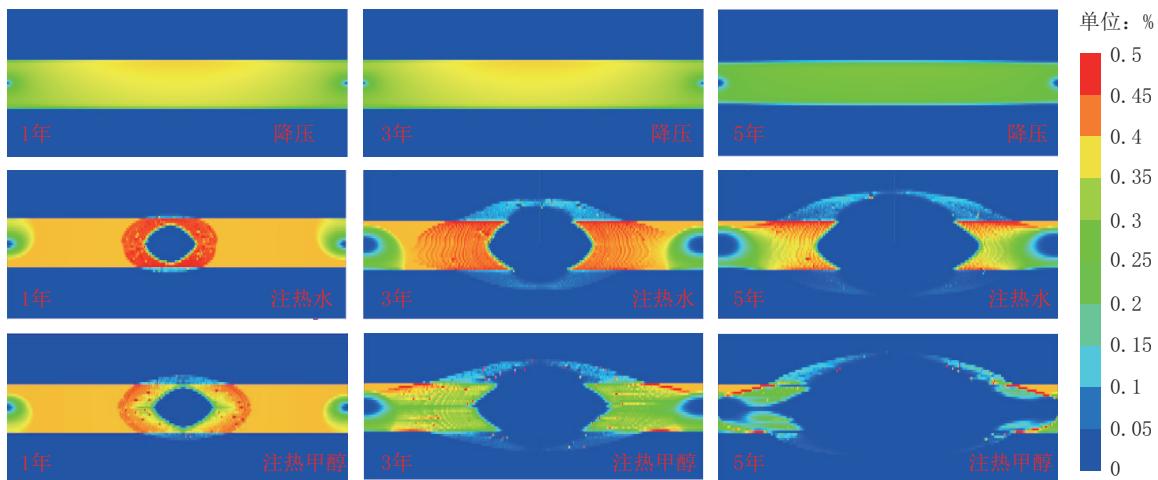


图6 储层中部水合物饱和度分布

Fig.6 Distribution of hydrate saturation in the middle reservoir

图8为储层中部甲醇浓度的分布,可以看出,开采第1年时甲醇抑制剂尚未传递至生产井。生产3年时甲醇抑制剂传递至生产井,此时抑制剂浓度约

为10%尚未达到20%的注入浓度,这是由于注入的甲醇抑制剂和地层水混合,浓度有所降低。当生产第5年时生产井附近抑制剂浓度达到了注入浓度。

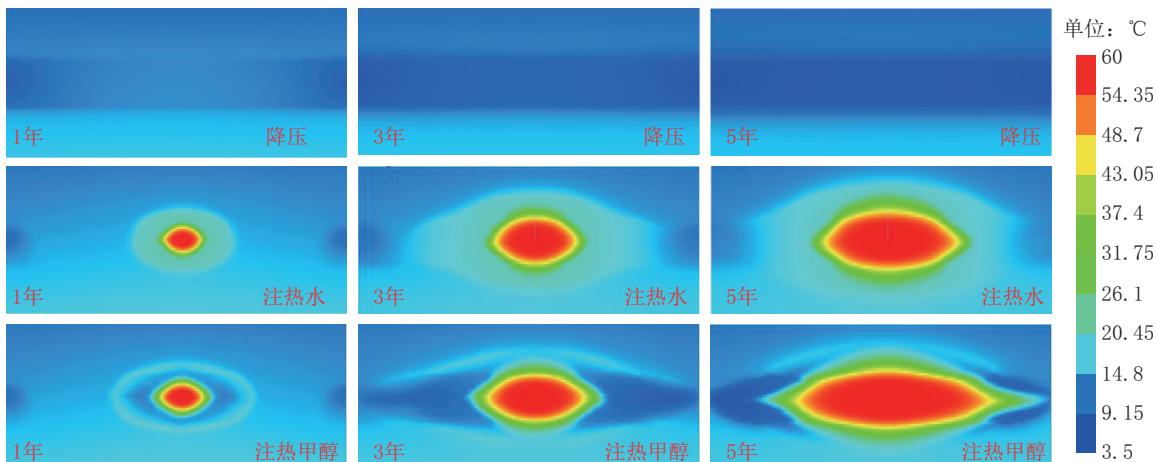


图7 储层中部温度分布

Fig.7 Temperature distribution in the middle reservoir

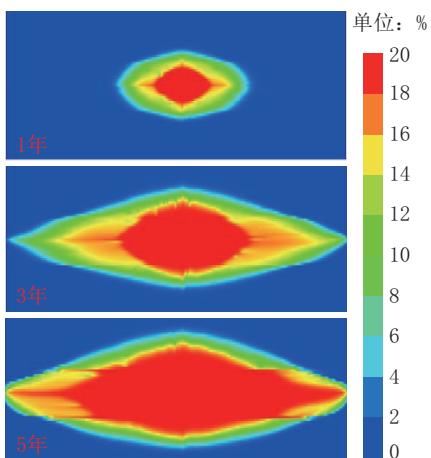


图8 储层中部甲醇浓度分布

Fig.8 Distribution of methanol concentration in the middle reservoir

结合水合物饱和度分布(图6)和温度分布(图7),可以看出,抑制剂波及范围是水合物分解的范围。另外抑制剂波及前缘范围是低温前缘范围,这就是甲醇抑制剂作用的结果。

3 结论

通过对3种水合物开采方式的开采效果对比研究,可得出以下结论。

(1)降压法具有较高的初期产气速率,但后期由于温度下降至平衡温度,抑制了水合物的进一步分解。

(2)注热水在开采初期增加了地层孔隙压力,导致水合物二次生成,影响注入进行,但是为储层提

供了充足的热量,因此后期开采效果较好。

(3)注入热甲醇抑制剂改善了注热水的不足,抑制了水合物的二次生成,为储层提供了温度的同时降低了水合物的相平衡压力,是一种高效的开采手段。

通过对比3种开采方式,注热甲醇抑制剂和注热水的中后期的产气效果要好于单一降压法,注热甲醇溶液能够弥补注热水的不足,产气效果更好。

参考文献(References):

- [1] 祝有海,庞守吉,王平康,等.中国天然气水合物资源潜力及试开采进展[J].沉积与特提斯地质,2021,41(4):524-535.
ZHU Youhai, PANG Shouji, WANG Pingkang, et al. A review of the resource potentials and test productions of natural gas hydrates in China[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2021,41(4):524-535.
- [2] 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):25.
NING Fulong, LIANG Jinqiang, WU Nengyou, et al. Reservoir characteristics of natural gas hydrates in China[J]. Natural Gas Industry, 2020,40(8):25.
- [3] Chen C, Yang L, Jia R, et al. Simulation study on the effect of fracturing technology on the production efficiency of natural gas hydrate[J]. Energies, 2017,10(8):1241.
- [4] 黄鑫,王海波,张乐,等.天然气水合物藏开采增产技术研究进展[J].科学技术与工程,2022,22(9):11.
HUANG Xin, WANG Haibo, ZHANG Le, et al. Review of production increasing technology of natural gas hydrate[J]. Science Technology and Engineering, 2022,22(9):11.
- [5] Seo Y, Lee S, Lee J. Experimental verification of methane replacement in gas hydrates by carbon dioxide[C]// 11th Interna-

- tional Conference on Chemical and Process Engineering. Baltimore, MD, US, 2013.
- [6] Zhao Y J, Zhai Y Q, Ma G H, et al. Kinetic analysis and improvement of the Williamson reaction for the synthesis of poly(ethylene glycol) propionaldehyde[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(3):1638-1643.
- [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] 黄安源.油气运输过程中水合物的抑制[D].青岛:中国石油大学(华东),2011.
HUANG Anyuan. Inhibition of gas hydrate in oil and gas transportation [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2011.
- [9] 杨胜雄,梁金强,陆敬安,等.南海北部神狐海域天然气水合物成藏特征及主控因素新认识[J].地学前缘,2017,24(4):1-14.
YANG Shengxiong, LIANG Jinqiang, LU Jing'an, et al. New understandings on the characteristics and controlling factors of gas hydrate reservoirs in the Shenniu area on the northern slope of the South China Sea[J]. Earth Science Frontiers, 2017, 24(4):1-14.
- [10] 黄霞,祝有海,卢振权,等.南海北部天然气水合物钻探区烃类气体成因类型研究[J].现代地质,2010,24(3):576-580.
HUANG Xia, ZHU Youhai, LU ZhenQuan, et al. Study on genetic types of hydrocarbon gases from the gas hydrate drilling area, the northern South China Sea[J]. Geoscience, 2010, 24 (3):576-580.
- [11] Dong F, Zang X, Li D, et al. Experimental investigation on propane hydrate dissociation by high concentration methanol and ethylene glycol solution injection [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(3):1563-1567.
- [12] Du J, Wang X, Huang L, et al. Experiments and prediction of phase equilibrium conditions for methane hydrate formation in the NaCl, CaCl₂, MgCl₂ electrolyte solutions[J]. Fluid Phase Equilibria, 2019, 479:1-8.
- [13] Fan S, Zhang Y, Tian G, et al. Natural gas hydrate dissociation by presence of ethylene glycol[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(1):419-425.
- [14] Li X S, Xu C G, Zhang Y, et al. Investigation into gas production from natural gas hydrate: A review[J]. Applied Energy, 2016, 172(15):286-322.
- [15] Yuan Q, Sun C Y, Wang X H, et al. Experimental study of gas production from hydrate dissociation with continuous injection mode using a three-dimensional quiescent reactor[J]. Fuel, 2013, 106:417-424.
- [16] Li X S, Wan L H, Li G, et al. Experimental investigation into the production behavior of methane hydrate in porous sediment with hot brine stimulation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(23):9696-9702.
- [17] Lee J. Experimental study on the dissociation behavior and productivity of gas hydrate by brine injection scheme in porous rock [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(1):456-463.
- [18] Howell D G, Zink L L, Cole F. The Future of Energy Gases [M]. US Government Printing Office, 1993.
- [19] Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Natural gas-hydrates —A potential energy source for the 21st Century[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56(1-3):14-31.
- [20] Makogon I U F. Hydrates of Natural Gas[M]. Tulsa, Oklahoma: PennWell Books, 1981.
- [21] 李栋梁,唐翠萍,梁德青,等.天然气水合物抑制过程中甲醇用量的影响[J].石油化工,2009,38(12):1292-1296.
LI Dongliang, TANG Cuiping, LIANG Deqing, et al. Effect of methanol concentration on control of natural gas hydrate formation[J]. Petrochemical Technology, 2009, 38(12):1292-1296.
- [22] Haghghi H, Chapoy A, Burgess R, et al. Phase equilibria for petroleum reservoir fluids containing water and aqueous methanol solutions: Experimental measurements and modelling using the CPA equation of state[J]. Fluid Phase Equilibria, 2009, 278(1-2):109-116.
- [23] 马英瑞.神狐水合物藏降压开采影响因素研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2020.
MA Yingrui. Study on influencing factors of shenniu hydrate sediment by depressurization [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2020.
- [24] Kim H.C., Bishnoi P.R., Heidemann R.A., et al. Kinetics of methane hydrate decomposition[J]. Chemical Engineering Science, 1987, 42(7):1645-1653.
- [25] Uddin M, Coombe D A, Law D H S, et al. Numerical studies of gas-hydrates formation and decomposition in a geological reservoir[C]//SPE Gas Technology Symposium. OnePetro, 2006.
- [26] Van Genuchten M T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1980, 44(5):892-898.
- [27] 宁伏龙,吴能友,李实等.基于常规测井方法估算原位水合物储集层力学参数[J].石油勘探与开发,2013,40(4):507-512.
NING Fulong, WU Nengyou, LI Shi, et al. Estimation of in-situ mechanical properties of gas hydrate-bearing sediments by well logging [J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(4):507-512.
- [28] 刘佳丽.神狐海域水合物藏试开采方案优化的数值模拟研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2018.
LIU Jiali. Numerical study on optimization producing scheme of hydrate reservoirs in shenniu area[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2018.

(编辑 王文)