



CO₂-CH₄置换水合物开采方法及其强化技术研究进展

王佳贤, 刘昌岭, 宁伏龙, 纪云开

Technological research progress on CO₂-CH₄ replacement for hydrate exploitation and enhancement

WANG Jiaxian, LIU Changling, NING Fulong, and JI Yunkai

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2022032101>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基于ERT技术的含水合物沉积物可视化探测模拟实验](#)

An experimental study on visual detection of hydrate-bearing sediments based on ERT

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 206

[海洋天然气水合物储层蠕变行为的主控因素与研究展望](#)

Controlling factors and research prospect on creeping behaviors of marine natural gas hydrate-bearing-strata

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 3

[海洋天然气水合物储层特性及其资源量评价方法](#)

Characteristics of marine gas hydrate reservoir and its resource evaluation methods

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 44

[海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望](#)

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58

[构造-沉积耦合过程的数值模拟：以南海北部阳江凹陷为例](#)

Numerical modeling of the coupling between strike-slip faulting and sedimentation: A case from the Yangjiang Sag of northern South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 139

[海洋环境中甲烷好氧化过程的研究进展](#)

A review on microbial aerobic methane oxidation in marine environment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 67



关注微信公众号，获得更多资讯信息

王佳贤, 刘昌岭, 宁伏龙, 等. CO₂-CH₄ 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 CO₂-CH₄ replacement for hydrate exploitation and enhancement [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(1): 190-204.

CO₂-CH₄ 置换水合物开采方法及其强化技术研究进展

王佳贤^{1,2,3}, 刘昌岭^{3,4}, 宁伏龙^{2,4}, 纪云开^{3,4}

1. 中国地质科学院, 北京 100037
2. 中国地质大学(武汉)工程学院, 武汉 430074
3. 自然资源部天然气水合物重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 青岛 266237
4. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237

摘要: 天然气水合物具有资源储量大、分布范围广等特点, 是一种潜力巨大的替代能源, 经济、高效、安全地开发天然气水合物是目前研究的热点。CO₂-CH₄ 置换水合物开采法既可以置换出水合物储层中的甲烷, 同时还将 CO₂ 封存其中以保持地层稳定, 受到了广泛的关注。本文从 CO₂-CH₄ 置换的可行性、实验模拟与数值模拟的角度综述了近年来 CO₂-CH₄ 置换水合物开采法的最新研究进展, 并针对置换过程效率低、速度慢等缺点, 探讨了改变 CO₂ 注入相态、CO₂ 协同小分子气体以及 CO₂ 置换联合开采法等强化置换技术, 指出了不同强化方法的技术壁垒及应用局限, 展望了 CO₂-CH₄ 置换水合物开采技术的研究方向和发展前景。

关键词: 水合物; CO₂-CH₄ 置换; 实验研究; 数值模拟; 强化技术

中图分类号: P744.4 文献标识码: A DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2022032101

Technological research progress on CO₂-CH₄ replacement for hydrate exploitation and enhancement

WANG Jiaxian^{1,2,3}, LIU Changling^{3,4}, NING Fulong^{2,4}, JI Yunkai^{3,4}

1. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China
2. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
3. Key Laboratory of Gas Hydrate of Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266237, China
4. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China

Abstract: Considering the huge reserve and wide distribution in nature, natural gas hydrates have a great potential to become an alternative energy resource in future. How to economically and safely recovery natural gas from hydrate reservoirs is the focus of current researches. The method by using carbon dioxide (CO₂) to replace methane (CH₄) within natural gas hydrates has drawn enormous interests due to its two-fold bonus: CH₄ recovery for energy and CO₂ sequestration for safety. The latest experimental and numerical research in technology on CO₂-CH₄ replacement for hydrate exploitation, and the feasibility as well as its challenges were summarized. For the challenges to the low efficiency and slow rate in the replacement process, various methods and technologies to enhance the replacement processes were analyzed on examples of the usage of different phase CO₂, cooperation with small-molecule gas, and combination with other exploitation methods. Finally, technical barriers and application limitations of different enhancement technologies were pointed out, and the research direction and development prospect of CO₂-CH₄ replacement for hydrate exploitation were prospected.

Key words: hydrate; CO₂-CH₄ replacement; experimental research; numerical simulation; enhancement technology

实现清洁能源的高效利用既是“碳中和、碳达峰”双碳战略目标的历史要求, 也是人类可持续发展的必由之路。天然气水合物是由天然气和水在一定的温度和压力下形成的晶体状笼型化合物, 广

资助项目: 国家自然科学基金“南海沉积物中水合物降压分解动力学行为及控制机理研究”(41876051); 山东省泰山学者特聘专家计划 (ts201712079); 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项“天然气水合物开采过程中井周储层动态响应行为与控制”(2018YFE0126400)

作者简介: 王佳贤 (1995—), 男, 博士研究生, 从事水合物生成微观机理研究, E-mail: wjxcz@cug.edu.cn

通讯作者: 刘昌岭 (1966—), 男, 博士, 研究员, 从事天然气水合物模拟实验研究, E-mail: qdliuchangling@163.com

收稿日期: 2022-03-21; 改回日期: 2022-05-17. 张现荣编辑

泛分布在大陆边缘海以及陆地多年冻土层, 碳储量相当于已探明煤、石油和天然气三大矿藏资源的 2 倍^[1-2], 是潜力巨大的清洁能源。因此, 如何经济、高效、安全地开发天然气水合物是当前研究的热点。

目前开采天然气水合物的主要方法有: 降压法^[3-4]、热激发法^[5]、注化学抑制剂法^[6-7]以及 CO₂ 置换法^[8]等, 其开采原理如图 1 所示^[9]。降压法是将水合物储层压力降低到水合物相平衡压力以下, 致使水合物分解达到开采目的, 不需要额外的“能量输入”或引入其他化学物质, 是最有希望实现商业化应用的方法^[10]。中国于 2017、2020 年采用降压法进行了两次南海水合物试采, 并获得了成功^[11-12]。降压法适用于具有较高孔隙度和渗透率的水合物储层, 容易引起大量出砂、储层沉降及井口堵塞等问题。热激发法通过将热水或热蒸汽等注入水合物储层, 或者采用原位燃烧、电磁加热等方法人为提高水合物储层温度, 诱发水合物分解达到开采的目的。但长距离注热会引发大量的热损失, 造成资源的浪费, 只适合小范围增产。注化学抑制剂法是引入水合物抑制剂(通常为醇、聚合物或离子液体)改变水合物相平衡条件从而实现水合物开采。但进一步试验发现, 长时间使用该方法会大幅度增加开采成本并导致地层环境及地下水污染。上述三种方法进行水合物开采不可避免地造成水合物储层软化, 长期开采可能造成地层不稳定而导致塌陷、滑坡等地质灾害。与之相比, CO₂ 置换法开采水合物不破坏地层, 可实现安全开采^[13]。一方面, CO₂ 分子置换出天然气水合物中 CH₄ 分子, 形成的 CO₂ 水合物确保了地层的稳定性; 另一方面, 大量的 CO₂ 气体被封存在地层中, 也减少了大气中温室气体的含量, 可有效缓解全球变暖问题^[14]。因此, CO₂-CH₄ 置换开采水合物是一种比较理想的方法, 但该方法存在置换效率低、开采速度慢等问题, 严重制约了其商业化发展进程, 亟需开展深入研究。

本文综述了近年来 CO₂-CH₄ 置换水合物开采方法在可行性、实验模拟、数值模拟以及置换过程的强化 4 个方面取得的新突破、新进展, 分析了该方法在产业化应用方面的技术瓶颈, 并提供了可供参考的解决方案, 旨在为 CO₂-CH₄ 置换水合物开采方法的深入研究提供参考。

1 CO₂-CH₄ 置换水合物开采可行性分析

CO₂-CH₄ 置换水合物开采是指向天然气水合物储层中注入 CO₂ 分子, CO₂ 分子占据天然气水合物

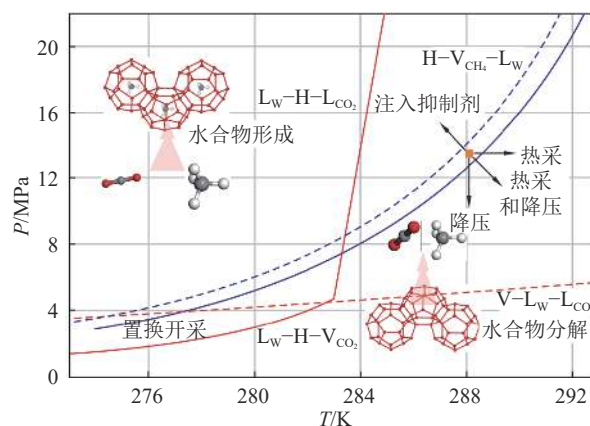


图 1 不同水合物开采方法原理^[9]

L—液相, H—水合物相, V—气相, L_w-H-V_{CO₂}—液相水、水合物相以及气相 CO₂ 共存; 其他以此类推。

Fig. 1 Principle of different hydrate mining methods^[9]

L—liquid, H—hydrate phase, V—gas phase, L_w-H-V_{CO₂}—coexistence of liquid phase water, hydrate phase and gas phase CO₂. And so on.

晶体的笼型结构促使 CH₄ 分子释放出来的过程^[15], 其理论依据是形成 CO₂ 和 CH₄ 两种水合物的热力学条件存在差异。1993 年, 美国科学家 Ebinuma^[16] 首次提出将 CO₂ 注入天然气水合物储层中开采 CH₄ 气体的构想。随后, 诸多国内外学者从理论、实验以及现场试采等不同角度验证了该方法的可行性^[17-20]。

如图 1 所示, 在置换开采区域内, CH₄ 水合物的相平衡曲线位于二氧化碳水合物相平衡曲线之上, 根据热力学知识判断该区域具备 CO₂ 置换 CH₄ 水合物的能力, CO₂ 更容易形成稳定的水合物结构^[21]。即在给定温度条件下, CO₂ 水合物的相平衡压力低于 CH₄ 水合物, 而在给定压力条件下, CH₄ 水合物的形成则需要更低的温度。其次, 实验测得 CH₄ 水合物的分解吸热焓值为 55.01 kJ/mol, 而 CO₂ 水合物生成放热焓值为 58.96 kJ/mol, CO₂ 水合物生成成为 CH₄ 水合物分解提供所需热量^[22]。此外, Ota 等^[23] 利用原位拉曼光谱技术发现, CO₂ 水合物转变为 CH₄ 水合物过程中 Gibbs 自由能为负值, 由热力学基本理论可知, 该反应可自发进行。随后, Yezdimer 等^[24] 通过分子动力学模拟的方法进一步验证了该结论的可靠性。因此, 从热力学角度分析, CO₂ 置换天然气水合物中的 CH₄ 是可行的, 更多学者采用不同的研究方法也充分证实了这一点^[25-27]。

1996 年, 日本科学家 Ohgaki 等^[18] 通过理论分析, 比较了 CO₂ 和 CH₄ 气体分子在水合物层中的扩散过程, 首次从实验角度验证了 CO₂ 置换 CH₄ 水合物的可行性。美国于 2012 年 5 月在 Alaska 北部陆

坡多年冻土区采用 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置换水合物开采技术进行了现场试验^[19-20], 该试验的主要目的是验证实验室确定的 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置换理论的正确性, 以及在实际开采过程中能否实现 CO_2 气体的稳定注入。试验后期还采用混合气体(23%的 CO_2 和 77%的 N_2) 进行注气以提高开采效率, 从现场试验角度验证了 CO_2 置换天然气水合物中 CH_4 气体的可行性。Yonkofski 等^[28] 采用美国在阿拉斯加 1 号井现场试验的置换开采数据指导数值模型的开发, 拟合了束缚水饱和度、动力学地层常数、动力学交换常数以及优先交换权重因子等关键参数, 计算发现其数值模拟结果与现场试验数据吻合度较高, 同时还通过实验进一步验证了该模型的可靠性。将实验研究-现场试采-数值模拟研究有机结合, 由此拉开了 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置换水合物开采方法深入研究的序幕。

2 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置换实验模拟

2.1 置换过程实验研究

关于 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置换过程的争议主要集中于直接置换学说和分解-再形成学说两种模式, 目前尚无统一论。支持直接置换学说的学者认为, 置换过程是 CO_2/CH_4 两种气体分子在原位发生直接交换, 水合物笼形结构未遭到破坏, 不会产生自由水, 其驱动力仅仅是气体分子的扩散和渗透作用。并且置换过程中混合水合物质量总体保持不变, 对沉积物骨架刚度影响可忽略不计^[29-31]。这种原位气体分子交换的方式可以最大程度地保持水合物晶体结构完整, 减少对地层结构的破坏。但这一观点遭到了部分学者^[32-35] 的质疑, 他们认为 CO_2 的注入伴随着热量释放, 进而破坏了天然气水合物的稳定条件, 置换过程中水合物笼形结构发生了破裂和重组。Gambelli 等^[36] 通过实验发现, 置换初始阶段 CH_4 气体浓度大幅度增加, 稳定一段时间后 CO_2 气体浓度开始显著降低, 这一现象与 CO_2/CH_4 两种客体分子直接发生交换而不破坏笼型结构的观点明显不符。此外, 实际注入的 CO_2 浓度需要比分解产生的 CH_4 浓度更高以确保置换反应的发生, 并且随着反应的进行需要更大的 CO_2/CH_4 气体浓度差。随后, Xu 等^[37] 从反应机理方面进一步解释了这一现象, 认为当 CO_2 浓度达到一定值时, CO_2 分子与 CH_4 水合物笼壁之间分散力引起的破坏势能(E^{ped}) 大于 CH_4 水合物笼壁与笼中 CH_4 分子之间的结合能(E^{b}), CH_4 水合物的笼形结构会发生破裂, 释放

出 CH_4 分子; 同时, 由于 CO_2 分子和笼壁之间的结合能较高, CO_2 进入笼中, 会形成更稳定的水合物结构。

大型现代仪器的应用丰富了 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置换水合物开采过程的研究手段, 核磁共振、粉末 X 射线衍射和拉曼光谱等测试技术可直接进行微观观测, 从而可以从微观反应机理等方面深入研究水合物的置换过程。Uchida 等^[38] 首次利用拉曼光谱技术对 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 水合物的置换过程进行了观察, 证实了两种客体分子在固-气界面发生直接交换, 但置换过程非常缓慢, 并且诱导时间较长。气相色谱仪分析的结果同样表明, 水合物笼内发生了 CO_2/CH_4 两种气体分子的交换。对反应结束后的实验样品逐层分解还发现, CO_2 水合物集中分布在砂体表面, 而介质体系中心仍主要以充填 CH_4 水合物为主^[39]。不同于上述观点, Mok 等^[40] 借助核磁共振与粉末 X 射线衍射等多种技术手段从微观角度验证了水合物分解-再形成的置换学说, 在置换过程中 CO_2 气体分子优先占据 $5^{12}6^2$ 大笼子, 而 CH_4 分子则主要占据 5^{12} 小笼子, 并且置换后的 CH_4 分子在大小笼子中的笼占比明显小于置换前, 这与 Xu 等^[41] 利用拉曼光谱和红外光谱技术得到的研究结果相一致。

2.2 置换动力学实验研究

置换速率和置换效率一直是 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置换水合物开采法研究的重点, 也是该方法实现产业化发展的最终落脚点。Yuan 等^[34] 通过实验分析了 CH_4 水合物储层特性对置换速率及置换效率的影响规律, 认为含有充足的游离气层同时含水饱和度较低的天然水合物储层更有利于 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置换反应的发生。而当水合物储层满足条件时, 位于 CH_4 水合物和 CO_2 水合物相平衡曲线之间的压力和温度条件更容易获得最佳的甲烷回收率和二氧化碳封存率^[42]。在此基础上, 宋光春等^[43] 还采用对比的方法研究了 274.15、276.15、278.15 K 三组温度以及 3.5、3.85、4.0 MPa 三组压力条件下 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 的置换过程。实验结果表明, 温度和压力等热力学条件是通过影响 CH_4 水合物分解和 CO_2 气体分子扩散来影响置换效果的, 升温 and 加压均能提高水合物的置换速率和置换效率, 但温度的影响更加显著。

基于拉曼光谱技术可从微观角度出发研究压力、温度等因素对置换速率及置换效率的影响规律。通过分析拉曼光谱的成像结果, $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 置换过程可以概括为 3 个主要阶段: 首先是 CH_4 水合物与 CO_2 气体接触后部分分解, 导致水合物内部生成

疏松的微孔, 这一阶段置换速率较快, 大量 CH₄ 气体将游离在气相空间; 随着反应的进行, CH₄ 水合物大笼中的 CH₄ 被气态 CO₂ 缓慢替换, 形成二元混合水合物层, 置换过程逐渐趋于稳定; 最后, 置换出的 CH₄ 进入气相而 CO₂ 进入水合物相形成 CO₂ 水合物, 进而阻碍了 CO₂ 与储层内部更深处的 CH₄ 水合物接触, 在“铠甲效应”的作用下使反应后期置换速率大幅度降低^[44-45]。Yoon 等^[46] 利用该技术研究了高压条件下 CO₂-CH₄ 置换过程, 结果同样证明了固-气交界面处形成的 CO₂ 水合物壳对阻止储层内部 CH₄ 水合物的分解起着至关重要的作用, 这一结论有助于进一步研究笼形水合物的客体稳定性。与之不同, Mok 等^[40] 的拉曼实验数据表明, 当 CO₂ 注入压力较高时, 置换过程中 CO₂ 水合物的形成速率以及 CH₄ 水合物的分解速率更快, 同时还能获得更大的置换效率。随后, 王菲菲等^[47] 利用拉曼光谱技术研究了温度对置换过程的影响规律, 发现 CO₂ 气体分子置换天然气水合物中 CH₄ 分子的过程优先发生在 5¹²6² 大笼子中, 随着温度的降低, 5¹² 小笼子中的 CH₄ 含量也逐渐降低, 进而说明低温条件能够激发更彻底的置换反应。而升高温度显著提高了置换早期气相中 CH₄ 含量增加的速率以及 CO₂ 减少的速率, 短时间内能获得更好的置换效果^[43]。因此, 普遍认为压力、温度是决定两种客体分子交换进程的重要因素, 但其对置换动力学的影响规律尚无统一论。

此外, 沉积物类型、粒径尺寸、水合物饱和度以及水的相态等同样会不同程度地影响置换反应速率和效率。与粗颗粒砂体体系中得到的置换规律类似, 中国南海细颗粒海洋沉积物体系中压力和温度依然是决定置换效率的主要控制因素, 不同之处在于, 细颗粒海洋沉积物中由于 CO₂ 扩散作用较弱, 置换过程受到的抑制作用更强^[48]。Pan 等^[49] 采用自制黏土同样模拟了中国南海粉质黏土基质沉积物中 CO₂-CH₄ 水合物的置换过程, 分析了不同黏土矿物种类对置换效率的影响规律。结果表明, 在含有高岭石和伊利石的含水合物沉积物中, 置换早期的气体交换非常剧烈; 而由于蒙脱石对水的吸附作用大于高岭石和伊利石, 减少了自由水向水合物的转化, 导致沉积物中 CO₂ 气体分子重新形成水合物的能力显著降低, 进而使得沉积物中蒙脱石的存在对 CH₄ 回收和 CO₂ 封存的抑制作用远大于高岭石和伊利石^[50]。对于置换过程中水合物饱和度的研究, Rossi 等^[8] 在 10%、20% 以及 30% 三种不同水合物饱和度沉积物中进行了 9 组置换实验, 结果表

明, 不同沉积物中的置换反应均起始于反应釜上部空间, 随着反应的进行, 10% 和 20% 的水合物沉积物中下部出现大量 CO₂ 水合物, 而 30% 的水合物沉积物中的置换反应始终集中在上部区域; 反应结束时, 饱和度为 10% 的沉积物中发生了更彻底的置换反应, CO₂ 存储百分比达到 42%, 最大置换效率接近 1.45。此外, 不少学者还讨论了水的不同相态对置换速率及置换效率的影响规律。冰点以上的置换过程表明, 反应初期置换效率较高, 不断有游离的 CH₄ 气体溢出, 但随着反应的进行, 新生成的 CO₂ 水合物颗粒将未反应的 CH₄ 水合物沉积物完全包裹, 有效阻碍了 CH₄ 水合物分解, 导致反应后期 CO₂-CH₄ 置换速率明显降低^[51]。与之类似, 冰点以下的实验结果同样认为, 实验初期置换速率较快, 随着反应的进行, 交界面处形成的 CO₂ 水合物盖层阻碍了固-气充分接触, 导致反应后期也出现了置换速率大幅度降低的现象^[52]。但也有学者认为, 当温度低于 273.15 K 时, 自由水在 CH₄ 水合物表面固结成冰进而显著削弱了 CO₂ 气体分子的渗透能力才是冰点以下置换后期速率降低的主要原因^[43]。

3 CO₂-CH₄ 置换数值模拟

3.1 置换过程数值模拟

为了更清晰地解释目前存在较大争议的两种置换模式, 诸多学者采用数值模拟手段进行了一系列尝试。Khasanov 等^[53-54] 通过研究液态 CO₂ 注入饱和甲烷及其水合物储层中的置换过程, 建立了两组基于多相介质力学方程的数学模型, 并得到了相应的数值解, 对存在争议的两种置换模式进行了解释: 当储层渗透率和注入 CO₂ 压力较低以及注入温度、储层初始温度和初始压力较高的情况下, 天然气水合物中的 CH₄ 直接被 CO₂ 替换而不释放自由水; 而当注入压力足够高而储层压力较低时, 随着液态 CO₂ 的注入, 天然气水合物分解为 CH₄ 和水, 分解水和 CO₂ 进一步结合生成 CO₂ 水合物。也有学者同样通过建立数学模型认为, 当置换过程中甲烷水合物饱和和区积累的热量未达到其分解温度时, CH₄ 水合物不会分解为气体和水, CO₂ 直接置换水合物中的 CH₄ 分子, 否则 CH₄ 水合物将首先发生分解, 随后生成 CO₂ 水合物。在这种情况下, CO₂ 水合物形成释放的热量对 CH₄ 水合物分解为气体和水的速度有着至关重要的影响^[55]。Lee 等^[56] 则同时考虑了两种客体分子 (CO₂/CH₄) 在置换反应中的扩

散和交换过程,依据气体在水合物颗粒间的渗透深度建立了置换模型。结果表明,反应初期两种客体分子在接触表面以气体交换的形式快速发生,而反应后期沉积层中形成的水合物阻碍了气体的扩散,交换过程受阻,游离的 CO_2 气体将与自由水结合继续生成水合物,但置换速率大幅度降低。因此, CO_2 - CH_4 置换反应过程分为快速反应和水合物形成扩散受限两个阶段,但均没有破坏水合物的笼形结构。另外,Qi等^[57]采用分子模拟的方法同样对 CO_2 - CH_4 置换过程进行了研究,但得到了与之完全不同的结论。他们认为由于水合物笼形结构的氢键作用, CO_2 分子难以直接进入水合物内部与 CH_4 发生交换, CO_2 - CH_4 置换过程主要由笼子破裂、 CH_4 分子从笼子中析出以及 CO_2 分子进入等3个阶段构成。并且 CH_4 水合物在置换过程中难以完全分解,反应主要发生在水合物和游离气接触界面,在沉积层内部并未出现明显的气体交换现象。Tung等^[58]同样利用分子模拟手段对上述工作进行了补充,并得到了新的发现。他们认为 CH_4 水合物表面的氢键结构强度低, CO_2 分子的注入使水合物笼型结构发生破裂,而 CH_4 水合物内部的氢键结构强度高,可实现 CO_2/CH_4 两种客体分子的直接交换。因此,置换过程可能存在两种模式,并与氢键强度密切相关。

3.2 置换动力学数值模拟

与置换过程类似,不少学者也采用数值模拟的方法对置换速率和置换效率的影响因素展开广泛的研究。其中,Yuan等^[34]在纯水体系下建立的置换动力学模型认为,增加 CO_2 初始浓度以及降低置换体系反应压力均会提高置换效率,而增大 CO_2 分子的扩散系数也将增加体系中 CH_4 分子的摩尔分数,并且对置换过程的促进作用更加明显。而Hsieh等^[59]在均质多孔介质体系下建立的置换动力学模型则认为, CH_4 水合物的分解速率是决定置换反应快慢的关键因素,而 CO_2 水合物生成放热会加快 CH_4 水合物分解。随着分子动力学模拟软件的发展,不少学者从分子层面揭示了水合物的生成、分解及置换机理。置换过程主要包括 CH_4 水合物的分解以及 CO_2 水合物的形成2个方面。在这个过程中,由于 CO_2 的分子尺寸大于 CH_4 分子,所以游离的 CO_2 分子将优先占据大空腔,小空腔则主要被部分 CH_4 分子充填^[27]。并且置换早期 CH_4/CO_2 两种客体分子接触频率高、阻碍小,但随着置换反应的发生, CO_2 水合物逐渐成为客体分子热质交换

的主要屏障,从而有效阻止了 CH_4 水合物进一步分解,降低了 CO_2 - CH_4 置换速率^[60]。与纯水合物分解过程相比, CO_2 - CH_4 置换早期的 CH_4 分子还容易被一些较为密集的 CO_2 分子包围,进而削弱置换后期 CH_4 分子的逃逸能力,最终也会降低 CO_2 - CH_4 置换速率^[61]。

4 CO_2 - CH_4 置换强化作用

尽管 CO_2 - CH_4 置换水合物开采法在理论上具有一定优势,但其存在置换过程效率低、速率慢以及置换周期长等问题,是实现商业化应用的重要技术瓶颈^[62]。鉴于此,国内外学者对 CO_2 - CH_4 置换的强化方法进行了一系列研究,从宏观置换过程、微观置换机理等多个方面进行了探讨,旨在寻求综合考虑经济成本、环境保护以及工艺复杂程度等因素影响下的高效强化方法。

4.1 注入不同相态 CO_2 的置换强化作用

CO_2 的相态变化一直是 CO_2 - CH_4 置换强化技术关注的焦点和热点,分析认为液态 CO_2 、 CO_2 乳液以及超临界 CO_2 均会影响水合反应过程中的传热传质特性以及化学反应机理,从而改变 CO_2 - CH_4 置换反应过程(表1)。

液态 CO_2 的密度远大于气态 CO_2 ,单位体积的 CO_2 分子浓度更高,并且液态 CO_2 能够有效克服水的表面张力,增加与水的接触面积,使某一特定成核位置的 CO_2 浓度升高,有利于成核,因此液态 CO_2 置换 CH_4 水合物优势更加明显^[63]。除理论分析外,不少学者基于热力学观点认为,存在且处于四相(H-W-L-V)共存区(图2)是实现液态 CO_2 置换 CH_4 水合物的必要条件^[72],同时发现以液态 CO_2 形式注入水合物储层能加快 CH_4 水合物的分解并显著提高置换效率^[23,62]。张凤琦等^[64]通过可视化水合物生成装置结合气相色谱分析仪对该结论进行了验证,在4.5 MPa与5.0 MPa两组不同注气压力的置换实验中,发现较低压力(4.5 MPa)下更容易获得更优的置换效果,这是由于4.5 MPa的置换压力更接近 CO_2/CH_4 混合气体水合物四相(H-W-L-V)共存区的富 CO_2 平衡条件,能够激发更彻底的置换反应。除此之外,注入液态 CO_2 还能获得更快的气水交换频率并提供更大的水合反应驱动力,优质的流体渗流能力也促使液态 CO_2 在短时间内与 CH_4 水合物更好地接触,进而获得更大的 CH_4 回收效率^[42]。

除直接充注外,以液态 CO_2 为分散相,水为连

表 1 不同相态 CO₂ 的强化置换效果
Table 1 Enhanced displacement effect with CO₂ in different states

CO ₂ 相态	检测手段	介质体系	温度/K	压力/MPa	甲烷回收效率	文献来源
液	GC	冰粒/纯水	263/275	9	14%/40.3%	Lee等 ^[56]
液	Raman	纯水	273.2	3.6/5.4/6	37.6%/27%/29%	Ota等 ^[62-63]
液	GC	纯水	283.5	4.5/5.0	20.60%/18.11%	张凤琦等 ^[64]
液	GC	石英砂+水	282.15	6~8	13%~45.4%	Zhang等 ^[42]
液	GC	石英砂+盐水	275.2	4.19~4.21	26%~33%	Yuan等 ^[33]
液	GC	石英砂+盐水	280.2	4.2	35%	Yuan等 ^[33]
液	GC	石英砂+SDS溶液	281.2	5	18.6%	Zhou等 ^[65]
液	GC	石英砂+盐水	273.2	4	26.4%	Wang等 ^[66]
液	Raman+SEM	纯水	277	6	11.4%	Falenty等 ^[67]
液	MRI	砂岩+盐水	273.2	8.3	59%	Kvamme等 ^[68]
乳液	GC	石英砂+SDS溶液	281.2	5	17%/27.1%	Zhou等 ^[65,69]
乳液	GC	石英砂+水	281	5	27.1%	周锡堂等 ^[70]
超临界	GC	石英砂+冰颗粒/盐水	275.2	7.5	37.5%	Deusner等 ^[71]
超临界	GC	石英砂+冰颗粒/盐水	275.2/281.2/283.2	13	3.4%/40.7%/10.7%	Deusner等 ^[71]

注: GC: 气相色谱技术, Raman: 拉曼光谱技术, SEM: 扫描电子显微镜技术, MRI: 核磁共振成像技术。

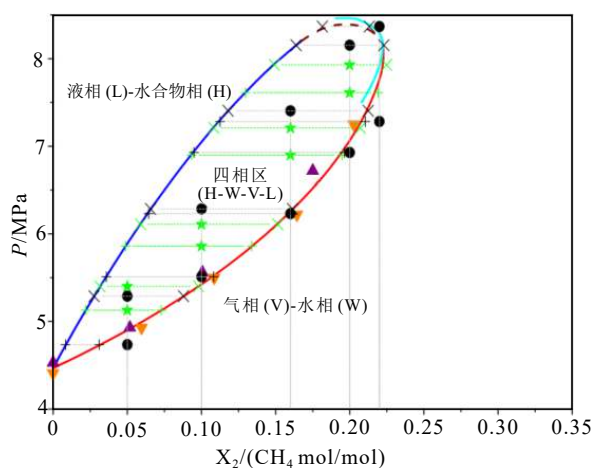


图 2 CO₂-CH₄ 水合物四相平衡图^[72]

Fig.2 Four-phase equilibrium diagram of CO₂-CH₄ hydrate^[72]

续相的 CO₂ 乳液对 CO₂-CH₄ 置换反应过程的强化作用也逐渐被广泛关注。2004 年, McGrail 等^[73] 首次提出将 CO₂/H₂O 混合物根据其分子构型和热力学性质制成 CO₂ 乳液, 然后注入松散砂体系的水合物储层中用于模拟多孔介质地层中 CH₄ 水合物的开采过程。分析认为, CO₂ 乳液的释放热和 CO₂ 水合物的生成热为 CH₄ 水合物分解提供了低品位热源, 并且 CO₂ 乳液转化为水合物的过程将会受到传热、分子扩散以及置换本征动力学的控

制。此外, 与气态 CO₂ 及液态 CO₂ 置换开采相比, CO₂ 乳液具有更高的反应温度以及更好的传导性和扩散能力, 可以诱发天然气水合物释放出更多的 CH₄, 激发更彻底的置换反应, 大大提高置换效率。这样的置换优越性将为天然气水合物置换开采提供依据^[65,69]。在此基础上, 充注超临界 CO₂ 同样可以扩大与天然气水合物的接触面积, 提高 CO₂ 水合物的存储速率, 并在短时间内扩散到水合物储层内部, 诱导更深处的 CH₄ 水合物发生分解, 是一种更加有效的强化开采方法^[71]。但该方法易造成水合物储层内部在短时间内发生堵塞, 进而降低了传热传质效率, 同时该方法的技术成本较高, 难以在实际水合物开采中大面积应用。

4.2 小分子及其混合气的置换强化作用

近些年, 除注入单一气体外, 引入小分子气体协同 CO₂ 联合置换的新型强化技术同样得到了蓬勃发展。Lee 等^[74] 利用核磁共振技术结合差式扫描量热技术, 对注入烟气 (CO₂/N₂) 置换天然气水合物储层中 CH₄ 分子的微观过程进行了研究。结果表明, 置换过程中, N₂ 分子优先占据 I 型水合物的 5¹² 小笼子, 而 CO₂ 分子优先占据 I 型水合物的 5¹²6² 大笼子, 两种气体分子均参与形成水合物, 从动力学角度验证了注入 CO₂/N₂ 混合气体强化置换

开采的可行性。随后, Mu 等^[75] 还对此进行了更加深入的研究, 他们向 CH₄ 水合物砂岩样品中分别注入纯 CO₂ 和 CO₂/N₂ 二元混合气, 发现注入纯 CO₂ 置换 CH₄ 水合物的过程主要发生在 5¹²6² 大笼子中, 并且置换出的 CH₄ 分子重新被 5¹² 小笼子捕集; 而注入 CO₂/N₂ 二元混合气时, N₂ 分子在一定压力下能够置换出 5¹² 小笼子中的部分 CH₄ 分子, 因此可获得更高的置换效率, 这一结论很快得到了诸多学

者的有效验证^[76-78]。此外, 分子动力学模拟同样能够精细刻画注入混合气体的置换过程, 与纯 CO₂ 置换过程相比, N₂ 注入加快了 CH₄ 水合物的分解, 扩大了客体分子对 CH₄ 的置换面积, 并且 N₂ 协同作用下的 CO₂ 分子能更深入地穿透 CH₄ 水合物层, 破坏更深处 CH₄ 水合物的笼型结构, 进而提高 CH₄ 气体的回收效率, 同时加快 CO₂ 气体的存储速率, 短时间内达到理想的气体交换效果^[79-80]。

表 2 不同 CO₂/N₂ 注气比的强化置换效果
Table 2 Enhanced displacement effect at different CO₂/N₂ injection ratios

气体成分(CO ₂ /N ₂)	检测手段	介质体系	温度/K	压力/MPa	甲烷回收效率	文献来源
10%CO ₂ +90%N ₂	NMR+DSC	多孔硅胶+水	274	11.54/14.59/18.59	77%/80%/79%	Lee等 ^[74]
10%CO ₂ +90%N ₂	GC	纯水+SDS溶液	298.15	9.05	41%	Pandey等 ^[88]
14.6%CO ₂ +85.4%N ₂	GC	硅砂+水	273.3	4.2	53.3%	Yang等 ^[89]
19%CO ₂ +81%N ₂	GC	石英砂+冰粒	274.15	15.8	6.1%	王曦等 ^[90]
20%CO ₂ +80%N ₂	Raman+NMR	粉末冰颗粒	274.15	12	85%	Park等 ^[91]
20%CO ₂ +80%N ₂	SEM	黏土+水	273.15	15	85%	Koh等 ^[92]
20%CO ₂ +80%N ₂	NMR+GC	多孔硅胶+水	273	10	42%	Cha等 ^[93]
20%CO ₂ +80%N ₂	GC	玻璃珠+水	275.15	9.8	49.2%	Koh等 ^[94]
20%CO ₂ +80%N ₂	GC	玻璃珠+水	274	9.5	39.3%	Youn等 ^[95]
22%CO ₂ +78%N ₂	GC	石英砂+盐水	273.2	5.0	36.9	Liu等 ^[87]
23%CO ₂ +77%N ₂	Raman+GC	石英砂+水	281	10	90%	Schicks等 ^[35]
25%CO ₂ +75%N ₂	GC	砂土+水	274.2	10	25%	Pan等 ^[96]
25%CO ₂ +75%N ₂	GC	高岭石+水	274.2	10	24.5%	潘栋彬等 ^[97]
25%CO ₂ +75%N ₂	GC	伊利石+水	274.2	10	25%	潘栋彬等 ^[97]
25%CO ₂ +75%N ₂	GC	蒙脱石+水	274.2	10	18.2%	潘栋彬等 ^[97]
28%CO ₂ +72%N ₂	GC+CCD	纯水+ SDS溶液	284.2	9.02	13.2%	Niu等 ^[98]
40%CO ₂ +60%N ₂	NMR+GC	多孔硅胶+水	274	10	51%	Seo等 ^[99]
50%CO ₂ +50%N ₂	Raman+CCD+GC	纯水	273.9	5/6.67	8.3%/17.7%	Zhou等 ^[100]
53%CO ₂ +47%N ₂	GC	石英砂+冰粒	274.15	2.1/3.4	12.6%/19%	王曦等 ^[90]
53%CO ₂ +47%N ₂	GC	纯水	279.15	8.01	52.42%	Ouyang等 ^[101]
53%CO ₂ +47%N ₂	GC	石英砂+热水	274.15	14	91.6%	操原 ^[102]
59%CO ₂ +41%N ₂	GC	石英砂+水	277.15	7	40.8%	Yasue等 ^[86]
60%CO ₂ +40%N ₂	GC	石英砂+水	277.15/280.15	7	30%	Masuda等 ^[103]
60%CO ₂ +40%N ₂	Raman+FTIR+GC	纯水	274	4.5	73.42%	Xu等 ^[41]
75%CO ₂ +25%N ₂	GC	石英砂+冰粒	275.15	3	41.4%	Li等 ^[82]
75%CO ₂ +25%N ₂	GC	石英砂+水	275.65	4.8	68.8%	Tupsakhare等 ^[104]
75%CO ₂ +25%N ₂	Raman+CCD+GC	纯水	274	2.6/3.11/3.5	9.5%/12.6%/17.9%	Zhou等 ^[100]
87.6%CO ₂ +12.4%N ₂	GC	石英砂+水	277.15	8.9	46.32%	Mu等 ^[75]

注: DSC: 差式扫描量热技术, NMR: 核磁共振技术, CCD: 影像检测技术, FTIR: 红外光谱技术。

目前,注入 N₂ 来强化 CO₂-CH₄ 置换过程已有清晰的理论依据,但不同混合气体 (CO₂/N₂) 注气比对置换效果的影响规律仍存在较大争议^[81],并且甲烷回收效率还与介质体系、置换温度及置换压力等实验条件密切相关(表 2)。在模拟祁连山裂隙充填型水合物的原位实验中, Li 等^[82]发现 3:1 的 CO₂/N₂ 混合气体注入比能获得最佳的置换效果。与之类似,模拟南海天然气水合物的实验结果同样表明,55%~72% 的 CO₂ 注气浓度能更好地实现回收 CH₄ 和封存 CO₂ 的双重作用^[83]。总之,混合气体中 CO₂ 浓度高于 N₂ 能获得更好的置换效果。Chaturvedi 等^[84]还在盐水体系中对该结论进行了有效验证,结果表明,45% 的 N₂ 注入量是置换反应发生的最高限值,当注入超过 45% 的 N₂ 时,反应体系中难以观察到明显的水合物生成现象,说明过高的 N₂ 浓度会抑制 CO₂-CH₄ 置换反应的发生。而 Sun 等^[85]则认为高浓度的 N₂ 会促使 5¹² 小笼子中 N₂-CH₄ 置换过程由气体交换控制转变为气体扩散控制,进而大大降低置换效率。当然,也有不少学者对该结论提出了质疑, Yasue 等^[86]研究证实了注入 CO₂ 浓度为 30%~40% 的混合气体对置换过程的促进效果最优,能够实现 CH₄ 气体的高效回收。而 Liu 等^[87]的实验结果则表明,当 N₂ 与 CO₂ 的摩尔浓度比为 8:2 左右时,甲烷置换效率可在 190 h 内达到峰值 36.9%。这些研究结果则力证了混合气体中超过 50% 的 N₂ 容易激发更彻底的置换反应。

除 N₂ 外,注入 H₂ 和 He 等小分子气体也具有类似的强化置换规律,在一定条件下均有助于提高 CO₂-CH₄ 的置换效率。但与 He 相比, H₂、N₂ 分子削弱 CH₄ 分子与水合物晶穴之间范德华力的能力更强, CO₂/N₂、CO₂/H₂ 混合气体对提高置换效率更具优势。此外, H₂ 还可以与 CH₄ 气体一起作为能源

气使用,从而降低了后期气体分离难度,具有更好的开发价值^[41]。与 He 类似,注入惰性气体 Ar 同样能显著促进 CO₂-CH₄ 的置换过程,并且随着 CO₂/Ar 混合气体中 Ar 占比增加,置换效率不断增加,这一规律在置换初期表现得尤为明显^[105]。而为了更好地节约置换成本,直接注入压缩空气来回收水合物储层中的 CH₄ 同样是一种值得尝试的置换方法,空气简单易得的特点为置换开采法的大规模应用提供了可能,但该方法的弊端同样明显,相同注入量的空气对 CO₂-CH₄ 置换过程的强化效果远不如 N₂^[106]。

4.3 与传统方法联合的强化作用

4.3.1 与热激发法联合

CO₂ 置换法与热激发法联合开采技术具有广泛的研究前景,已取得了一系列具有参考价值的成果。目前,尽管该方法的热激发方式、温压条件以及介质体系等不尽相同,但均能有效提高甲烷回收效率,并蕴含了类似的置换强化机理(表 3)。在纯水体系和多孔介质体系中,联合热激发法的置换实验均获得了更加理想的置换效果,与单纯的 CO₂ 置换过程相比,该方法的温度上升速率和物质传递速率明显更快,并显著提高了 CO₂ 累计存储量和 CH₄ 回收率。进一步研究还发现,当温度降低到冰点以下时,实际置换出的 CH₄ 与存储的 CO₂ 并不相等,升高注气温度对存储 CO₂ 的促进效果更好^[107-108]。为了进一步拓展该方法的技术优势,不少学者还在注气过程中添加了小分子气体 N₂ 或者以直接充注热烟气的形式实现置换开采研究,旨在获得更高的置换效率^[89,104]。此外,也有学者在加热方法方面提出了新的思路,张杰等^[29]认为微波加热更具优势,容易激发更彻底的气体交换过程。首先,微波提高了 CO₂ 的注入温度,诱导 CH₄ 水合物的分解速率加

表 3 不同热激发方式的强化置换效果

Table 3 Enhanced replacement effects in different thermal excitation methods

热激发方式	介质体系	温度/K	压力/MPa	甲烷回收效率(无热激发)	甲烷回收效率(有热激发)	文献来源
热烟气(CO ₂ /N ₂)	硅砂+水	273.3	4.2	15.9%	53.3%	Yang等 ^[89]
短暂升高温度	玻璃珠+水	273.7	3.69	11.55%	59.16%	Zhang等 ^[108]
重复注热+分阶段注热	石英砂+冰粒	271.15	3	28%	82%	Stanwix等 ^[109]
间歇式原位加热	纯水	280.15	8	35.64%	64.80%	欧阳潜 ^[110]
间歇式原位加热+脉冲注热	纯水	275.15	4	19.83%	35.50%	Ouyang等 ^[101]
脉冲注热	纯水	279.15	8	40%	55%	张育诚 ^[111]
热电偶原位加热	石英砂+水	275.65	3.3	24%	99%	Tupsakhare等 ^[112]
热电偶原位加热+注入CO ₂ /N ₂	石英砂+水	275.65	4.8	50%	68.8%	Tupsakhare等 ^[104]

快;其次,微波促使 CO_2 分子间的不规则运动加剧,进而增大了 CO_2 与水合物层的接触面积;最后,由于自由水的介电常数大于结合水,使得微波作用下自由水的化学势增加量更大,从而降低了置换开采对水合物笼形结构的破坏,维持了水合物地层的相对稳定。

4.3.2 与降压法联合

CO_2 置换法与降压法联合既能充分发挥降压法的水合物开采效率又能最大限度地减小对地层的破坏,其成熟发展将大大推进天然气水合物的商业化开发进程。与热激发法类似, CO_2 置换过程中联合降压开采方法同样能显著提高置换效率,使置换反应进行的更加彻底^[60,64]。与单独置换开采相比,预先降压能促使一定量的 CH_4 水合物发生分解,破坏水合物沉积层的稳固结构,为 CO_2 渗透作用提供了更加丰富的孔隙通道,而随着 CO_2 水合物的生成,沉积层的机械强度又得以显著恢复。目前,普遍认为置换过程存在表面置换和内部置换两个阶段,而制约置换效率的主要因素是内部置换阶段 CO_2 分子的扩散受阻。将降压法与置换开采相结合,使得天然气水合物局部分解为 CO_2 的自由运移提供了通道,强化了 CO_2 分子的传质能力,因此与不含降压过程的置换开采相比,置换效率有明显提高^[113-116]。而与单独降压开采相比,联合法不仅可以提高置换效率,而且大大减少了降压过程的产水量,是一项更加安全的天然气水合物开采方法^[85]。

4.3.3 与注化学剂法联合

常规开采中除降压法和热激发法外,注入不同类型的化学剂同样能够显著提高 CH_4 水合物的分解速率,尤其在局部开采中,此方法具有速度快、效率高、作用效果好等多重优势。因此,充注化学剂与置换开采相结合对强化置换效果具有重要意义。

四正丁基溴化铵(TBAB)作为一种常见的水合物促进剂被应用到强化 CO_2 - CH_4 置换研究中,有效降低了 CO_2 水合物的相平衡条件进而提高了 CO_2 对 CH_4 水合物的置换能力,获得了更高的置换效率^[117-118]。实验发现,浓度为1.0 mol%的TBAB对生成 CO_2 水合物的促进效果最好,但当浓度超过1.5 mol%时, CO_2 水合物的生成速率将会显著降低^[119]。实验还发现,十二烷基硫酸钠(SDS)和四氢呋喃(THF)两种不同类型的水合物促进剂同样在不同区间存在最优促进浓度。与纯水体系相比,质量分数为0.05%的SDS溶液可以显著提高水合物的置换速率,但注入相同质量分数的THF溶液却抑制了置换反应的发生。此外,通过对比0.03%和0.05%两

种不同质量分数的SDS溶液对置换速率的影响,发现大浓度的SDS能获得更好的置换效果,验证了同一水合物促进剂的促进效果与浓度密不可分^[120]。还有学者认为特定条件下不同水合物促进剂的组合能实现更好的置换效果,并通过实验验证了SDS和THF的组合对 CO_2 水合物结晶的促进效果优于任意单一促进剂^[121]。

TBAB、SDS以及THF等水合物促进剂均能有效提高 CO_2 - CH_4 置换效率,但在实际水合物开采过程中想要获得类似实验条件下的置换效果则对促进剂的需求量极大,这显然会带来巨额的经济成本。因此,诸多学者提出可以采用向天然气水合物储层中添加氯化钠的方法来强化 CO_2 - CH_4 的置换过程。经过一系列的实验研究发现,盐的加入不利于两种水合物的形成并对 CH_4 水合物的抑制作用更加明显,这一作用机理使得 CO_2 / CH_4 的置换区间增大,实现了 CH_4 水合物在原始温压条件下发生分解并同时促进了 CO_2 水合物生成^[122]。但该方法需要控制加入的盐量,过量的盐虽然促进了 CH_4 水合物的分解但同时也不利于 CO_2 水合物的形成^[120]。进一步研究发现,与纯水体系相比,40 g/L的盐水体中 CO_2 - CH_4 的置换效率最高,但 CH_4 回收量和 CO_2 存储量都明显低于纯水体系中的相应值^[123]。除经济成本外,使用上述化学剂引发的环境污染问题同样饱受诟病,在天然气水合物实际开采过程中注入大量的传统化学剂必将对储层土质和地下水造成难以预估的破坏,因此采用更加安全环保的化学剂将是今后发展的必然趋势。研究发现,L-蛋氨酸作为一种安全高效无污染的新型化学剂在促进 CO_2 水合物生成方面具有突出的优势。与浓度为0.1 wt%的SDS溶液相比,添加相同浓度的L-蛋氨酸溶液能增加五倍的 CO_2 气体吸收量,同时提高四分之三的 CO_2 气体吸收速率,对 CO_2 - CH_4 的置换过程表现出了更好的促进性能。此外,实验还证明L-蛋氨酸重复使用对 CO_2 气体的吸收性能影响不大,兼具突出的经济价值^[124]。

综合以上分析,改变 CO_2 注入状态、引入小分子及其混合气以及与传统开采方法联合均能有效提高置换开采效率,但不同强化方法在宏观置换过程以及微观置换机理等方面的差异性使其置换效果受到储层条件和物质本身理化性质等因素的影响较大(表4)。因此,充分发挥不同强化方法的技术优势,提升各方法在置换过程中的稳定性和普遍性对实现高效置换开采具有重要意义。

表 4 不同强化方法对置换效率的影响对比

Table 4 Comparison of the effects in different strengthening methods on the replacement efficiency

强化方法类型	突出优势	主要影响因素
注液态CO ₂	特定成核位置的CO ₂ 浓度更高, 有利于快速成核	水合物储层粒径
注CO ₂ 乳化液	具有更高的反应温度以及更好的传导性和扩散能力	乳化液的含量和种类
注CO ₂ /N ₂ 混合气	降低CH ₄ 分压, 置换出5 ¹² 小笼子中的CH ₄ 分子	不同气体比
与热激发法联合	缓解CH ₄ 水合物分解引起的局部热损	水合物储层饱和度
与降压法联合	CH ₄ 水合物的局部分解为CO ₂ 的渗透作用提供了更加丰富的孔隙通道	压降梯度
与注化学剂法联合	使相平衡条件向有利于CH ₄ 水合物分解和CO ₂ 水合物合成的方向移动	化学剂浓度

5 问题与展望

目前, 针对 CO₂-CH₄ 置换水合物开采方法研究主要存在以下问题: ① 由于实验装置尺寸效应及数值模拟的模型简化等问题, 难以切合真实的开采环境, 研究结果与实际工程试采存在较大差距。② CO₂-CH₄ 置换过程的内在机理仍不明确, 直接置换学说和分解-再形成学说存在较大争议, 还未形成统一定论。③ 置换后封存在地层中的 CO₂ 能否实现安全稳定存储, 其封存周期和潜在的温室效应等问题缺乏系统研究。④ 目前大多采用甲烷回收效率片面评价置换开采效能, 对二氧化碳存储效率缺乏足够的重视, 难以真正凸显置换法开采天然气水合物的战略优势。

针对 CO₂-CH₄ 置换水合物开采法强化技术研究主要存在以下问题: ① 针对置换法采用的 CO₂ 相态问题尚缺乏统一认识。与气态 CO₂ 相比, 液态 CO₂ 拥有更快的扩散速率, 能诱导深层水合物发生分解, 但渗透率低的细粒储层中这一优势并不明显, 并且液态 CO₂ 会更易形成水合物壳抑制置换反应的发生; CO₂ 乳化液对置换过程的强化作用优于液态 CO₂, 但乳化液的含量和种类、分散相的粒度等对置换效率的影响机制尚存在较大争议, 成本高, 难以大规模应用; 超临界 CO₂ 的技术成本更高, 目前仅处于理论研究阶段。② 混合气体中不同的气比对强化置换过程的影响规律存在较大差异, 与介质体系、置换温度、置换压力以及置换时间等因素密切相关, 尚缺乏深入研究。另外, 引入小分子气体 N₂ 无疑增大了置换结束后的气体分离难度, 增加了置换开采成本。③ 与热激发、降压及注化学剂等联合 CO₂-CH₄ 置换开采可解决置换驱动力低的难题, 有较好的应用前景, 但亟需对联合法的微观机理及宏观技术协同实施等方面进行系统深

入的研究。

为了更好地发挥 CO₂-CH₄ 置换水合物开采法的技术优势, 适应能源需求激增兼顾绿色、安全的发展大背景, 面对该技术现存的诸多问题, 积极寻求切实可行的解决方案。首先, 立足于天然气水合物特定成藏区域的地质勘探数据和现场取样数据模拟更真实的置换开采环境, 以提高实验和数值模拟结果的参考价值。其次, 开发准确可靠的实验技术、建立更复杂的数值模拟模型进行多尺度的模拟研究, 深入研究置换过程和强化阶段存在的众多争议, 获得置换机理和规律的统一认识。最后, 积极寻求新型置换方式, 将静置、压裂、吸附等新技术应用于 CO₂ 置换中, 进而最大化地提高资源利用率。充分发挥不同强化方法的技术优势, 开发不同因素影响下的多重耦合技术将是未来 CO₂-CH₄ 置换水合物开采领域的主要研究方向之一。

参考文献 (References)

- [1] Sloan E D Jr. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates [J]. *Nature*, 2003, 426 (6964): 353-359.
- [2] Sloan E D Jr, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [3] Nair V C, Prasad S K, Kumar R, et al. Energy recovery from simulated clayey gas hydrate reservoir using depressurization by constant rate gas release, thermal stimulation and their combinations [J]. *Applied Energy*, 2018, 225: 755-768.
- [4] Kou X, Wang Y, Li X S, et al. Influence of heat conduction and heat convection on hydrate dissociation by depressurization in a pilot-scale hydrate simulator [J]. *Applied Energy*, 2019, 251: 113405.
- [5] Gambelli A M, Rossi F. Natural gas hydrates: Comparison between two different applications of thermal stimulation for performing CO₂ replacement [J]. *Energy*, 2019, 172: 423-434.
- [6] Gupta P, Nair V C, Sangwai J S. Polymer-Assisted chemical inhibitor flooding: a novel approach for energy recovery from hydrate-bearing sediments [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,

- 2021, 60 (22): 8043-8055.
- [7] Nair V C, Mech D, Gupta P, et al. Polymer flooding in artificial hydrate bearing sediments for methane gas recovery [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32 (6): 6657-6668.
- [8] Rossi F, Gambelli A M, Sharma D K, et al. Experiments on methane hydrates formation in seabed deposits and gas recovery adopting carbon dioxide replacement strategies [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 148: 371-381.
- [9] Koh D Y, Kang H, Lee J W, et al. Energy-efficient natural gas hydrate production using gas exchange [J]. *Applied Energy*, 2016, 162: 114-130.
- [10] Fakher S, Elgahawy Y, Abdelaal H. A comprehensive review on gas hydrate reservoirs: Formation and dissociation thermodynamics and rock and fluid properties[C]//International Petroleum Technology Conference. Beijing: International Petroleum Technology Conference, 2019.
- [11] 徐行, 罗贤虎, 彭登, 等. 中国首次试采天然气水合物成功[J]. *中国地质*, 2017, 44 (3): 620-621. [XU Xing, LUO Xianhu, PENG Deng, et al. First successful trial collection of natural gas hydrate in China [J]. *China Geology*, 2017, 44 (3): 620-621.]
- [12] 叶建良, 秦绪文, 谢文卫, 等. 中国南海天然气水合物第二次试采主要进展[J]. *中国地质*, 2020, 47 (3): 557-568. [YE Jianliang, QIN Xuwen, XIE Wenwei, et al. Main progress of the second gas hydrate trial production in the South China Sea [J]. *China Geology*, 2020, 47 (3): 557-568.]
- [13] Komai T, Kawamura Y K T, Yoon J H. Extraction of Gas Hydrates using CO₂ sequestration[C]//The Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. Honolulu: The International Society of Offshore and Polar Engineers, 2003.
- [14] Birkedal K A, Ersland G, Husebo J, et al. Geomechanical stability during CH₄ production from hydrates-depressurization or CO₂ sequestration with CO₂-CH₄ exchange[C]//44th U. S. Rock Mechanics Symposium and 5th U. S. -Canada Rock Mechanics Symposium. Salt Lake City: American Rock Mechanics Association, 2010.
- [15] 张学民, 李银辉, 张山岭, 等. 多孔介质中CO₂-CH₄水合物置换过程的强化方法研究进展[J]. *过程工程学报*, 2022, 22 (4): 438-447. [ZHANG Xuemin, LI Yinhui, ZHANG Shanling, et al. Research progress of enhancement methods of CO₂-CH₄ hydrate displacement in porous media [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2022, 22 (4): 438-447.]
- [16] Ebinuma T. Method for dumping and disposing of carbon dioxide gas and apparatus therefor: US, 5261490[P]. 1993-11-16.
- [17] 王敏, 徐刚, 蔡晶, 等. “CH₄-CO₂”置换法开采天然气水合物[J]. *新能源进展*, 2021, 9 (1): 62-68. [WANG Min, XU Gang, CAI Jing, et al. Research progress on the micro-mechanism and efficiency of CH₄-CO₂ replacement and extraction of CH₄ hydrate [J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2021, 9 (1): 62-68.]
- [18] 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]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1996, 29 (3): 478-483.
- [19] Schoderbek D, Farrell H, Howard J, et al. ConocoPhillips gas hydrate production test[R]. Houston, TX: ConocoPhillips Co., 2013.
- [20] Schoderbek D, Boswell R. Ignik Sikumi #1, gas hydrate test well, successfully installed on the Alaska North Slope [J]. *Fire in the Ice-Methane Hydrate Newsletter*, 2011, 11: 1-5.
- [21] Ohgaki K, Takano K, Moritoki M. Exploitation of CH₄ hydrates under the Nankai Trough in combination with CO₂ storage [J]. *Kagaku kōgaku ronbunshū*, 1994, 20 (1): 121-123.
- [22] Mu L, 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.
- [23] Ota M, Abe Y, Watanabe M, et al. Methane recovery from methane hydrate using pressurized CO₂ [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 228-229: 553-559.
- [24] Yezdimer E M, Cummings P T, Chialvo A A. Determination of the Gibbs free energy of gas replacement in SI clathrate hydrates by molecular simulation [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106 (34): 7982-7987.
- [25] Huo Z X, Hester K, Sloan E D Jr, et al. Methane hydrate nonstoichiometry and phase diagram [J]. *AIChE Journal*, 2003, 49 (5): 1300-1306.
- [26] Circone S, Stern L A, Kirby S H, et al. CO₂ hydrate: synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I CH₄ hydrate [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107 (23): 5529-5539.
- [27] Geng C Y, Wen H, Zhou H. Molecular simulation of the potential of methane reoccupation during the replacement of methane hydrate by CO₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113 (18): 5463-5469.
- [28] Yonkofski C M R, Horner J A, White M D. Experimental and numerical investigation of hydrate-guest molecule exchange kinetics [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 35: 1480-1489.
- [29] 张杰, 关富佳. CO₂置换联合热采技术开采天然气水合物可行性分析[J]. *能源化工*, 2018, 39 (2): 71-75. [ZHANG Jie, GUAN Fujia. Feasibility analysis on CO₂ replacement combined with heating technology for production of natural gas hydrate [J]. *Energy Chemical Industry*, 2018, 39 (2): 71-75.]
- [30] 颜雨. CO₂乳液稳定性评价和CO₂乳液盖层改造降压开采水合物研究[D]. 中国石油大学(北京)硕士学位论文, 2019. [YAN Yu. Experimental study on stability of CO₂ emulsion and hydrate depressurization exploitation after cap reformation via CO₂ emulsion[D]. Master Dissertation of China University of Petroleum (Beijing), 2019.]
- [31] Lee S, Lee Y, Lee J, et al. Experimental verification of methane-carbon dioxide replacement in natural gas hydrates using a differential scanning calorimeter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (22): 13184-13190.
- [32] Jung J W, Espinoza D N, Santamarina J C. Properties and phenomena relevant to CH₄-CO₂ replacement in hydrate-bearing sediments [J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 2010, 115 (B10): B10102.
- [33] Yuan Q, Sun C Y, Liu B, et al. Methane recovery from natural gas hydrate in porous sediment using pressurized liquid CO₂ [J]. *Energy*

- Conversion and Management*, 2013, 67: 257-264.
- [34] Yuan Q, Sun C Y, Yang X, et al. Recovery of methane from hydrate reservoir with gaseous carbon dioxide using a three-dimensional middle-size reactor [J]. *Energy*, 2012, 40 (1): 47-58.
- [35] Schicks J M, Strauch B, Heeschen K U, et al. From microscale (400 μ l) to macroscale (425 L): Experimental investigations of the CO₂/N₂-CH₄ exchange in gas hydrates simulating the Iğnik Sikumi Field Trial [J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 2018, 123 (5): 3608-3620.
- [36] Gambelli A M, Filippini M, Rossi F. How methane release may affect carbon dioxide storage during replacement processes in natural gas hydrate reservoirs [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 205: 108895.
- [37] Xu C G, Zhang W, Yan K F, et al. Research on micro mechanism and influence of hydrate-based methane-carbon dioxide replacement for realizing simultaneous clean energy exploitation and carbon emission reduction [J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 248: 117266.
- [38] Uchida T, Takeya S, Ebinuma T, et al. Replacing methane with CO₂ in clathrate hydrate: observations using Raman spectroscopy [J]. 2001.
- [39] Ors O, Sinayuc C. An experimental study on the CO₂-CH₄ swap process between gaseous CO₂ and CH₄ hydrate in porous media [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, 119: 156-162.
- [40] Mok J, Choi W, Seo Y. Time-dependent observation of a cage-specific guest exchange in sl hydrates for CH₄ recovery and CO₂ sequestration [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124434.
- [41] Xu C G, Cai J, Yu Y S, 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.
- [42] Zhang Y, Xiong L J, Li X S, et al. Replacement of CH₄ in hydrate in porous sediments with liquid CO₂ injection [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2014, 37 (12): 2022-2029.
- [43] 宋光春, 李玉星, 王武昌. 温度和压力对CO₂置换甲烷水合物的影响 [J]. *油气储运*, 2016, 35 (3): 295-301. [SONG Guangchun, LI Yuxing, WANG Wuchang. Impacts of temperature and pressure on displacement of CH₄ in hydrate by CO₂ [J]. *Oil and Gas Storage and Transportation*, 2016, 35 (3): 295-301.]
- [44] Uchida T, Ikeda I Y, Takeya S, et al. Kinetics and stability of CH₄-CO₂ mixed gas hydrates during formation and long-term storage [J]. *ChemPhysChem*, 2005, 6 (4): 646-654.
- [45] Huang X, Cai W J, Zhan L S, et al. Study on the reaction of methane hydrate with gaseous CO₂ by Raman imaging microscopy [J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 222: 115720.
- [46] Yoon J H, Kawamura T, Yamamoto Y, et al. Transformation of methane hydrate to carbon dioxide hydrate: In situ Raman spectroscopic observations [C]//The Fifteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. Seoul, Korea: The International Society of Offshore and Polar Engineers, 2005.
- [47] 王菲菲. 二氧化碳置换甲烷水合物微观实验研究 [D]. 中国地质大学博士学位论文, 2015. [WANG Feifei. Micro-experimental study on replacement of CH₄ hydrate by use of Co [D]. Doctor Dissertation of China University of Geosciences, 2015.]
- [48] Wang T, Zhang L X, Sun L J, et al. Methane recovery and carbon dioxide storage from gas hydrates in fine marine sediments by using CH₄/CO₂ replacement [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131562.
- [49] Pan D B, Zhong X P, Zhu Y, et al. CH₄ recovery and CO₂ sequestration from hydrate-bearing clayey sediments via CO₂/N₂ injection [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 83: 103503.
- [50] Ren J J, Liu X H, Niu M Y, et al. Effect of sodium montmorillonite clay on the kinetics of CH₄ hydrate-implication for energy recovery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135368.
- [51] Gambelli A M. An experimental description of the double positive effect of CO₂ injection in methane hydrate deposits in terms of climate change mitigation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 233: 116430.
- [52] Zhang X M, Wang Y M, Li J P, et al. Recovering CH₄ from natural gas hydrate with CO₂ in porous media below the freezing point [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2019, 37 (7): 770-779.
- [53] Khasanov M K, Stolpovsky M V, Gimaltdinov I K. Mathematical model of injection of liquid carbon dioxide in a reservoir saturated with methane and its hydrate [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 132: 529-538.
- [54] Khasanov M K, Musakaev N G, Stolpovsky M V, et al. Mathematical Model of decomposition of methane hydrate during the injection of liquid carbon dioxide into a reservoir saturated with methane and its hydrate [J]. *Mathematics*, 2020, 8 (9): 1482.
- [55] Shagapov V S, Khasanov M K, Musakaev N G, et al. Theoretical research of the gas hydrate deposits development using the injection of carbon dioxide [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 107: 347-357.
- [56] Lee B R, Koh C A, Sum A K. Quantitative measurement and mechanisms for CH₄ production from hydrates with the injection of liquid CO₂ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16 (28): 14922-14927.
- [57] Qi Y X, Ota M, Zhang H. Molecular dynamics simulation of replacement of CH₄ in hydrate with CO₂ [J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52 (7): 2682-2687.
- [58] Tung Y T, Chen L J, Chen Y P, et al. In situ methane recovery and carbon dioxide sequestration in methane hydrates: A molecular dynamics simulation study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115 (51): 15295-15302.
- [59] Hsieh P Y, Sean W Y, Sato T, et al. Mesoscale modeling of exploiting methane hydrate by CO₂ replacement in homogeneous porous media [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 158: 119741.
- [60] Bai D S, Zhang X R, Chen G J, et al. Replacement mechanism of methane hydrate with carbon dioxide from microsecond molecular dynamics simulations [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5 (5): 7033-7041.
- [61] 刘一楠. 基于分子动力学模拟的天然水合物分解和置换过程机理研究 [D]. 天津大学硕士学位论文, 2017. [LIU Yinan. Mechanism study on the decomposition and replacement of natural gas hydrate based on molecular dynamics simulation [D]. Master Disserta-

- tion of Tianjin University, 2017.]
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.]
- [65] Zhou X T, Fan S S, Liang D Q, et al. Determination of appropriate condition on replacing methane from hydrate with carbon dioxide [J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(8): 2124-2129.
- [66] Wang X H, Li F G, Xu Y X, et al. Elastic properties of hydrate-bearing sandy sediment during CH₄-CO₂ replacement [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 99: 274-281.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] Zhou X T, Fan S S, Liang D Q, et al. Replacement of methane from quartz sand-bearing hydrate with carbon dioxide-in-water emulsion [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(3): 1759-1764.
- [70] 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.]
- [71] 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.
- [72] Bi Y, Yang T, Guo K H. Determination of the upper-quadruple-phase equilibrium region for carbon dioxide and methane mixed gas hydrates [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, 101: 62-67.
- [73] McGrail B P, Zhu T, Hunter R B, et al. A new method for enhanced production of gas hydrates with CO₂ [J]. *Gas Hydrates: Energy Resource Potential and Associated Geologic Hazards*, 2004, 2004: 12-16.
- [74] 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.
- [75] Mu L, von Solms N. Methane production and carbon capture by hydrate swapping [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 3338-3347.
- [76] Prasad P S R, Kiran B S. Stability and exchange of guest molecules in gas hydrates under the influence of CH₄, CO₂, N₂ and CO₂+N₂ gases at low-pressures [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 78: 103311.
- [77] Lim D, Ro H, Seo Y, et al. Thermodynamic stability and guest distribution of CH₄/N₂/CO₂ mixed hydrates for methane hydrate production using N₂/CO₂ injection [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, 106: 16-21.
- [78] Bhawangirkar D R, Sangwai J S. Insights into cage occupancies during gas exchange in CH₄+CO₂ and CH₄+N₂+CO₂ mixed hydrate systems relevant for methane gas recovery and carbon dioxide sequestration in hydrate reservoirs: a thermodynamic approach [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(31): 14462-14475.
- [79] Matsui H, Jia J H, Tsuji T, et al. Microsecond simulation study on the replacement of methane in methane hydrate by carbon dioxide, nitrogen, and carbon dioxide-nitrogen mixtures [J]. *Fuel*, 2020, 263: 116640.
- [80] Song W L, Sun X L, Zhou G G, et al. Molecular dynamics simulation study of N₂/CO₂ displacement process of methane hydrate [J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(44): 13936-13950.
- [81] Sun Y H, Li S L, Zhang G B, et al. Hydrate phase equilibrium of CH₄+N₂+CO₂ gas mixtures and cage occupancy behaviors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(28): 8133-8142.
- [82] Li B, Xu T F, Zhang G B, 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.
- [83] 王晓辉. 注气开采天然气水合物实验模拟与能效分析 [D]. 中国石油大学(北京)博士学位论文, 2017. [WANG Xiaohui. Experimental simulation and energy efficiency analysis of gas hydrates production by gas injection method [D]. Doctor Dissertation of China University of Petroleum (Beijing), 2017.]
- [84] 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.
- [85] Sun Y H, Zhang G B, Li S L, et al. CO₂/N₂ injection into CH₄+C₃H₈ hydrates for gas recovery and CO₂ sequestration [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121973.
- [86] Yasue M, Masuda Y, Liang Y F. Estimation of methane recovery efficiency from methane hydrate by the N₂-CO₂ gas mixture injection method [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 5236-5250.
- [87] Liu B, Pan H, Wang X H, 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.
- [88] Pandey J S, Solms N V. Hydrate stability and methane recovery from gas hydrate through CH₄-CO₂ replacement in different mass transfer scenarios [J]. *Energies*, 2019, 12(12): 2309.
- [89] Yang J H, 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.
- [90] 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]. 华南理工大学硕士学位论文, 2017. [WANG Xi. Experimental

- al research and process simulation of natural gas hydrate replacement production by injecting CO₂+N₂ mixture gas [D]. Master Dissertation of South China University of Technology, 2017.]
- [91] 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*, 2006, 103 (34): 12690-12694.
- [92] 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.
- [93] Cha M J, 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.
- [94] 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.
- [95] Youn Y, Cha M J, 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.
- [96] Pan D B, Zhong X P, Li B, et al. Experimental investigation into methane production from hydrate-bearing clayey sediment by CO₂/N₂ replacement [J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2020, 38 (6): 2601-2617.
- [97] 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]. 吉林大学, 2021. [PAN Dongbin. Research on joint exploitation of marine gas hydrate jet fragmentation and CO₂/N₂ replacement [D]. Jilin University, 2021.]
- [98] Niu M Y, Wu G Z, Yin Z Y, 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: 129615.
- [99] Seo Y, Kang S P, Jang W. Study on mechanism of methane hydrate replacement by carbon dioxide injection [C]//The Nineteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. Osaka, Japan: The International Society of Offshore and Polar Engineers, 2009.
- [100] Zhou X B, Liang D Q, Liang S, et al. Recovering CH₄ from natural gas hydrates with the injection of CO₂-N₂ gas mixtures [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29 (2): 1099-1106.
- [101] Ouyang Q, Fan S S, Wang Y H, et al. Enhanced methane production efficiency with in situ intermittent heating assisted CO₂ replacement of hydrates [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34 (10): 12476-12485.
- [102] 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]. 华南理工大学硕士学位论文, 2018. [CAO Yuan. Experimental study on gas hydrate exploitation by combining N₂ and CO₂ mixture replacement and heat injection [D]. Master Dissertation of South China University of Technology, 2018.]
- [103] 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. 2011.
- [104] 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.
- [105] 余静薇, 祁影霞, 魏欣宇. Ar提高CO₂置换CH₄水合物置换率研究 [J]. *热能动力工程*, 2020, 35 (6): 251-256. [YU Jingwei, QI Yingxia, WEI Xinyu. Promotion of replacement rate of CH₄ hydrates with CO₂ by adding small Ar gas [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2020, 35 (6): 251-256.]
- [106] Okwananke A, Yang J H, Tohidi B, et al. Enhanced depressurisation for methane recovery from gas hydrate reservoirs by injection of compressed air and nitrogen [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, 117: 138-146.
- [107] 穆德富, 祁影霞. 热激励的CO₂置换CH₄水合物的实验研究 [J]. *能源研究与信息*, 2017, 33 (1): 13-18. [MU Defu, QI Yingxia. Experimental study on the replacement of methane hydrate by CO₂ with thermal excitation [J]. *Energy Research and Information*, 2017, 33 (1): 13-18.]
- [108] Zhang L X, Yang L, Wang J Q, et al. Enhanced CH₄ recovery and CO₂ storage via thermal stimulation in the CH₄/CO₂ replacement of methane hydrate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 40-49.
- [109] Stanwix P L, Rathnayake N M, De Obanos F P P, et al. Characterising thermally controlled CH₄-CO₂ hydrate exchange in unconsolidated sediments [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11 (7): 1828-1840.
- [110] 欧阳潜. 置换联合原位加热强化开采天然气水合物及逆置换研究 [D]. 华南理工大学硕士学位论文, 2020. [OUYANG Qian. Investigation of replacement combined with in-situ heating enhanced exploitation of natural gas hydrates and the inverse [D]. Master Dissertation of South China University of Technology, 2020.]
- [111] 张育诚. 注热及CO₂/N₂置换开采天然气水合物实验研究 [D]. 华南理工大学硕士学位论文, 2019. [ZHANG Yucheng. Recovery CHA via thermal stimulation and CO₂/N₂ nreplacement of methane hydrate [D]. Master Dissertation of South China University of Technology, 2019.]
- [112] Tupsakhare S S, Fitzgerald G C, Castaldi M J. Thermally assisted dissociation of methane hydrates and the impact of CO₂ injection [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (39): 10465-10476.
- [113] Zhao J F, Chen X Q, Song Y C, et al. Experimental study on a novel way of methane hydrates recovery: combining CO₂ replacement and depressurization [J]. *Energy Procedia*, 2014, 61: 75-79.
- [114] Zhao J F, Zhang L X, Chen X Q, et al. Combined replacement and depressurization methane hydrate recovery method [J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2016, 34 (1): 129-139.
- [115] Ouyang Q, Pandey J S, Von Solms N. Critical parameters influencing mixed CH₄/CO₂ hydrates dissociation during multistep depressurization [J]. *Fuel*, 2022, 320: 123985.
- [116] Lee Y, Deusner C, Kossel E, et al. Influence of CH₄ hydrate exploitation using depressurization and replacement methods on mechanical strength of hydrate-bearing sediment [J]. *Applied Energy*, 2020, 277: 115569.

- [117] Mohammadi A H, Eslamimanesh A, Richon D. Semi-clathrate hydrate phase equilibrium measurements for the $\text{CO}_2+\text{H}_2/\text{CH}_4$ +tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution system [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 94: 284-290.
- [118] 龙小军. TBAB和TEAB存在下水合物法生物气脱碳技术研究[D]. 华南理工大学硕士学位论文, 2017. [LONG Xiaojun. Study on hydrate based biogas decarburization technology in the presence of TBAB and TEAB[D]. Master Dissertation of South China University of Technology, 2017.]
- [119] Babu P, Chin W I, Kumar R, et al. Systematic evaluation of tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) for carbon dioxide capture employing the clathrate process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53 (12): 4878-4887.
- [120] 王乐, 祁影霞, 邢艳青, 等. 置换法开采天然气水合物的实验研究 [J]. *现代化工*, 2014, 34 (4): 89-92. [WANG Le, QI Yingxia, XING Yanqing, et al. Experimental study on exploitation of natural gas hydrate by replacement with CO_2 [J]. *Modern Chemical Industry*, 2014, 34 (4): 89-92.]
- [121] Ricaurte M, Dicharry C, Renaud X, et al. Combination of surfactants and organic compounds for boosting CO_2 separation from natural gas by clathrate hydrate formation [J]. *Fuel*, 2014, 122: 206-217.
- [122] Gambelli A M, Castellani B, Nicolini A, et al. Water salinity as potential aid for improving the carbon dioxide replacement process' effectiveness in natural gas hydrate reservoirs [J]. *Processes*, 2020, 8 (10): 1298.
- [123] Gambelli A M, Castellani B, Filippini M, et al. Chemical inhibitors as potential allied for CO_2 replacement in gas hydrates reservoirs: Sodium chloride case study[C]//Proceedings of the 6th World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'20). Prague, Czech Republic: ICCPE, 2020, 18.
- [124] Liu X J, Ren J J, Chen D Y, et al. Comparison of SDS and L-Methionine in promoting CO_2 hydrate kinetics: Implication for hydrate-based CO_2 storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135504.