

二氧化碳置换法开采天然气水合物研究进展

柏明星^{1,2}, 张志超^{1,2}, 陈巧珍³, 徐 龙⁴, 杜思宇^{1,2}, 刘业新^{1,2}

(1. 东北石油大学, 黑龙江 大庆 163318; 2. 东北石油大学 提高采收率教育部重点实验室, 黑龙江 大庆 163318;

3. 大庆师范学院, 黑龙江 大庆 263311; 4. 龙煤鹤岗矿业有限公司 益新煤矿, 黑龙江 鹤岗 154100)

摘要:应用CO₂置换法开采天然气水合物被认为是一种极具潜力的提高CH₄采收率和CO₂埋存率的技术。论述了CO₂及其混合气置换法开采天然气水合物的机理,梳理了CO₂混N₂/H₂及地热辅助CO₂提高水合物中CH₄采收率的技术进展。研究表明:①应用纯CO₂置换开采天然气水合物时,CH₄的采收率较低,而将CO₂与N₂、H₂以不同比例混合后注入天然气水合物藏中进行CH₄开采,能够有效提高CH₄的采收率。②CO₂与N₂或H₂混合注入水合物层时,多种气体分子在竞争吸附作用下降低了CH₄分子与水合物分子笼之间的范德华力,同时降低了混合气中CO₂的分压,导致水合物相平衡曲线上移,抑制了置换过程中CO₂水合物的生成速率,减轻了包裹作用的不利影响,从而提高CH₄采收率。③CO₂混合N₂注入开采水合物时,N₂的混入虽然能够减轻包裹作用的影响,但新形成的N₂水合物会堵塞CO₂进入水合物分子笼的通道,因此提高CH₄采收率效果有限。④在水合物层条件下H₂并不会形成新的水合物,而且混入少量的H₂又会与N₂发生吸附竞争,从而抑制N₂水合物的形成,故将低浓度的H₂气混入CO₂与N₂的混合气中能够进一步提高对水合物中CH₄的置换率,从而提高CH₄的采收率。因此,混入H₂被认为是提高CO₂置换开发水合物效果的重要途径。⑤混合气周期注气方式可明显提高水合物中CH₄的采收率和CO₂水合物藏封存率。⑥应用地热辅助CO₂开采水合物的方法也能够降低新形成水合物的包裹作用,同时实现CO₂在地热层和水合物层的两次埋存,在提高CH₄采收率的同时,大大提高CO₂在地层中的埋存率。

关键词:相平衡;包裹作用;埋存率;采收率;CO₂混N₂/H₂置换;CO₂置换法;天然气水合物

中图分类号:TE53

文献标识码:A

Advances in research on CO₂ replacement for natural gas hydrate exploitation

BAI Mingxing^{1,2}, ZHANG Zhichao^{1,2}, CHEN Qiaozhen³, XU Long⁴, DU Siyu^{1,2}, LIU Yexin^{1,2}

[1. Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, China; 2. Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery (Northeast Petroleum University), Ministry of Education, Daqing, Heilongjiang 163318, China; 3. Daqing Normal University, Daqing, Heilongjiang 263311, China; 4. Yixin Coal Mine, Hegang Branch of Heilongjiang Longmei Mining Co., Ltd., Hegang, Heilongjiang 154100, China]

Abstract: The application of CO₂ replacement method to develop natural gas hydrates (NGHs) is considered a highly promising technology for enhancing both CH₄ recovery and CO₂ sequestration. This study presents a review of the replacement mechanisms with CO₂ and its mixed gas for NGH exploitation, as well as technological advances in the replacement with CO₂ mixed with N₂/H₂ and geothermal-assisted CO₂ replacement for enhancing CH₄ recovery from NGHs. Key findings are as follows: (1) To replace NGHs with pure CO₂ yields a low CH₄ recovery. In contrast, injecting CO₂ mixed with N₂/H₂ at varying ratios into NGH reservoirs proves effective in enhancing CH₄ recovery. (2) Injecting CO₂ mixed with N₂ or H₂ into NGH reservoirs can reduce the Van der Waals' forces between CH₄ molecules and NGHs' molecular cages through the competitive adsorption among various gas molecules. Furthermore, it can decrease the partial pressure on the CO₂ phase in the mixed gas, resulting in an upward shift in the phase equilibrium curve of NGHs. Such shift can inhibit the generation rate of CO₂ hydrates during the replacement process and mitigate the adverse effects of hydrate encapsulation, thus enhancing CH₄ recovery. (3) Injecting CO₂ mixed with N₂ for NGH exploitation can reduce the adverse effects of hydrate encapsulation. However, the newly formed N₂ hydrates can block the pathways

收稿日期:2023-09-12;修回日期:2024-03-19。

第一作者简介:柏明星(1984—),男,教授、博士生导师,CO₂驱油与地质埋存。E-mail: bai510714@163.com。

通信作者简介:张志超(1987—),男,工程师、博士研究生,CO₂驱油与地质埋存。E-mail: 1209712605@qq.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(52174020)。

through which CO_2 molecules enter the molecular cages of NGHs, thus leading to limited performance in enhancing CH_4 recovery. (4) Unlike CO_2 and N_2 , H_2 does not form new hydrates under the conditions of hydrate reservoirs. Furthermore, competitive adsorption will occur between H_2 and N_2 when a minor amount of H_2 is injected, further curbing the formation of N_2 hydrates. Therefore, introducing H_2 of low concentration to mixed CO_2 - N_2 gas can further increase the displacement rate of CH_4 in NGHs, thus boosting the CH_4 recovery, establishing it as a crucial method to enhance the performance of CO_2 replacement for NGH exploitation. (5) Cyclic injection of mixed gas can significantly enhance both the CH_4 recovery from NGHs and the sequestration rate of CO_2 hydrates. (6) Geothermal-assisted CO_2 replacement for NGH exploitation can not only reduce the encapsulation effect of newly formed CO_2 hydrates but also facilitate CO_2 sequestration in geothermal and hydrate reservoirs, thereby markedly increasing subsurface CO_2 sequestration rate while simultaneously enhancing CH_4 recovery.

Key words: phase equilibrium, encapsulation, sequestration rate, recovery, replacement with a mixture of CO_2 and N_2/H_2 , CO_2 replacement method, natural gas hydrate (NGH)

引用格式:柏明星,张志超,陈巧珍,等. 二氧化碳置换法开采天然气水合物研究进展[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(2): 553–564. DOI: 10. 11743/ogg20240218.

BAI Mingxing, ZHANG Zhichao, CHEN Qiaozhen, et al. Advances in research on CO_2 replacement for natural gas hydrate exploitation[J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(2): 553–564. DOI: 10. 11743/ogg20240218.

天然气水合物是低分子烃类和水在低温、高压下形成的一种笼型化合物,其中甲烷的摩尔分数高达99%,主要分布在永久冻土层和浅海底储层中^[1]。在标准状态下 1 m^3 的天然气水合物能够分解出 0.8 m^3 的水和 164 m^3 的天然气,故天然气水合物是一种潜在的能源资源^[2]。根据水合物分子笼结构和客体分子不同,天然气水合物构型可分为SI, S II 和SH型^[3],全世界的水合物藏主要以SI型水合物为主^[4]。水合物的最佳形成温度为 $0\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$,压力大于 10 MPa ^[5]。在极地冻土带地表温度低于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时,形成水合物的深度上限为 150 m ,而在大洋海底温度为 $0\sim 3\text{ }^\circ\text{C}$ 时,形成水合物的水深下限为 500 m ^[6]。天然气水合物藏的厚度主要取决于地温梯度、海底温度和水深。一般而言,地温梯度越小,海底温度越低,水深越大,水合物稳定层的厚度越大,反之越小^[7]。据估计,全球天然气水合物藏内甲烷的资源量超过了全球石油、煤炭和常规天然气的总和,因此,天然气水合物高效开发是未来能源转型的一种重要途径^[8-9]。

当前,常规的天然气水合物开采技术主要包括降压法、热激法、化学抑制剂法以及三者之间的综合。降压法开采过程中形成的冰包裹在水合物表面,降低了采收率;热激法开采过程中则存在损耗热能成本高、储层失稳等风险;而化学抑制剂法被认为是高开发成本且易导致储层污染的方法,也很难被推广应用^[10-11]。Konno等^[12]认为热激法和降压法结合开发水合物时,可以降低降压开采过程中形成冰的量,减小结冰冻堵孔隙的负面效应,但这也增加了水合物分解过程中的

储层失稳风险。

应用 CO_2 置换法开采天然气水合物时,不需要额外能量补充便可自发进行,且置换过程中新形成了 CO_2 水合物能够避免储层失稳诱发地震、海啸等地质灾害^[13-15]。此外, CO_2 置换法开采天然气水合物过程中,由于储层孔隙或裂缝吸附、地质圈闭遮挡、咸水中溶解、水合物固化及地质化学转化等作用,可以实现 CO_2 地下埋存,减轻温室气体影响。然而,在置换过程中,新形成的 CO_2 水合物会包裹在天然气水合物外部,逐渐阻断 CO_2 与深部天然气水合物的接触,使 CH_4 采收率逐渐降低。因此,对于 CO_2 置换法开采天然气水合物时存在的 CH_4 的置换低效率问题还需进一步研究。本文系统地梳理了当前在应用 CO_2 开发水合物时提高 CH_4 采收率的技术进展,明确了 CO_2 置换法开采天然气水合物提高采收率的技术手段和机理,例如 CO_2 混 H_2 、 CO_2 混 N_2 及地热辅助 CO_2 置换水合物等技术,旨在为中国应用 CO_2 置换法高效开采天然气水合物和水合物藏中的 CO_2 埋存技术发展提供一定的理论借鉴。

1 CO_2 置换法开采天然气水合物技术

1.1 CO_2 置换法开采机理

CO_2 置换法开采天然气水合物的机理是 CO_2 水合物和 CH_4 水合物形成和分解的热力学性质存在差异^[16]。Ota等^[17]通过拉曼光谱分析发现, CO_2 在置换 CH_4 水合物中的 CH_4 时,其Gibbs自由能为负值,由热

动力学原理可知反应可自发进行。其次,CO₂注入储层中后,与水形成水合物过程释放的能量为57.98 kJ/mol,而分解CH₄水合物吸收能量为54.49 kJ/mol,这表明CO₂置换法开采天然气水合物反应过程可自发进行,无需补充能量^[18]。Misyyura等^[19]则基于热力学分析方法,构建了CH₄和CO₂水合物的分解速率方程[公式(1)]。分解速率方程中气体水合物的反应面积 S 与不同分解时间后水合物中剩余的气体质量分数 ε 相关,可由公式(2)计算。

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{(p^{eq} - p)S_0}{m_g^0} \varepsilon^{2/3} \quad (1)$$

式中: ε 为CH₄水合物分解后剩余气体的质量分数,小数; t 为水合物分解时间,s; k_0 为水合物在初始条件下的分解速率,kg/(Pa·m²·s); E_a 为CH₄水合物分解的活化能,kJ/mol; R 为气体常数,J/(mol·K); T 为CH₄水合物层温度,K; p^{eq} 为CH₄水合物稳定时的平衡压力,MPa; p 为CH₄水合物的分解压力,MPa; S_0 为初始条件下水合物的反应面积,m²; m_g^0 是CH₄水合物中初始总气体的质量,kg。

$$S = S_0 \varepsilon^{2/3} \quad (2)$$

式中: S 为水合物分解反应的有效面积,m²。

为简化方程,用 k 的方程[公式(3)]代入水合物的分解速率方程[公式(1)]并进行解析式求解,可得到简化的水合物反应速率方程[公式(4)]。

$$k = -k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{(p^{eq} - p)S_0}{m_g^0} \quad (3)$$

$$\varepsilon^{1/3} = \varepsilon_0^{1/3} - \frac{k}{3} (t - t_0) \quad (4)$$

式中: k 为CH₄水和物的分解速率,kg/(Pa·m²·s); ε_0 为 t_0 时刻CH₄水合物分解后剩余气体的质量分数,小数。

为应用水合物的分解速率方程[公式(4)]计算不同温压下的水合物分解速率,必须确定水合物在不同初始条件下的初始反应速率 k_0 和活化能 E_a 。因此,Misyyura等^[19]基于公式(3)进一步构建了对数方程[公式(5)]进行不同温压条件下水合物分解速率实验数据的拟合回归^[19-20],根据拟合曲线的斜率和截距确定CO₂和CH₄水合物在不同条件下的反应速率 k_0 和活化能 E_a 。

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} = f(T) \quad (5)$$

发现CH₄水合物在初始分解温度(-60℃)下的分解速率 $k_{CH_4}=0.019$ kg/(Pa·m²·s),分解活化能 $E_a=33.4$ kJ/mol。CO₂水合物在此条件下的分解速率为 $k_{CO_2}=0.0013$ kg/(Pa·m²·s),约为同等条件下CH₄分解

速率的1/15,活化能 $E_a=40.5$ kJ/mol,相比CH₄水合物分解的活化能高。这表明在向CH₄水合物层中注入CO₂进行开采时,在低于CO₂水合物分解活化能并高于CH₄水合物分解活化能条件下,能够获得较高的CH₄水合物的分解速率,而此时形成的CO₂水合物仍然能保持较为稳定的状态,同时,可实现CO₂地质埋存。

CO₂置换法开采天然气水合物的过程可根据Phirani等^[21]提出的水合物开发 p - T 相图(图1)进行分析,在置换开采区域内,CH₄水合物的相平衡曲线高于CO₂水合物相平衡曲线。相图中a,b区域,水合物层的温度、压力均低于天然气水合物的稳定存在条件,但都高于CO₂水合物的稳定存在温压条件。在a区域,当水合物层温度低于冰点时,置换过程中天然气水合物分解的水很快和注入的CO₂接触结合形成新的水合物,分解的天然气则从生产井采出,开发过程中储层稳定。在b区域,温度高于水的冰点温度,CO₂置换天然气水合物过程中,有自由水生成,该温压条件范围下置换开采时储层容易失稳。但CO₂置换天然气水合物的效率极低,Ota等^[17]发现通过150 h的CO₂置换天然气水合物实验,仅有20%的CH₄采收率。

1.2 CO₂置换法开采提高置换采收率技术

Dornan等^[16]通过CO₂置换水合物实验发现,置换过程中新形成的CO₂水合物或CH₄分解后剩余的冰会包裹在CH₄水合物外层,阻止CO₂与内部CH₄水合物进一步接触,使置换反应速率逐渐降低,最后置换停止。Stanwix等^[20]则发现水合物颗粒的体积对CO₂置换的采收率有重要影响。Misyyura等^[19]发现CH₄水合物粒径大于250 μm,且温度高于-50℃时,水合物的分解速率受分解产生的冰包裹作用影响较大,导致水合物的分解速率逐渐减低,直到水合物层的孔隙被完全堵死。而水合物粒径在20~250 μm时,分解温度在-50℃~

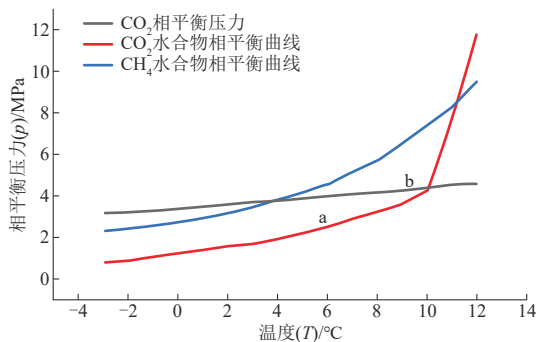


图1 CO₂置换天然气水合物机理 p - T 平衡相图^[17]

Fig. 1 p - T phase equilibrium diagram showing the mechanism of CO₂ replacement for NGH exploitation^[17]

-60 °C时,冰包裹作用对CH₄水合物的分解速率基本不产生影响。Komai等^[22]则通过实验证实,CO₂置换粒径为100 μm的天然气水合物12 h后采收率能达到98 %。但Lee等^[23]在相同的置换条件下进行实验证实,当水合物粒径由75~90 μm增加到125~150 μm后,CO₂对CH₄的置换率由45 %降低到17 %。Phirani等^[21]认为水合物粒径的减小会扩大CO₂与水合物的接触面积,同时也会降低新形成的CO₂水合物包裹效应影响,从而提高水合物采收率。上述结果表明,水合物的粒径对CO₂置换法开采天然气水合物的采收率具有重要的影响,在制定CO₂开采天然气水合物方案时,应充分考虑。此外,CO₂置换法开采天然气水合物的置换采收率也与水合物存在环境和CO₂的相态相关(表1)。对于纯净的合成体相水合物,CO₂置换法每天可开采水合物层厚度小于9 μm,置换采收率低,且随着水合物中岩石颗粒等沉积物含量增加,置换厚度和CH₄的采收率都会增加^[24]。这主要是由于沉积物与水、CH₄混合形成的水合物具有多孔介质结构,相比合成体相水合物增加了孔隙渗流能力,因而提高了CO₂进入水合物层的深度,提高置换采收率。CO₂置换法开采天然气水合物的采收率还与CO₂的相态相关,Wang等^[8]基于对前人研究的总结,发现超临界CO₂置换>CO₂乳液置换>液相CO₂置换>气相CO₂置换的CH₄采收率,认为这主要与CO₂与水合物在接触面上的分子密度和扩散能力相关,但当前尚无明确的定论。而在常规天然气水合物层温压条件下,注入的CO₂通常为液态。

Mok等^[25]、王菲菲等^[26]通过拉曼光谱观测实验证实,在升高CO₂的注入压力后,能够提高水合物中CH₄

的分解速率,提高置换率,而降低温度能够促进CO₂置换反应由5¹²6²型水合物分子笼向5¹²型小水合物分子笼扩展,提高了水合物的置换采收率。这也与Misyura等^[19]所建立的水合物分解速率方程表征的结果相一致。

2 CO₂混气置换提高天然气水合物中CH₄采收率研究进展

2.1 CO₂混H₂置换提高CH₄采收率机理

CO₂混H₂法提高CH₄采收率的机理是在CO₂中混入H₂置换开采天然气水合物中CH₄时,H₂分子在进入水合物分子笼中时能够削弱CH₄分子与水合物晶穴之间的范德华力,同时也能降低CO₂的置换分压,降低CO₂水合物的形成速度,从而提高对CH₄的置换采收率^[1]。此外,由于H₂分子量很低,在实际水合物储层条件下,很难形成稳定的水合物,除非超高压达到10⁴ MPa以上^[39]。H₂的混入导致混合气水合物平衡相曲线上移(图2),混合气水合物的生成压力提高,抑制了水合物层内混合气置换CH₄时CO₂水合物生成速率,减轻了置换过程中新形成的CO₂水合物包裹对水合物内层CH₄置换的不利影响。Ding等^[27,40]通过室内实验证实,60 %的H₂混入CO₂中进行水合物中CH₄置换的采收率为71.2 %,而相同条件下纯CO₂置换采收率仅为50.22 %。认为H₂与CO₂复配的混合气注入天然气水合物藏置换时,其功能主要做竞争吸附的稀释气体,在置换过程中,H₂分子会降低CH₄分子与水

表1 不同相态的CO₂置换开采提高天然气水合物采收率效果^[1,27]

Table 1 Performance of replacement with different phases of CO₂ in enhancing NGH recovery^[1,27]

相态类型	分析技术	水合物介质	温度/K	压力/MPa	CH ₄ 采收率/%	文献来源
液态CO ₂	GC	冰粒/纯水	263.0/275.0	9.0	14.0/40.3	Lee等 ^[23]
液态CO ₂	Raman	纯水	273.2	3.6/5.4/6.0	37.6/27.0/29.0	Ota等 ^[28-29]
液态CO ₂	GC	纯水	283.5	4.5/5.0	20.6/18.1	张凤琦等 ^[30]
液态CO ₂	GC	石英砂+水	282.2	6.0~8.0	13.0~45.0	Zhang等 ^[31]
液态CO ₂	GC	石英砂+盐水	275.2	4.1~4.2	26.0~33.0	Yuan等 ^[32]
液态CO ₂	GC	石英砂+盐水	280.2	4.2	35.0	Yuan等 ^[32]
液态CO ₂	GC	石英砂+SDS溶液	281.2	5.0	18.6	Zhou等 ^[33]
液态CO ₂	GC	石英砂+盐水	273.2	4.0	26.4	Wang ^[9]
液态CO ₂	Raman+SEM	纯水	277.0	6.0	11.4	Falenty等 ^[34]
液态CO ₂	NMR	砂岩+盐水	273.2	8.3	59.0	Kvamme等 ^[35]
CO ₂ 乳液	GC	石英砂+SDS溶液	281.2	5.0	27.1	Zhou等 ^[36]
CO ₂ 乳液	GC	石英砂+水	281.0	5.0	27.1	周锡堂等 ^[37]
超临界CO ₂	GC	石英砂+冰颗粒/盐水	275.2	7.5	37.5	Deusner等 ^[38]
超临CO ₂	GC	石英砂+冰颗粒/盐水	275.2/281.2/283.2	13.0	3.4/40.7/10.7	Deusner等 ^[38]

注:GC. 气相色谱;Raman. 拉曼光谱;SEM. 扫描电镜;NMR. 核磁共振成像。

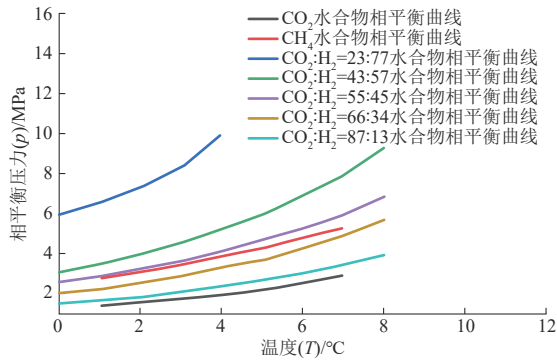


图2 CO_2+H_2 混合气置换法开采天然气水合物机理
 p - T 相图^[8,39]

Fig. 2 p - T phase equilibrium diagram showing the mechanism of mixed CO_2+H_2 replacement for NGH exploitation^[8,39]

合物分子笼之的范德华力,促进 CH_4 从水合物分子笼分离,同时也能降低 CO_2 的置换分压,提高 CO_2 在水合物层的波及体积,从而提高对 CH_4 的置换采收率。

2.2 CO_2 混 H_2 置换开采水合物中 CH_4 效果

H_2 与 CO_2 不同混气比对纯水合物相和水合物与沉积物混合相产生的开采效果如表2所示。Wang等^[8]发现在 CO_2+H_2 不同混合比例下,混合气中 CO_2 摩尔分数增高,会加速 CO_2 水合物的形成,降低对 CH_4 的置换采收率。但在高摩尔分数比例的 H_2 条件下,混合气置换法开采 CH_4 时生成的 CO_2 水合物量非常少,存在储层失稳的风险。其认为 H_2 在混合气中的最佳比例为55%~

72%,在此条件下进行混合气置换, CO_2 水合物生成和 CH_4 水合物分解量比在1:1左右,能保持储层稳定。Sun等^[41]通过实验研究了 CO_2+H_2 周期注气和连续注气对置换开采 CH_4 的影响,发现注气3~7个周期,天然气水合物中的 CH_4 采收率相比连续注气提高了10%以上,且采出气中 CH_4 的浓度增加了23%,表明周期注气方式不仅能够提高天然气水合物中 CH_4 的采收率,同时能够增加 CO_2 水合物的埋存率。主要原因是周期注气为 CO_2 置换过程提供了更充足的时间,提高了 CH_4 采收率和 CO_2 埋存率。Cao等^[42]通过不同浓度比例的 CO_2+H_2 混合气多轮次注入开采天然气水合物实验证实,混合气中 $\text{CO}_2:\text{H}_2$ 比例接近1时,虽然能够维持水合物储层稳定,但 CH_4 的采收率仍然较低,在4个轮次注入后水合物中 CH_4 的采收率也低于60%。而提高 H_2 比例($\text{CO}_2:\text{H}_2=23:77$)后, CH_4 的采收率达90%以上,但此时的 CO_2 埋存率非常低,且造成大量的 H_2 吸附损失。同时,Cao也提出了变混合气比例多轮次注采提高 CH_4 采收率和 CO_2 埋存率的方案,认为混合气注入可分成3个阶段:第一阶段注气前期以高浓度 H_2 混合气注入($\text{CO}_2:\text{H}_2=23:77$)提高甲烷的采收率,第二阶段中期以接近1:1的比例进行注气保持储层稳定同时继续获得一定 CH_4 产量,第三阶段则以高浓度 CO_2 混合气比例($\text{CO}_2:\text{H}_2=87:13$)注入,对水合物储层进行 CO_2 水合物生成修复,该方法既能保证储层稳定,又能进一步提高水合物层中 CH_4 的采收率。Sun等^[41,43]基于实验证实,

表2 CO_2+H_2 混合气置换法提高天然气水合物采收率效果^[1,27]

Table 2 Performance of replacement with mixed CO_2+H_2 gas in enhancing NGH recovery^[1,27]

混合气比例	分析技术	水合物介质	温度/K	压力/MPa	CH_4 采收率/%	文献来源
72 % CO_2 + 28 % H_2	GC	砂岩+咸水	275.6	5.0	28.0	Wang等 ^[8]
55 % CO_2 + 45 % H_2	GC	砂岩+咸水	275.6	5.0	47.0	Wang等 ^[8]
36 % CO_2 + 64 % H_2	GC	砂岩+咸水	275.6	5.0	25.0	Wang等 ^[8]
18 % CO_2 + 82 % H_2	GC	砂岩+咸水	275.6	5.0	70.0	Xu等 ^[44]
40 % CO_2 + 60 % H_2	Raman+GC	纯水	274.0	4.5	78.0	Xu等 ^[44]
40 % CO_2 + 60 % H_2	Raman+GC	纯水	274.0	4.5	48.1	Ding等 ^[27,40]
60.1 % CO_2 + 39.9 % H_2	Raman+GC	纯水	274.2	4.5	71.0	Ding等 ^[27,40]
60.1 % CO_2 + 39.9 % H_2	Raman+GC	纯水	274.2	6.0	32.0	Sun等 ^[43]
74 % CO_2 + 26 % H_2	GC	石英岩+咸水	276.0	3.6	52.4	Sun等 ^[43]
74 % CO_2 + 26 % H_2	GC	石英岩+咸水	276.0	3.6	46.0	Sun等 ^[43]
74 % CO_2 + 26 % H_2	GC	石英岩+咸水	276.0	3.6	41.4	Sun等 ^[43]
43 % CO_2 + 57 % H_2	GC	石英岩+咸水	276.0	3.7	61.0	Sun等 ^[43]
20 % CO_2 + 80 % H_2	GC	石英岩+咸水	276.0	3.7	58.0	Sun等 ^[43]
100 % H_2	GC	石英岩+咸水	276.0	3.7	63.0	Sun等 ^[43]
74 % CO_2 + 26 % H_2	GC	石英砂+咸水	276.0	3.7	30.0 ~ 50.0	Sun等 ^[43]
40 % CO_2 + 60 % H_2	GC	石英砂+咸水	276.0	3.7	40.0 ~ 75.0	Sun等 ^[43]
22 % CO_2 + 78 % H_2	GC	石英砂+咸水	276.0	3.7	12.0 ~ 88.0	Sun等 ^[43]
22 % CO_2 + 78 % H_2	GC	石英砂+咸水	276.0	3.7	15.0 ~ 95.0	Sun等 ^[43]

注:GC. 气相色谱;Raman. 拉曼光谱。

应用不同混合气比例分阶段的注入方案最终获得的CH₄采收率可达73%~89%,CO₂地下埋存率也增加为60%~70%,储层最终的修复率也在70%以上,且H₂的损失率也极大降低,提高了应用混合气驱的提高CH₄采收率和CO₂埋存率的综合效果。对生产井中采出的H₂、CH₄和CO₂混合气进行高温转化和H₂提纯分离后,将剩余气再次注入水合物层进行循环开采,可提高资源开采的利用效率。

2.3 CO₂混N₂置换提高CH₄采收率机理

CO₂混N₂置换法开采CH₄被认为是一种提高水合物中CH₄采收率的重要手段^[9,45]。Park等^[46]、Koh等^[47]认为N₂分子能够削弱CH₄分子与水合物晶穴之间的范德华力,降低混合气中的CO₂分压,导致混注气的水合物相平衡曲线上移(图3),且随着N₂比例的增加,混合气的相平衡曲线上移幅度增大。其本质机理是进入水合物层中的N₂会与CO₂竞争进入水合物分子笼,导致CO₂和N₂水合物形成的温压条件比纯CO₂水合物更苛刻,从而促进了CH₄的分解置换。

2.4 CO₂混N₂置换开采水合物中CH₄效果

不同学者根据CO₂和N₂不同混合比例对CH₄水合物采收率的影响进行了研究(表3)。其中,Niu等^[48]、Lee等^[49]基于实验发现,CO₂+N₂混合气中N₂比例低于50%时,CH₄的置换采收率极低,而N₂比例高于50%时,混合气置换CH₄采收率为12.2%,CO₂水合物的埋存率为42.8%,相比应用纯液态CO₂置换法开采天然气水合物时的CO₂埋存率仅为22.1%,其埋存率大大提高^[50-54]。这表明CO₂+N₂混合气置换法开采天然气水合物时,只有在较高N₂混气比例时,采收率提高效果才较明显。但在高N₂比例的混合气置换开采水合物中CH₄

时,会在置换过程中形成N₂和CO₂多项水合物,导致水合物净生成量明显高于CH₄水合物的分解量,也会造成水合物的包裹效应从而抑制内部水合物中CH₄的置换,降低了CH₄的采收率。此外,采出气中N₂比较稳定,应用常规技术很难分离,增加了回采气的分离成本。Chaturvedi等^[55]发现,水合物层中的盐浓度也会抑制CO₂水合物的形成,降低整体水合物生成量,导致储层失稳。因此,在进行CO₂+N₂混合气置换法开采天然气水合物时还应关注盐浓度对水合物储层稳定性的影响。

2.5 CO₂混N₂和H₂置换提高水合物中CH₄采收率机理和效果

虽然CO₂+N₂混合气置换法开采天然气水合物时混合气的平衡曲线相比纯CO₂水合物平衡曲线上移,但其过程中形成的CO₂水合物和N₂水合物对内部水合物有包裹作用,导致CH₄采收率并不高。Chaturvedi等^[55]提出在CO₂+N₂混合气中加入少量H₂(0.1 mol%~1.0 mol%),能够抑制N₂水合物的形成速率,降低水合物的包裹作用,促进CO₂置换CH₄。加入H₂改善混合气置换开采天然气水合物中CH₄采收率的机理如图4。在加入低浓度H₂时,H₂和N₂在小的水合物分子笼外会出现竞吸附现象,H₂占据水合物分子笼后,在水合物层温压条件下并不会形成水合物,为CO₂进入水合物分子笼打开了通道,促进了CO₂置换CH₄,且整体新生成水合物量减少,从而减轻新形成水合物的包裹作用,扩大混合气的波及体积,提高置换采收率。Ding等^[27]认为CO₂+N₂+H₂混合气注入时,要保持储层稳定,必须保证混合气中的低H₂比例,当H₂比例高于6%也会抑制CO₂水合物形成。因此,在合理的比例下将H₂作为混合气组分注入,既能保证储层稳定,又能提高混合气对CH₄的置换采收率^[67]。

2.6 地热辅助CO₂置换提高水合物中CH₄采收率机理和效果

CO₂能够用于地热开采和辅助提高水合物中CH₄采收率,主要取决于CO₂与水之间的热容和流动性质差异,如图5所示,可知CO₂的质量热容是水的30%~70%,而其流动能力最高是水的7倍,因此,CO₂相比水在注入到深部地热层中采热时具有更高的换热速率^[68]。Brown^[69]也通过H₂O和CO₂的采热实验对比,发现CO₂对地热层的采热速率远高于水。此外,在深部地热层采热后的CO₂具有极强的压缩性和膨胀能,会促使CO₂沿井筒环空上浮并进入到浅部水合物层中,且该过程的耗能非常少。CO₂相比热水具有更强的流

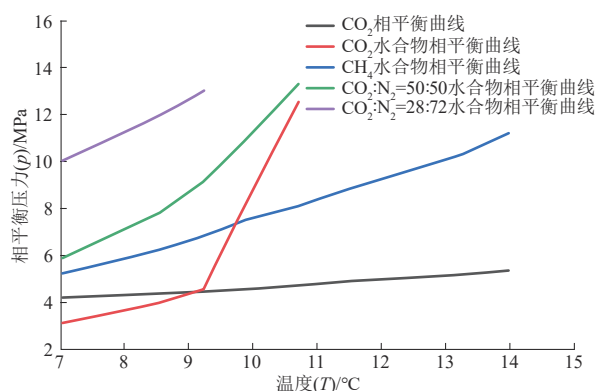


图3 CO₂混N₂混合注入置换天然气水合物p-T平衡相图^[26]

Fig. 3 p-T phase equilibrium diagram showing the mechanism of mixed CO₂+N₂ replacement for NGH exploitation^[26]

表3 CO₂+N₂混合气置换法提高天然气水合物中CH₄采收率效果^[1,27]Table 3 Performance of mixed CO₂+N₂ replacement in enhancing CH₄ recovery from NGHs^[1,27]

混合气比例	分析技术	水合物介质	温度/K	压力/MPa	CH ₄ 采收率/%	文献来源
10 %CO ₂ +90 %N ₂	NMR+DSC	多孔硅胶+水	274. 00	11. 5/14. 6/18. 6	77. 0/80. 0/79. 0	Lee 等 ^[49]
10 %CO ₂ +90 %N ₂	GC	纯水+SDS溶液	298. 20	9. 1	41. 0	Pandey 等 ^[50]
14. 6 %CO ₂ +85. 4 %N ₂	GC	硅砂+水	273. 30	4. 2	53. 3	Yang 等 ^[51]
19 %CO ₂ +81 %N ₂	GC	石英砂+冰粒	274. 20	15. 8	6. 1	王曦等 ^[52]
20 %CO ₂ +80 %N ₂	Raman+NMR	粉末冰颗粒	274. 20	12. 0	85. 0	Park 等 ^[46]
20 %CO ₂ +80 %N ₂	SEM	黏土+水	273. 20	15. 0	85. 0	Koh 等 ^[53]
20 %CO ₂ +80 %N ₂	NMR+GC	多孔硅胶+水	273. 00	10. 0	42. 0	Cha 等 ^[54]
20 %CO ₂ +80 %N ₂	GC	玻璃珠+水	275. 20	9. 8	49. 2	Koh 等 ^[47]
20 %CO ₂ +80 %N ₂	GC	玻璃珠+水	274. 00	9. 5	39. 3	Youn 等 ^[56]
22 %CO ₂ +78 %N ₂	GC	石英砂+盐水	273. 20	5. 0	36. 9	Liu 等 ^[57]
23 %CO ₂ +77 %N ₂	Raman+GC	石英砂+水	281. 00	10. 0	90. 0	Schicks 等 ^[58]
25 %CO ₂ +75 %N ₂	GC	砂土+水	274. 20	10. 0	25. 0	Liu 等 ^[57]
25 %CO ₂ +75 %N ₂	GC	高岭石+水	274. 20	10. 0	24. 5	潘栋彬等 ^[59]
25 %CO ₂ +75 %N ₂	GC	伊利石+水	274. 20	10. 0	25. 0	潘栋彬等 ^[59]
25 %CO ₂ +75 %N ₂	GC	蒙脱石+水	274. 20	10. 0	18. 2	潘栋彬等 ^[59]
28 %CO ₂ +72 %N ₂	GC+CCD	纯水+SDS溶液	284. 20	9. 0	13. 2	Niu 等 ^[48]
40 %CO ₂ +60 %N ₂	NMR+GC	多孔硅胶+水	274. 00	10. 0	51. 0	Mok 等 ^[25]
50 %CO ₂ +50 %N ₂	Raman+CCD+GC	纯水	273. 90	5. 0/6. 7	8. 3/17. 7	Zhou 等 ^[36]
53 %CO ₂ +47 %N ₂	GC	石英砂+冰粒	274. 15	2. 1/3. 4	12. 6/19. 0	王曦等 ^[52]
53 %CO ₂ +47 %N ₂	GC	纯水	279. 15	8. 0	52. 4	Ouyang 等 ^[60]
53 %CO ₂ +47 %N ₂	GC	石英砂+热水	274. 15	14. 0	91. 6	操原 ^[61]
59 %CO ₂ +41 %N ₂	GC	石英砂+水	277. 15	7. 0	40. 8	Yasue 等 ^[62]
60 %CO ₂ +40 %N ₂	GC	石英砂+水	277. 15/280. 15	7. 0	30. 0	Masuda 等 ^[63]
60 %CO ₂ +40 %N ₂	Raman+FTIR+GC	纯水	274. 00	4. 5	73. 4	Xu 等 ^[44]
75 %CO ₂ +25 %N ₂	GC	石英砂+冰粒	275. 15	3. 0	41. 4	Li 等 ^[64]
75 %CO ₂ +25 %N ₂	GC	石英砂+水	275. 65	4. 8	68. 8	Tupsakhare 等 ^[65]
75 %CO ₂ +25 %N ₂	Raman+CCD+GC	纯水	274. 00	2. 6/3. 1/3. 5	9. 5/12. 6/17. 9	Zhou 等 ^[36]
87. 6 %CO ₂ +12. 4 %N ₂	GC	石英砂+水	277. 15	8. 9	46. 3	Mu 等 ^[66]

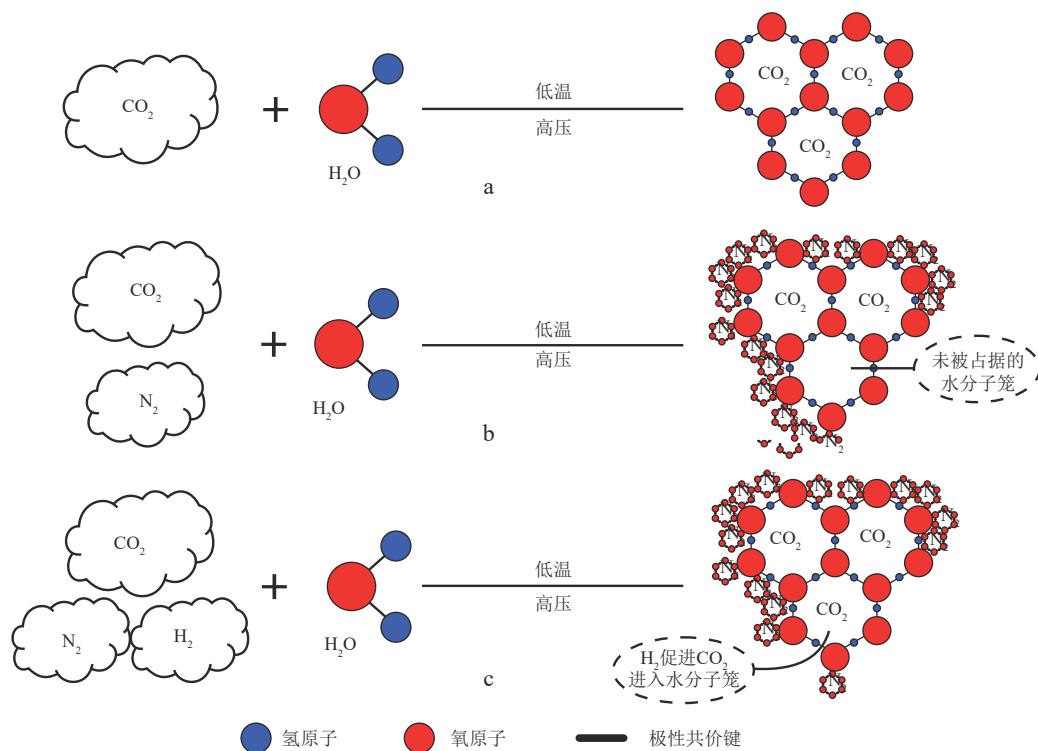
注:GC. 气相色谱;Raman. 拉曼光谱;SEM. 扫描电镜;NMR. 核磁共振成像;DSC. 差式扫描量热;CCD. 影像检测;FTIR. 红外光谱。

动和扩散性,也能扩大CO₂热流在水合物层中的波及体积。同时,被加热后的CO₂对水合物层中CH₄进行置换联合热激法开采,能够提高水合物中CH₄采收率。另外,CO₂在流经地热层采热过程中会在构造、溶解和残余等埋存机制下实现一次埋存,而采热后的CO₂进入水合物层置换CH₄过程中实现二次埋存,这极大地提高了CO₂的地质封存效果。因此,该方法也是一种极具潜力的CCUS(碳捕集、利用与封存)技术。

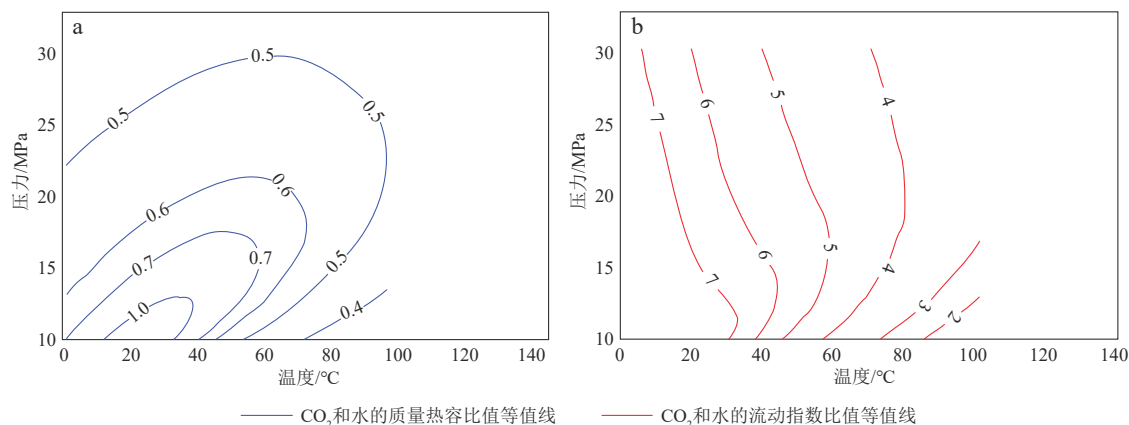
地热辅助CO₂开采水合物技术的井组设计流程如图6所示,在地面的低温CO₂从多分支井内的油管注入到地热层中进行热交换后,高温的CO₂在层间压差下流入到水合物层的水平井中,并在水合物层中发生CO₂热流置换效应,导致水合物分解,而后水合物层中分解的CH₄和水及多余的CO₂在生产井采出。在对采出混合流体进行气水分离后,分离的CO₂被重复注入到井中进行采热和置换过程,从而实现提高CH₄采收

率和CO₂埋存率的目的。由于在此过程中CO₂的注入温度较高,能够有效预防单独应用低温CO₂置换开采天然气水合物中CH₄的包裹作用,提高水合物的开采效果,不需要外部加热且节省资源。

当前关于CO₂联合热激置换开采天然气水合物的研究较少,部分成果如表4所示。Liu等^[70]通过地热辅助CO₂置换开采天然气水合物提高CH₄采收率的数值模拟发现,在20年的地热辅助CO₂置换水合物的开发后,相比降压法开采,CH₄的采收率提高了30.5%,相比单独应用CO₂置换采收率提高了59%。同时,地热辅助CO₂置换水合物后的CO₂埋存量也比单独应用低温CO₂置换提高了4%,这主要是由于地热辅助CO₂开采水合物时,提高了CO₂对水合物层中CH₄的置换采收率,水合物层发生溶解,贡献了更大的CO₂地下埋存空间,增加了CO₂在水合物层的埋存量。CO₂注入到地热层开采后再将采热后CO₂注入到浅部水合物层进行水合物的开发并实

图4 CO₂混N₂气中加入H₂后促进CO₂水合物形成机理^[55]Fig. 4 Mechanism of promoting CO₂ hydrate formation by introducing H₂ to mixed CO₂+N₂ gas^[55]

a. CO₂与水形成水合物过程;b. CO₂和N₂混合气与水竞争形成水合物过程;c. CO₂、N₂和H₂混合气与水竞争形成水合物过程

图5 CO₂与水的传热和流动性性质对比^[70]Fig. 5 Comparison of heat transfer and flowability between CO₂ and water^[70]

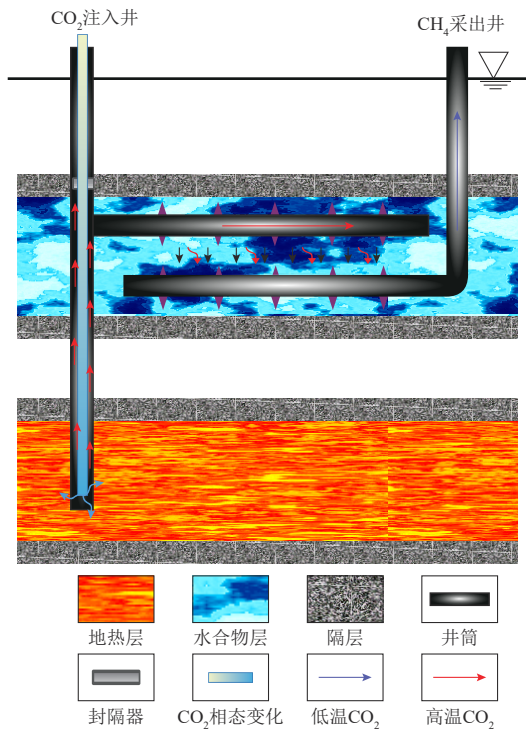
a. CO₂和水的传质热容比值;b. CO₂和水的流动指数比值

现CO₂埋存(CO₂-EGS-NGH-CCS),不仅能够提高CO₂采热和CH₄的采收率,而且能够导致CO₂的多次埋存,提高CO₂的埋存率,同时节约成本,被认为是良好的辅助CO₂置换开采天然气水合物提高采收率技术^[70]。

3 CO₂混合气置换开采天然气水合物现场应用

纯CO₂及其混合气注入天然气水合物藏提高CH₄

采收率的技术研究当前仍停留在室内实验阶段,现场应用较少。已知最早且唯一的注CO₂与N₂混合气置换开采天然气水合物藏的项目是2011年在美国阿拉斯加北部的普拉德霍湾水合物藏进行的先导性现场实验^[71]。该天然气水合物藏储层深度为581~711 m,通过电阻率测井、声波测井结合核磁共振原位测井等方法,确定水合物储层中同时存在水合物、自由水和孔隙束缚水,饱和度分别约为75%,10%和10%,且水合物储层渗透率低于 $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ^[71]。2012年,美

图6 地热辅助CO₂置换提高水合物采收率技术流程^[70]Fig. 6 Technical process of geothermal-assisted CO₂ replacement for enhancing NGH recovery^[70]

国政府、美国康菲石油公司和日本石油天然气及冶金国家公司合作在该天然气水合物藏进行了直井注入CO₂和N₂混合气的注气吞吐置换开采水合物矿场实验,混合气组成为23%的CO₂和77%的N₂,注入时射孔段的井底压力为9.8 MPa,温度为1.3℃。混合气注入时间持续14 d,累积注气量6 110 m³^[72-73]。后进行若干天的焖井,对水合物藏进行混合气的浸泡,进行了30 d的控制井底压力回采,累积产出CH₄ 24 210 m³,产气峰值4 955 m³/d^[74]。然而,在对采出的混合气进行分析发现,70%的注入N₂在回采混合气时被采出,而注入到水合物藏中的CO₂仅被回采40%,这表明将CO₂注入到水合物藏中进行CH₄的置换能够有效对CO₂埋存^[75]。Lee等^[76]和Park等^[46]则通过实验分析认为向水合物藏中注入纯CO₂进行置换CH₄过程中,CO₂仅能够取代更大的水合物分子笼中的CH₄,导致纯CO₂置换的采收率仅有64%,而混入N₂注入后增强了混合气对SI型小水合物分子笼中

CH₄的置换,从而使CH₄采收率提高至85%。

4 结论及展望

1) CO₂混N₂/H₂气置换法开采天然气水合物能够提高CH₄的置换采收率,但混H₂注入相比混N₂注气对水合物中CH₄的开采效果更好。在CO₂混合气中混入N₂和H₂提高CH₄置换采收率的机理是混合气的热力学属性发生变化,导致CO₂混合气的水合物相平衡曲线相比纯CO₂水合物相平衡曲线上移,抑制了置换过程中CO₂水合物的形成速率,延长有效开采周期。但CO₂混N₂气注入开采天然气水合物时,N₂的加入比例过高会引发多种水合物包裹效应,降低CH₄的置换采收率,当前的处理手段主要是在CO₂+N₂混气中加入浓度低于6%的H₂,一方面降低了多项水合物的形成,同时也能防止水合物过度分解,起到稳定水合物层和提高CH₄采收率目的。

2) 通过CO₂对深层地热进行采热后注入浅部的的水合物层进行CH₄置换时,注入的高温CO₂能够对形成的CO₂水合物包裹前缘起到一定的溶解作用,降低CO₂水合物对内部天然气水合物层的包裹作用,从而提高CO₂向天然气水合物储层中的波及体积,提高CH₄的采收率,同时CO₂在地热层和水合物层重复注采形成了CO₂在水合物层中的二次埋存,极大增加了CO₂在地下的埋存率,也提高了CH₄采收率,是一种高效绿色节能CCUS(碳捕集、利用与封存)技术,但由于高温CO₂连续注入,在天然气水合物层开采过程中也存在失稳风险。

3) 基于当前对CO₂开发天然气水合物的研究现状及CO₂温室效应对环境的影响,提高天然气水合物中CH₄采收率同时保持储层稳定性,并增强CO₂埋存率,将成为未来保障高效能源供给和温室气体处理的重要手段。其中,考虑盐等助剂和N₂都会抑制CO₂水合物的形成,因此,对于CO₂+N₂+盐类助剂混合注入以及混合气配合降压开采过程中的协同作用对CO₂置换开采天然气水合物的储层稳定性、采收率和CO₂地下埋存率的耦合影响研究是值得关注的研究方向。另一方面,CO₂+H₂+N₂混合注入能改善CO₂置换水合物的采收率,同时增加CO₂在水合物层中的埋存率,但如何实现

表4 CO₂联合热刺激提高天然气水合物采收率效果^[1,27]Table 4 Performance of CO₂ replacement coupled with thermal stimulation in enhancing NGH recovery^[1,27]

开采方式	分析技术	水合物介质	温度/K	压力/MPa	甲烷采收率/%	文献来源
热烟气(CO ₂ /N ₂)	数值模拟	硅砂+水	273.3	4.2	53.3	Yang等 ^[49]
热电偶原位加热+CO ₂ /N ₂	数值模拟	石英砂+水	275.7	4.8	68.8	Tupsakhare等 ^[65]
CO ₂ +地热	数值模拟	石英砂+水	274.2	10.0	59.0	Liu ^[70]

其参数间的协同优化和深入剖析其相变置换机理,对于多组分混合气注入提高水合物中 CH_4 采收率技术进步具有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] 王佳贤,刘昌岭,宁伏龙,等. CO_2 - CH_4 置换水合物开采方法及其强化技术研究进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(1): 190-204.
WANG Jiaxian, LIU Changling, NING Fulong, et al. Technological research progress on CO_2 - CH_4 replacement for hydrate exploitation and enhancement [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(1): 190-204.
- [2] MARIA G A. Natural gas recovery from hydrate compounds using CO_2 replacement strategies: Experimental study on thermal stimulation[J]. Energy Procedia, 2018, 148: 647-654.
- [3] 吴传芝,赵克斌,孙长青,等. 天然气水合物基本性质与主要研究方向[J]. 非常规油气, 2018, 5(4): 92-99.
WU Chuanzhi, ZHAO Kebin, SUN Changqing, et al. Basic characteristics and major research fields of natural gas hydrate [J]. Unconventional Oil & Gas, 2018, 5(4): 92-99.
- [4] SLOAN E D Jr, KOH C A. Clathrate hydrates of natural gases [M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [5] 张金华,方念乔,魏伟,等. 天然气水合物成藏条件与富集控制因素[J]. 中国石油勘探, 2018, 23(3): 35-46.
ZHANG Jinhua, FANG Nianqiao, WEI Wei, et al. Accumulation conditions and enrichment controlling factors of natural gas hydrate reservoirs [J]. China Petroleum Exploration, 2018, 23(3): 35-46.
- [6] 梁金强,王宏斌,苏新,等. 南海北部陆坡天然气水合物成藏条件及其控制因素[J]. 天然气工业, 2014, 34(7): 128-135.
LIANG Jinqiang, WANG Hongbin, SU Xin, et al. Natural gas hydrate formation conditions and the associated controlling factors in the northern slope of the South China Sea [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(7): 128-135.
- [7] 毛雪莲,朱继田,宋鹏,等. 琼东南盆地深水天然气水合物稳定域分布特征与预测[J]. 海洋地质前沿, 2021, 37(10): 58-63.
MAO Xuelian, ZHU Jitian, SONG Peng, et al. Preliminary study on the distribution pattern of gas hydrate stability zone in the deep-water areas of Qiongdongnan Basin [J]. Marine Geology Frontiers, 2021, 37(10): 58-63.
- [8] WANG Xiaohui, SUN Yifei, WANG Yunfei, et al. Gas production from hydrates by CH_4 - CO_2/H_2 replacement [J]. Applied Energy, 2017, 188: 305-314.
- [9] WANG Xiaohui, LI Fengguang, XU Yuxi, et al. Elastic properties of hydrate-bearing sandy sediment during CH_4 - CO_2 replacement [J]. Energy Conversion and Management, 2015, 99: 274-281.
- [10] WANG Yi, LI Xiaosen, LI Gang, et al. Experimental investigation into methane hydrate production during three-dimensional thermal stimulation with five-spot well system [J]. Applied Energy, 2013, 110: 90-97.
- [11] FENG Jingchun, LI Gang, LI Xiaosen, et al. Evolution of hydrate dissociation by warm brine stimulation combined depressurization in the South China Sea [J]. Energies, 2013, 6(10): 5402-5425.
- [12] KONNO Y, MASUDA Y, HARIGUCHI Y, et al. Key factors for depressurization-induced gas production from oceanic methane hydrates [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(3): 1736-1744.
- [13] ZHAO Jiafei, XU Kun, SONG Yongchen, et al. A review on research on replacement of CH_4 in natural gas hydrates by use of CO_2 [J]. Energies, 2012, 5(2): 399-419.
- [14] TAN Zhongfu, PAN Ge, LIU Pingkuo. Focus on the development of natural gas hydrate in China [J]. Sustainability, 2016, 8(6): 520.
- [15] EJIKE C E. Assessment of hazards in gas hydrates recovery [J]. Open Journal of Yangtze Oil and Gas, 2019, 4(4): 231-239.
- [16] DORNAN P, ALAVI S, WOO T K. Free energies of carbon dioxide sequestration and methane recovery in clathrate hydrates [J]. Journal of Chemical Physics, 2007, 127(12): 124510.
- [17] OTA M, ABE Y, WATANABE M, et al. Methane recovery from methane hydrate using pressurized CO_2 [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 228/229: 553-559.
- [18] 万义钊,吴能友,胡高伟,等. 南海神狐海域天然气水合物降压开采过程中储层的稳定性[J]. 天然气工业, 2018, 38(4): 117-128.
WAN Yizhao, WU Nengyou, HU Gaowei, et al. Reservoir stability in the process of natural gas hydrate production by depressurization in the Shenhu area of the South China Sea [J]. Natural Gas Industry, 2018, 38(4): 117-128.
- [19] MISYURA S Y, DONSKOY I G. Dissociation kinetics of methane hydrate and CO_2 hydrate for different granular composition [J]. Fuel, 2020, 262: 116614.
- [20] STANWIX P L, RATHNAYAKE N M, DE OBANOS F P P, et al. Characterising thermally controlled CH_4 - CO_2 hydrate exchange in unconsolidated sediments [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(7): 1828-1840.
- [21] PHIRANI J, MOHANTY K K. Kinetic simulation of CO_2 flooding of methane hydrates [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Florence, 2010. London: Society of Petroleum Engineers, 2010: SPE-134178-MS.
- [22] KOMAI T, YAMAMOTO Y, OHGA K. Dynamics of reformation and replacement of CO_2 and CH_4 gas hydrates [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2000, 912(1): 272-280.
- [23] LEE B R, KOH C A, SUM A K. Quantitative measurement and mechanisms for CH_4 production from hydrates with the injection of liquid CO_2 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(28): 14922-14927.
- [24] MU Liang, VON SOLMS N. Hydrate thermal dissociation behavior and dissociation enthalpies in methane-carbon dioxide swapping process [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2018, 117: 33-42.
- [25] MOK J, CHOI W, SEO Y. Time-dependent observation of a cage-specific guest exchange in sI hydrates for CH_4 recovery and CO_2 sequestration [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124434.

- [26] 王菲菲. 二氧化碳置换甲烷水合物微观实验研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2015.
WANG Feifei. Micro-experimental study on replacement of CH₄ hydrate by use of CO₂ [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2015.
- [27] DING Yalong, XU Chungang, YU Yisong, et al. Methane recovery from natural gas hydrate with simulated IGCC syngas[J]. Energy, 2017, 120: 192–198.
- [28] OTA M, MOROHASHI K, ABE Y, et al. Replacement of CH₄ in the hydrate by use of liquid CO₂ [J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46(11/12): 1680–1691.
- [29] OTA M, SAITO T, AIDA T, et al. Macro and microscopic CH₄-CO₂ replacement in CH₄ hydrate under pressurized CO₂ [J]. AIChE Journal, 2007, 53(10): 2715–2721.
- [30] 张凤琦, 陈国兴, 郭开华, 等. 液态二氧化碳置换整形甲烷水合物过程特性[J]. 过程工程学报, 2018, 18(3): 639–645.
ZHANG Fengqi, CHEN Guoxing, GUO Kaihua, et al. Process characteristics on replacement of bulk-methane hydrates with liquid carbon dioxide [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(3): 639–645.
- [31] ZHANG Yu, XIONG Lijun, LI Xiaosen, et al. Replacement of CH₄ in hydrate in porous sediments with liquid CO₂ injection[J]. Chemical Engineering & Technology, 2014, 37(12): 2022–2029.
- [32] YUAN Qing, SUN Changyu, LIU Bei, et al. Methane recovery from natural gas hydrate in porous sediment using pressurized liquid CO₂ [J]. Energy Conversion and Management, 2013, 67: 257–264.
- [33] ZHOU Xitang, FAN Shuanshi, LIANG Deqing, et al. Determination of appropriate condition on replacing methane from hydrate with carbon dioxide [J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(8): 2124–2129.
- [34] FALENTY A, QIN J, SALAMATIN A N, et al. Fluid composition and kinetics of the in situ replacement in CH₄-CO₂ hydrate system [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(48): 27159–27172.
- [35] KVAMME B, GRAUE A, BUANES T, et al. Storage of CO₂ in natural gas hydrate reservoirs and the effect of hydrate as an extra sealing in cold aquifers [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007, 1(2): 236–246.
- [36] ZHOU Xitang, FAN Shuanshi, LIANG Deqing, et al. Replacement of methane from quartz sand-bearing hydrate with carbon dioxide-in-water emulsion [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(3): 1759–1764.
- [37] 周锡堂, 樊栓狮, 梁德青. CO₂乳状液置换天然气水合物中CH₄的动力学研究[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(2): 259–264.
ZHOU Xitang, FAN Shuanshi, LIANG Deqing. Kinetic research on replacement of methane in gas hydrate with carbon dioxide emulsion [J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(2): 259–264.
- [38] DEUSNER C, BIGALKE N, KOSSEL E, et al. Methane production from gas hydrate deposits through injection of supercritical CO₂ [J]. Energies, 2012, 5(7): 2112–2140.
- [39] DING Yalong, WANG Huaqin, XU Chungang, et al. The effect of CO₂ partial pressure on CH₄ recovery in CH₄-CO₂ swap with simulated IGCC syngas [J]. Energies, 2020, 13(5): 1017.
- [40] DING Yalong, WANG Huaqin, XU Chungang, et al. The effect of CO₂ partial pressure on CH₄ recovery in CH₄-CO₂ swap with simulated IGCC syngas [J]. Energies, 2020, 13(5): 1017.
- [41] SUN Yifei, WANG Yunfei, ZHONG Jinrong, et al. Gas hydrate exploitation using CO₂/H₂ mixture gas by semi-continuous injection-production mode [J]. Applied Energy, 2019, 240: 215–225.
- [42] CAO Bojian, SUN Yifei, CHEN Hongnan, et al. An approach to the high efficient exploitation of nature gas hydrate and carbon sequestration via injecting CO₂/H₂ gas mixture with varying composition [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140634.
- [43] SUN Yifei, ZHONG Jinrong, LI Rui, et al. Natural gas hydrate exploitation by CO₂/H₂ continuous injection-production mode [J]. Applied Energy, 2018, 226: 10–21.
- [44] XU Chungang, CAI Jing, YU Yisong, et al. Research on micro-mechanism and efficiency of CH₄ exploitation via CH₄-CO₂ replacement from natural gas hydrates [J]. Fuel, 2018, 216: 255–265.
- [45] WANG Yanhong, LANG Xuemei, FAN Shuanshi, et al. Review on enhanced technology of natural gas hydrate recovery by carbon dioxide replacement [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(5): 3659–3674.
- [46] PARK Y, KIM D Y, LEE J W, et al. Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(34): 12690–12694.
- [47] KOH D Y, AHN Y H, KANG H, et al. One-dimensional productivity assessment for on-field methane hydrate production using CO₂/N₂ mixture gas [J]. AIChE Journal, 2015, 61(3): 1004–1014.
- [48] NIU Mengya, WU Guozhong, YIN Zhenyuan, et al. Effectiveness of CO₂-N₂ injection for synergistic CH₄ recovery and CO₂ sequestration at marine gas hydrates condition [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420(Part 1): 129615.
- [49] LEE Y, KIM Y, LEE J, et al. CH₄ recovery and CO₂ sequestration using flue gas in natural gas hydrates as revealed by a micro-differential scanning calorimeter [J]. Applied Energy, 2015, 150: 120–127.
- [50] PANDEY J S, VON SOLMS N. Hydrate stability and methane recovery from gas hydrate through CH₄-CO₂ replacement in different mass transfer scenarios [J]. Energies, 2019, 12(12): 2309.
- [51] YANG Jinhai, OKWANANKE A, TOHIDI B, et al. Flue gas injection into gas hydrate reservoirs for methane recovery and carbon dioxide sequestration [J]. Energy Conversion and Management, 2017, 136: 431–438.
- [52] 王曦. CO₂+N₂混合气置换开采天然气水合物实验研究及过程模拟[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
WANG Xi. Experimental research and process simulation of

- natural gas hydrate replacement production by injecting CO₂+N₂ mixture gas [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [53] KOH D Y, KANG H, KIM D O, et al. Recovery of methane from gas hydrates intercalated within natural sediments using CO₂ and a CO₂/N₂ gas mixture [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5 (8): 1443–1448.
- [54] CHA Minjun, SHIN K, LEE H, et al. Kinetics of methane hydrate replacement with carbon dioxide and nitrogen gas mixture using in situ NMR spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1964–1971.
- [55] CHATURVEDI K R, SINHA A S K, NAIR V C, et al. Enhanced carbon dioxide sequestration by direct injection of flue gas doped with hydrogen into hydrate reservoir: Possibility of natural gas production [J]. *Energy*, 2021, 227: 120521.
- [56] YOUN Y, CHA Minjun, KWON M, et al. One-dimensional approaches for methane hydrate production by CO₂/N₂ gas mixture in horizontal and vertical column reactor [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33(5): 1712–1719.
- [57] LIU Bei, PAN Heng, WANG Xiaohui, et al. Evaluation of different CH₄-CO₂ replacement processes in hydrate-bearing sediments by measuring P-wave velocity [J]. *Energies*, 2013, 6 (12): 6242–6254.
- [58] SCHICKS J M, STRAUCH B, HEESCHEN K U, et al. From microscale (400 μl) to macroscale (425 L): Experimental investigations of the CO₂/N₂-CH₄ exchange in gas hydrates simulating the Ignik Sikumi field trial [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2018, 123(5): 3608–3620.
- [59] 潘栋彬. 海洋天然气水合物射流破碎与注 CO₂/N₂ 置换联合开采研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- PAN Dongbin. Investigation on exploitation of marine gas hydrate by water jetting combined with CO₂/N₂ replacement [D]. Changchun: Jilin University, 2021.
- [60] OUYANG Qian, FAN Shuanshi, WANG Yanhong, et al. Enhanced methane production efficiency with in situ intermittent heating assisted CO₂ replacement of hydrates [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(10): 12476–12485.
- [61] 操原. 二氧化碳与氮气混合气辅热联合置换开采天然气水合物实验研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- CAO Yuan. Experimental study on gas hydrate exploitation by combining N₂ and CO₂ mixture replacement and heat injection [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [62] YASUE M, MASUDA Y, LIANG Yunfeng. Estimation of methane recovery efficiency from methane hydrate by the N₂-CO₂ gas mixture injection method [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 5236–5250.
- [63] MASUDA Y. Methane recovery from hydrate-bearing sediments by N₂-CO₂ gas mixture injection: Experimental investigation on CO₂-CH₄ exchange ratio [C]//International Conference on Gas Hydrate (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17–21, 2011. 2011.
- [64] LI Bing, XU Tianfu, ZHANG Guobiao, et al. An experimental study on gas production from fracture-filled hydrate by CO₂ and CO₂/N₂ replacement [J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 165: 738–747.
- [65] TUPSAKHARE S S, CASTALDI M J. Efficiency enhancements in methane recovery from natural gas hydrates using injection of CO₂/N₂ gas mixture simulating in-situ combustion [J]. *Applied Energy*, 2019, 236: 825–836.
- [66] MU Liang, VON SOLMS N. Methane production and carbon capture by hydrate swapping [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 3338–3347.
- [67] 兰天庆, 马媛媛, 贡同, 等. 超临界状态 CO₂ 封存技术研究进展 [J]. *应用化工*, 2019, 48(6): 1451–1455, 1473.
- LAN Tianqing, MA Yuanyuan, GONG Tong, et al. Research progress on CO₂ storage technology in supercritical state [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(6): 1451–1455, 1473.
- [68] 陈颖, 金吉能, 兰天庆. CO₂ 置换联合地热开采陆域可燃冰-地质封存一体化技术 [J]. *现代化工*, 2021, 41(12): 69–73.
- CHEN Ying, JIN Jineng, LAN Tianqing. CO₂ replacement combined with geothermal-mining land combustible ice-geological storage integrated technology [J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(12): 69–73.
- [69] PRUESS K. Enhanced geothermal systems (EGS) using CO₂ as working fluid—A novel approach for generating renewable energy with simultaneous sequestration of carbon [J]. *Geothermics*, 2006, 35(4): 351–367.
- [70] LIU Yongge, HOU Jian, ZHAO Haifeng, et al. A method to recover natural gas hydrates with geothermal energy conveyed by CO₂ [J]. *Energy*, 2018, 144: 265–278.
- [71] 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]. *Strategic Study of CAE*, 2022, 24(3): 214–224.
- [72] GAJANAYAKE S M, GAMAGE R P, LI Xiaosen, et al. Natural gas hydrates—Insights into a paradigm-shifting energy resource [J]. *Energy Reviews*, 2023, 2(1): 100013.
- [73] ANDERSON B, BOSWELL R, COLLETT T S, et al. Review of the findings of the Ignik Sikumi CO₂-CH₄ gashydrate exchange field trial [C]//Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014), Beijing, 2014. Pittsburgh: National Energy Technology Laboratory, 2014: 1–17.
- [74] SCHODERBEK D, MARTIN K L, HOWARD J, et al. North slope hydrate field trial: CO₂/CH₄ exchange [C]//OTC Arctic Technology Conference, Houston, 2012. Red Hook: Curran Associates, Inc., 2012: OTC-23725-MS.
- [75] BOSWELL R, SCHODERBEK D, COLLETT T S, et al. The Ignik Sikumi field experiment, Alaska north slope: Design, operations, and implications for CO₂-CH₄ exchange in gas hydrate reservoirs [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 31(1): 140–153.
- [76] LEE H, SEO Y, SEO Y T, et al. Recovering methane from solid methane hydrate with carbon dioxide [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(41): 5048–5051.