

三维实验模拟双水平井联合法 开采天然气水合物

冯景春^{1,2,3,4}, 李小森^{1,2,3}, 王屹^{1,2,3}, 张郁^{1,2,3},
李刚^{1,2,3}, 陈朝阳^{1,2,3}

(1. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院广州能源研究所天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640;

3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为研究联合法开采天然气水合物, 在水合物三维实验开采模拟平台中利用双水平井进行降压联合注温水开采水合物实验, 得到温度和压力分布、产气、产水、三相饱和度变化与开采方法的传热特性。整个开采过程可以分为自由气释放阶段、静置阶段、降压开采阶段和注热开采阶段。研究结果表明在自由气释放阶段和静置阶段有二次水合物生成。在注热阶段, 水合物在降压和注热的协同作用下进行分解。反应釜中的水合物最终被完全分解, 并且本研究的能效比高于前人利用垂直井进行降压联合热吞吐分解水合物的能效比, 表明利用双水平井进行降压联合注温水是一种有效的分解水合物的方法。

关键词: 三维; 水合物; 分解; 联合法; 双水平井; 传热特性

中图分类号: TE132.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8527(2016)04-0929-08

Three-dimension Experimental Investigation of Hydrate Dissociation by the Combined Method with Dual Horizontal Wells

FENG Jingchun^{1,2,3,4}, LI Xiaosen^{1,2,3}, WANG Yi^{1,2,3}, ZHANG Yu^{1,2,3}, LI Gang^{1,2,3}, CHEN Zhaoyang^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 2. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

3. Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Depressurization in conjunction with warm water injection with dual horizontal wells was employed to investigate the gas production performance of hydrate dissociation in a cubic three-dimension simulator. Based on the process of pressure and temperature changing with time, the experiment can be divided into four sections, i. e. the free gas release stage, the quiescence stage, the depressurization stage and the injection stage. The experimental results showed that hydrates formed a second time in the free gas release stage and the quiescence stage. In the injection stage, the hydrate was dissociated under the synergistic effect of depressurization and thermal stimulation. The change of the hydrate/gas/water saturation indicates that the hydrate can be dissociated completely. In addition, the energy ratio in this study is higher than that in the previous study by the ver-

收稿日期: 2014-12-05; 改回日期: 2016-05-05; 责任编辑: 潘令枝。

基金项目: 国家杰出青年基金项目(51225603); 国家自然科学基金项目(51406210, 51476174); 国家海洋地质专项(GHZ2012006003); 中国科学院重点部署项目(KGZD-EW-301-2); 中国石油-中国科学院科技合作项目(2015A-4813)。

作者简介: 冯景春, 女, 博士研究生, 1988年出生, 热能工程专业, 主要从事天然气水合物开采实验和数值模拟研究。

Email: fengjc@ms.giec.ac.cn。

通信作者: 李小森, 男, 研究员, 1967年出生, 化学工程专业, 主要从事天然气水合物开采与综合应用研究。

Email: lixs@ms.giec.ac.cn。

tical well with the Huff and Puff method.

Key words: three dimension; hydrate; dissociation; combined method; dual horizontal wells; heat transfer characteristic

0 引言

天然气水合物是由气体分子包裹在水分子构成的笼子中形成的固体状非计量化合物,能够稳定存在于高压、低温环境中^[1]。近年来,水合物由于分布广、储量大,而被视为一种具有潜在利用价值的新型能源,受到了世界各国研究者的广泛关注^[2-3]。在能源危机和常规石化能源储量有限的大背景下,研究如何有效地开采天然气水合物这种储量巨大的资源具有重大意义^[4]。

目前,研究开采天然气水合物的方法主要包括降压法^[5-7]、注热法^[8-12]、注抑制剂法^[13-14]和二氧化碳置换法^[15-16],这些方法各有优缺点,一些研究者提出了利用联合法开采天然气水合物。MORIDIS 等人^[17]的数值模拟研究表明,在开采粗粒度的多孔介质构成的水合物藏时,降压和注热相结合的方法比单纯的注热和降压法具有更高的效率。李小森等人^[18]的实验研究表明,在三维立方体水合物实验模拟平台中开采水合物时,降压和注热联合法较纯注热和纯降压具有更高的开采效率和能量效率。前人对注热法开采水合物的研究主要是利用高温的热水或热蒸汽($> 50\text{ }^{\circ}\text{C}$)进行热刺激以促进水合物分解,但是注高温热水存在的问题是:注入的热量被水合物藏和水合物分解产生的水吸收,导致用于水合物分解的热量有限,能量效率不高。注低温度的水由于热损失少,能量效率较注高温水高。调研发现,目前鲜有关于降压联合注低温度水($10\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)开采水合物的报道。

本文研究了在三维立方体实验模拟平台中利用双水平井进行降压联合注低温热水开采水合物。温水通过下水平井注入水合物藏,同时,在上水平井进行定压降压开采水合物,以期探明在这种实验条件下的产气产水规律、水合物藏的温度和压力变化规律以及传热特性。

1 实验

1.1 实验装置

图1描绘了水合物生成和分解的系统示意图,该系统主要包括三维反应釜、水浴系统、回压系

统、注气注液系统、数据采集系统及其它测量装置。其中,方形的耐高压三维反应釜是核心部件。该反应釜(耐压 25 MPa)由316不锈钢铸成,反应釜内部边长是 180 mm ,内部有效容积为 5.832 L 。为保持温度恒定,在实验过程中,将整个反应釜浸置在水浴系统中。系统压力由Trafag制造的NAT8251.7425型压力传感器测量,测量范围 $0\sim 25\text{ MPa}$,精度为 $\pm 0.02\text{ MPa}$ 。温度由温度传感器测量,测量范围为 $-20\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,精度为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。供液系统包括平流泵和中间容器,平流泵由北京创新通恒有限公司制造,型号为P3000,流量范围为 $0\sim 50\text{ ml/min}$,精度为 $\pm 0.001\text{ ml/min}$,压力范围 $0\sim 25\text{ MPa}$ 。供气系统主要包括甲烷气瓶、压力调节阀、稳压器、气体流量计等。气体流量计由北京七星质量流量控制器厂生产,型号为D07,量程为 $0\sim 10\text{ L/min}$,测量精度为 1% 。实验所用气体为佛山华特气体有限公司提供的纯度为 99.9% 的甲烷气体。

图2给出了反应釜内部的温度测点排布和注入井和开采井布置。整个反应釜的内部被分为A、B、C三层,开采井和注入井分别位于A层平面和C层平面。在实验中,温水由下水平井注入反应釜,气和水由上水平井产出。每个平面都布设有 $25(5\times 5=25)$ 个温度测点,故整个反应釜一共有 $125(25\times 3=125)$ 个温度测点。这些温度测点的命名规则如下:T25A代表A层第25个温度测点,其它各点的名称依此类推。

1.2 实验方法

本研究主要包括水合物的生成和分解两部分,生成和分解的详细参数如表1所示。

水合物的具体生成过程依照参考文献[19-20]完成,本文的生成方法采用定容法。首先,笔者在反应釜内填充粒径为 $300\sim 450\text{ }\mu\text{m}$ 的石英砂作为多孔介质。经测量,填充后的多孔介质的孔隙度约为 48% 。随后,利用真空泵对反应釜进行2次排空,以排出反应釜中残余的空气等杂质。然后,通过平流泵向反应釜内注入计量好的去离子水,并将水浴温度设置到预定的水合物合成温度。待水浴温度稳定后,注入甲烷气体,使反应

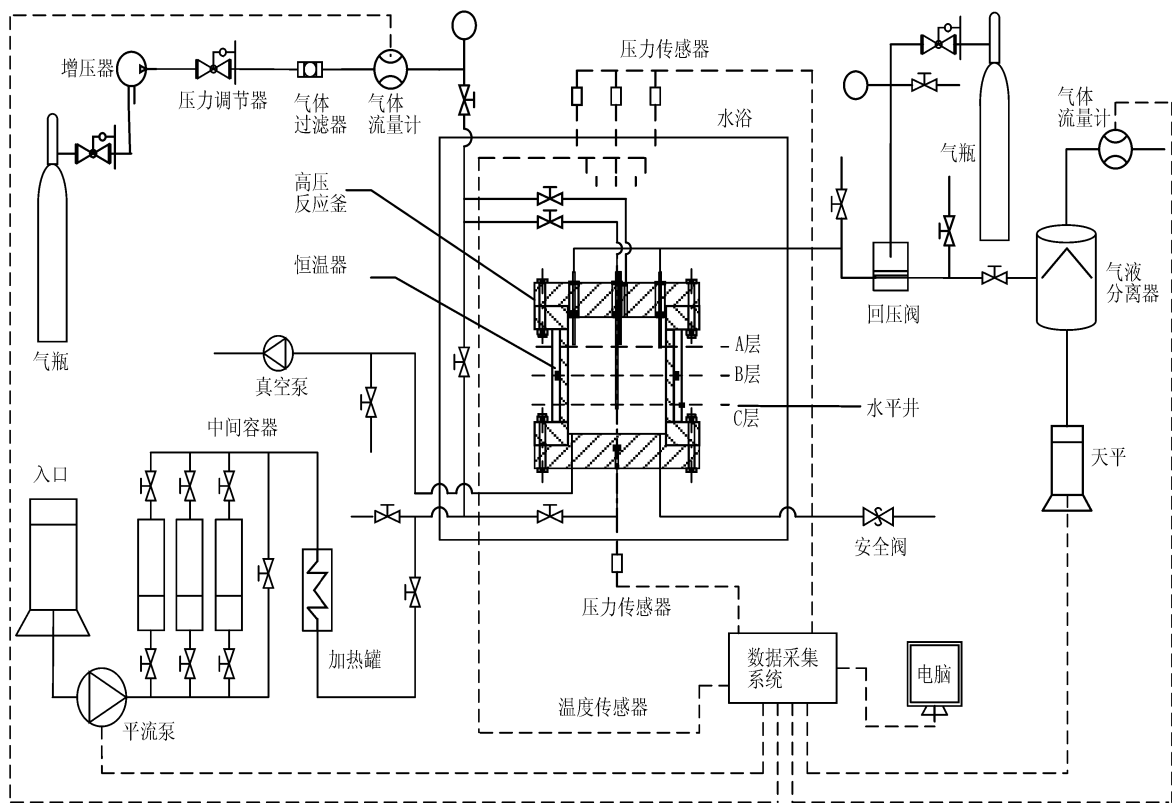


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic design of the experimental apparatus

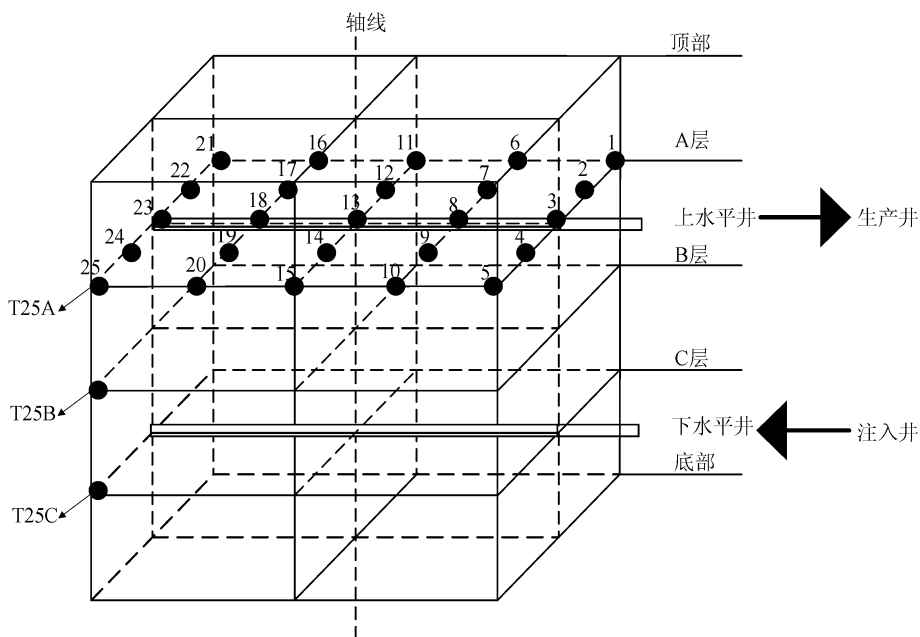


图2 反应釜内部各层温度测点和开采井口分布示意图

Fig. 2 Schematic design of the inner reactor, the well design, and the distributions of the thermal couples

釜内压力升高到 20 MPa 后关闭反应釜进出口阀门，让系统保持定容状态。随着水合物开始生成，釜内压力逐渐下降。在水合物生成过程中每隔 5 min 记录温度、压力等参数变化。本研究中的合成

水合物实验模拟中国南海的水合物成藏情况，该水合物赋存于海底面以下 145 m，该处温度为 8 °C，海水深度选为 1 200 m。在生成实验中，水合物、气、水三相的目标体积饱和度分别为 30%、

表1 水合物生成和分解具体参数

Table 1 Parameters for hydrate formation and dissociation

| 生成 | | 分解 | |
|----------------|--------|----------------|--------|
| 指标 | 参数值 | 指标 | 参数值 |
| 生成前釜内温度/℃ | 9.02 | 注热初始釜内温度/℃ | 5.87 |
| 生成前釜内压力/MPa | 20.01 | 注热初始釜内压力/MPa | 4.67 |
| 生成前总气量/(L/标况) | 406.60 | 注热初始釜内总气量/L | 91.24 |
| 生成前总水量/L | 1.12 | 注热初始总水量/L | 0.31 |
| 生成结束釜内温度/℃ | 8.24 | 注热初始总水合物量/L | 0.66 |
| 生成结束釜内压力/MPa | 13.50 | 注热过程釜内平均压力/MPa | 4.70 |
| 生成结束总气量/(L/标况) | 251.36 | 注水温度/℃ | 18.00 |
| 生成结束总水量/L | 0.40 | 注水速率/(mL/min) | 10.00 |
| 生成结束总水合物量/L | 0.89 | 实验总产气量/(L/标况) | 323.40 |

50%、20%，计算公式如下^[21]：

$$S_G + S_W + S_H = 1 \quad (1)$$

$$S_G = \frac{v_m n_{m,G}}{V_{\text{pore}}} \quad (2)$$

$$S_W = \frac{m_{w,\text{inj}} - N_H(n_{m0} - n_{m,G} - n_{m,W})M_W}{\rho_W V_{\text{pore}}} \quad (3)$$

$$S_H = \frac{(n_{m0} - n_{m,G} - n_{m,W})M_H}{\rho_H V_{\text{pore}}} \quad (4)$$

其中： S_G 、 S_W 、 S_H 分别代表气体、水、水合物的饱和度； v_m 表示比体积(mL/mol)； n_{m0} 表示初始气体摩尔数； $n_{m,G}$ 和 $n_{m,W}$ 分别为留在气相中和溶解在液相中的气体量； $n_{w,\text{inj}}$ 代表初始注液量； V_{pore} 代表多孔介质的总孔隙体积，由于本文中，石英砂被认为是不可压缩的，故 V_{pore} 可以看做是常数； ρ_W 和 ρ_H 分别表示水和水合物的密度。经计算，当反应釜内压力降至13.5 MPa时，水合物的饱和度达到预期值。

水合物的开采过程为：首先，打开出口阀释放自由气，当系统压力降至6.5 MPa左右时，迅速关闭出口阀。待系统静置一段时间(约30 min)后，重新打开出口阀释放自由气和分解气。出口压力由回压阀控制，回压阀控制精度为 ± 0.2 MPa。当系统压力降到4.7 MPa时，从下水平井注入温水，保持系统压力为4.7 MPa，当产气量基本不再增加时，认为开采实验结束。

2 实验结果和讨论

2.1 温度和压力变化

图3给出了实验过程中系统内的压力和平均

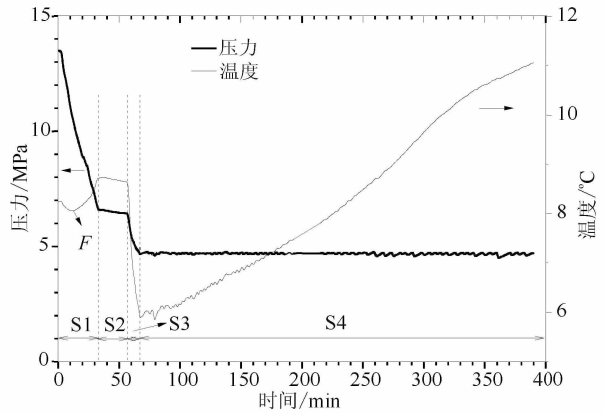


图3 系统压力和平均温度变化图

Fig. 3 Change of system pressure and average temperature with time during the experiment

温度变化，根据温度和压力的变化，可以将实验过程分为4个阶段。

第1个阶段是释放自由气阶段(S1)，这个阶段共持续了33 min。在这个过程中，系统压力逐渐从水合物生成结束后的13.5 MPa降至6.5 MPa。系统的平均温度在这个过程中经历了一个先下降后上升的过程，在F点(14 min)的时候出现了一个明显的拐点。在F点以前系统的温度降低主要是因为压力下降引起，随后温度出现上升，表明出现了水合物再生成。这是因为一方面，产气过程中的气水流动增加了气水接触；另一方面，根据李小森等人^[22]的逸度模型计算，此时釜内的相平衡压力为5.68 MPa。从图3可以看出此时反应釜内压力为10.76 MPa，远高于相平衡压力，具有水合物生成的压力驱动力。这两方面构成了水合物生成的条件。

第2个阶段是静置阶段(S2)，总共持续了24 min。在这个阶段中，系统的温度和压力都出现了微量的降低，在这个阶段的结束时刻，系统压力是6.42 MPa，温度是8.64℃。系统压力降低是由于接着第1个阶段有水合物二次生成，温度降低是因为此刻系统内的温度高于边界温度，系统向边界传热导致的。这个阶段的目的在于，在水合物分解前，稳定系统中的各项参数，从而排除释放的自由气及二次水合物生成带来的影响。

第3个阶段是降压阶段(S3)，系统压力在10 min内从相平衡点以上(6.42 MPa)下降至相平衡点以下(4.70 MPa)。系统压力和相平衡压力构成的压差 ΔP 使得水合物迅速分解。由于水合物分解是吸热过程，故引起系统温度相应降低。

第4个阶段是注热阶段(S4)，当系统压力降至4.70 MPa时，温水(18℃)从下水平井注入反应釜。在这个过程中通过控制回压使整个反应釜的压力保持为4.70 MPa。随着水合物藏内的水合物量逐渐减少，且注入的温水持续向水合物藏传热，故釜内温度逐渐上升。

2.2 产气、产水及水合物分解特性

图4描绘了实验过程中的累积产气量、产水量和注水量的实时变化。从图4得出整个实验的总产气量是323.4 L。在第1个阶段，累积产气量保持持续上升。这个阶段共产气127.12 L，占总产气量的39.3%。由于在这个阶段，系统压力一直高于相平衡压力，没有水合物分解，因此这些产出的气体均来自反应釜中水合物生成结束后的自由气。从图中可以看出这个过程的产水滞后于产气，这是因为气体密度比水的密度小，气体相对于水更容易产出。由于静置阶段的出口阀是关闭的，故在此阶段的产气量、产水量均未发生变化。在第3个阶段，随着出口阀被打开，产气量、产水量都迅速上升，因为水合物在降压的驱动下迅速分解导致产气量、产水量的显著上升。产出的气体包括水合物分解产生的分解气和反应釜内原有的自由气。产水量在这个阶段表现为在初期先迅速增加随后增势减缓，这是由于在初期产出的水中包含部分第1个阶段的残留水。在第3个阶段，随着温水注入反应釜，由于注水速率是恒定的，注水曲线几乎是一条直线。从图4可以看出在这个阶段，产气速率逐渐降低，这是因为第一，热量的影响区域是有限的，而且注入的热量不足以使远离井口的水合物迅速分解；第二，随着水合物的逐渐被分解，留在反应釜内的水合物

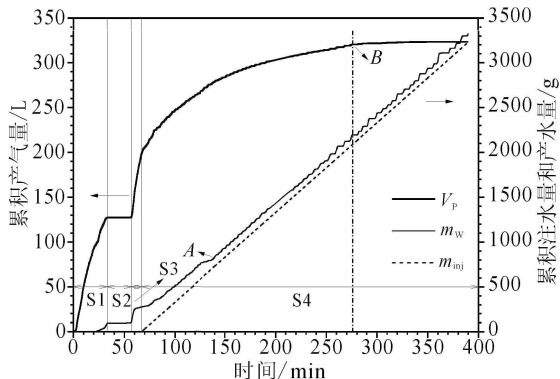


图4 累积产气量、产水量、注水量变化图

Fig. 4 Change of cumulative gas/water production and water injection with time during the experiment

量越来越少。可以发现，在B点以后(276 min)，累积产气量基本不再增加，这意味着反应釜内的水合物已经基本被完全分解。

图5记录了整个开采过程中水合物、气、水三相体积饱和度的变化。将实时产气量、产水量及注水量带入公式(1)~(4)，可以计算出开采过程的水合物、气、水三相体积饱和度。从图5中可以看出，在第1个阶段开始产水以前，三相的饱和度基本保持不变。随着产水开始，水的饱和度逐渐降低，气和含水物的饱和度逐渐升高。在第1个阶段的后期，含水物的饱和度增加，验证了章节2.1的讨论中关于自由气释放阶段温度出现上升是水合物再生成引起的分析。在第3个阶段，由于水合物分解导致含水物的饱和度逐渐下降，同时，因为产水导致气相饱和度相对增加。在注热阶段，由于水合物逐渐被完全分解，到Q点时(276 min)含水物的饱和度基本为零，验证了上文水合物在276 min基本被完全分解的分析。在后期由于注水量和产水量基本保持平衡，气和水的相对饱和度基本不变。

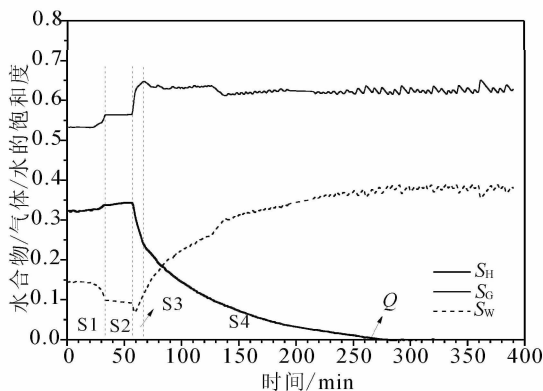


图5 水合物、气、水三相饱和度变化

Fig. 5 Change of hydrate, gas and water saturations with time during the experiment

2.3 温度分析

水合物的分解是吸热过程，需要从外界吸收能量。在本文合成的水合物藏中流体的流动是复杂的多相流，有助于反应釜内的热量扩散，以提供热量给水合物分解所需。

图6记录了实验过程中T3C、T8C、T18C和T23C的温度变化情况。由图2可以看出T3C、T8C、T18C和T23C沿着下水平井的轴向布置，因此，这些点的温度变化可以代表注入井方向(从入口端到另一端)的温度变化。从图6可以看出在注水之前，4条温度曲线的温度值基本保持相等，这

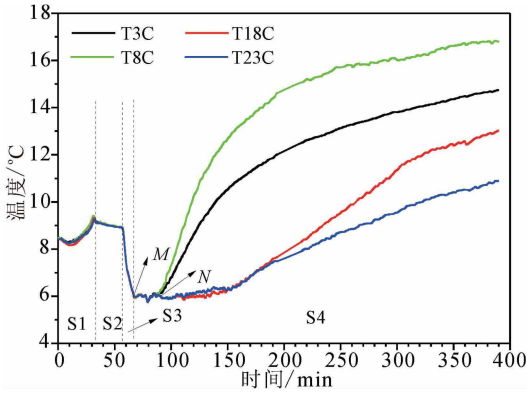


图6 沿注入井方向温度测点的温度变化

Fig. 6 Temperature profile at measuring points located along the injection well

是因为多孔介质渗透率较大,水合物藏内几乎没有压力梯度。在第1阶段温度先下降,这是由于系统压力下降引起的;随后温度出现上升,这是由于吸收了水合物再生成释放的潜热。在静置阶段,尽管水合物再生成继续进行,但是同时系统与外界有热交换,故系统温度出现略微降低。在第3阶段,由于水合物在降压作用下吸收反应釜内的热量进行分解,导致系统温度迅速降低。在注入阶段,随着温水被注入反应釜(M点,67 min),水合物在降压和注热的协同作用下迅速分解。从M点到N点的22 min间,这些测点的温度并没有立刻上升,这是由于注入的热量被水合物吸收用于分解所致。在N点以后,随着位于井口附近的水合物逐渐被完全分解,热量向反应釜内部传递,引起各测点温度逐渐升高。从图6可以

看出,总体来说越靠近井口,温度越高,但是测点T8C的温度高于测点T3C,这是因为T3C的温度受到了边界热交换的影响。

图7给出了实验过程中的三维空间温度分布情况,这些三维空间分布图由Matlab绘制^[23]。图7(a)反映生成结束时的状态,图7(b)代表降压结束的情况,图7(e)代表水合物被完全分解的时刻,图7(c)和图7(d)的时刻点划分是从降压结束到水合物被完全分解这段期间均分的,图7(f)是实验结束时刻的状态。图7(b)的温度最低是因为降压导致水合物迅速分解引起温度降低。由于反应釜内的多孔介质的渗透率比较大,整个反应釜基本没有压力梯度,因此整个反应釜的温度整体下降,水合物在反应釜内同步均匀分解。从图7(c)可以看出,由于温水的注入出现了一个高温区域。对比图7(c)和图7(e)可以看出,高温区域不仅仅沿着水平井呈直线扩展,也同时沿着水平井的径向和向反应釜上部方向扩展。这是由于多孔介质的渗透率比较高造成的,这个热量传递过程是在多孔介质中的热传导和汽水流动引起的热对流的协同作用下进行的。图7(f)反映整个反应釜内的温度都处于较高水平,这是由于水合物基本被完全分解,注热引起釜内温度升高。

2.4 能效比分析

能效比(E_R)可以被用来有效地评价开采水合物的产气效率,在本文中,能效比的计算公式如下^[18]:

$$E_R = \frac{Q \times M_{\text{gas}}}{C_w \times M_w (T_0 - t)} \quad (5)$$

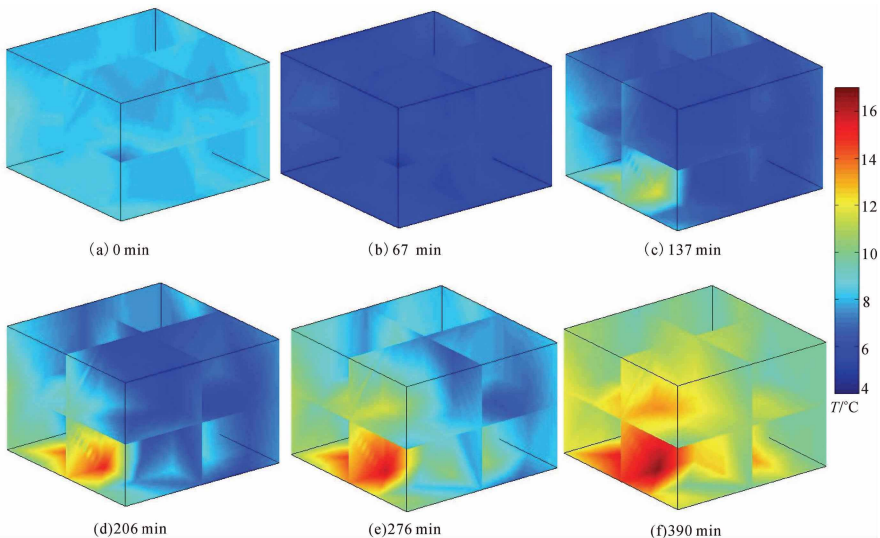


图7 温度空间分布变化图

Fig. 7 Spatial distributions of temperature over time during the experiment

式中: Q 代表累积产气量; M_w 指注入水的质量; T_0 和 t 分别代表井口温度和环境温度; M_{gas} 代表天然气的燃烧热; C_w 是水的比热容。LI 等^[18]研究了在方形三维实验平台中用不同开采方法开采水合物的效率比较, 得出降压联合热吞吐在他们的实验中最优的开采方法。在图 8 中, 笔者将本实验中注热阶段的能效比和 LI 等^[18]用降压联合热吞吐方法开采水合物的能效比进行了对比。从图 8 可以看出, 本文的能效比曲线特点是在注热初期(从 68 min 到 88 min)能效比迅速降低, 随后缓慢降低。能效比逐渐降低是因为产气速率逐渐减小。从图 8 还可以看出本实验的能效比 LI 等^[24]运用降压联合热吞吐开采水合物的效率高。这是因为本文注入的水温度低, 热损失小, 而且注热可以加强水合物藏内的对流换热, 在降压和注热的联合作用下, 水合物分解更快。

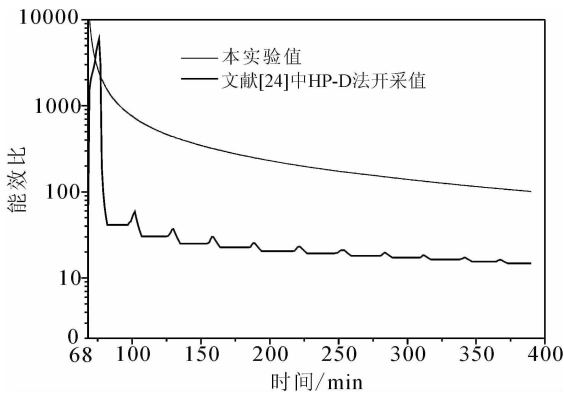


图 8 能效比变化情况

Fig. 8 Profile of energy ratios in this study

3 结论

本文通过研究三维模型中利用双水平井采用降压和注温水联合法开采甲烷水合物, 得出以下认识:

(1) 产气量变化和气、水、水合物三相饱和度变化都表明三维反应釜内的水合物可以被完全分解, 并且本文的能效比高于文献 [24] 中降压联合热吞吐的能效比, 表明利用双水平井进行降压联合注温水是一种有效的分解水合物的方法。

(2) 根据温度和压力的变化, 整个实验过程可以分为自由气释放阶段、静置阶段、降压阶段和注热阶段, 在自由气释放阶段和静置阶段出现二次水合物生成。

(3) 在注热阶段, 注水速率恒定, 压力也基本

保持稳定, 产水量和注水量的差别随着时间逐渐减小, 在后期二者趋势基本一致。

(4) 传热过程是热对流和热传导引起的复杂过程, 热量不仅仅沿着注入井的轴向向反应釜内部传递, 同时也沿着注入井的径向和向反应釜上部传递。

参考文献:

- [1] SLOAN E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates (Review) [J]. *Nature*, 2003, 426: 353–359.
- [2] 龚建明, 张莉, 陈建文, 等. ODP 204 航次天然气水合物的可能有利储层—浊积层 [J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 21–25.
- [3] 卢振权, 祝有海, 张永勤, 等. 青海省祁连山冻土区天然气水合物存在的主要证据 [J]. *现代地质*, 2010, 24(2): 329–335.
- [4] MILKOV A V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? [J]. *Earth-Science Reviews*, 2004, 66(3/4): 183–197.
- [5] YOUSIF M H, ABASS H H, SELIM M S, et al. Experimental and theoretical investigation of methane-gas-hydrate dissociation in porous media [J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1991, 6(4): 69–76.
- [6] LI G, LI B, LI X S, et al. Experimental and numerical studies on gas production from methane hydrate in porous media by depressurization in pilot-scale hydrate simulator [J]. *Energy Fuels*, 2012, 26(10): 6300–6310.
- [7] LI X S, ZHANG Y, LI G, et al. Experimental investigation into the production behavior of methane hydrate in porous sediment by depressurization with a novel three-dimensional cubic hydrate simulator [J]. *Energy Fuels*, 2011, 25(10): 4497–4505.
- [8] 李淑霞, 徐新华, 吴锦谨, 等. 不同注热水温度下水合物开采实验研究 [J]. *现代地质*, 2013, 27(6): 1379–1383.
- [9] LI G, MORIDIS G J, ZHANG K N, et al. The use of Huff and Puff method in a single horizontal well in gas production from marine gas hydrate deposits in the Shenhu Area of South China Sea [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2011, 77(1): 49–68.
- [10] TSIMPANOIANNIS I N, LICHTNER P C. Parametric study of methane hydrate dissociation in oceanic sediments driven by thermal stimulation [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56(1/3): 165–175.
- [11] FITZGERALD G C, CASTALDI M J, ZHOU Y. Large scale reactor details and results for the formation and decomposition of methane hydrates via thermal stimulation dissociation [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 94: 19–27.
- [12] 李淑霞, 陈月明, 杜庆军. 天然气水合物开采数值模拟的参数敏感性分析 [J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 108–112.
- [13] SUN G W, KANG H. Experimental investigation of production behaviors of methane hydrate saturated in porous Rock [J]. *Energy Sources*, 2003, 25(8): 845–856.

- [14] LI G, LI X S, TANG L G, et al. Experimental investigation of production behavior of methane hydrate under ethylene glycol injection in unconsolidated sediment [J]. *Energy Fuels*, 2007, 21(6): 3388–3393.
- [15] YUAN Q, WANG X H, DANDEKAR A, et al. Replacement of methane from hydrates in porous sediments with CO₂-in-water emulsions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 12476–12484.
- [16] 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. Doi: 10.1029/2009JB000812.
- [17] MORIDIS G J, REAGAN M T, BOYLE K L, et al. Evaluation of the gas production potential of some particularly challenging types of oceanic hydrate deposits [J]. *Transport in Porous Media*, 2011, 90(1): 269–299.
- [18] LI X S, WANG Y, LI G, et al. Experimental investigations into gas production behaviors from methane hydrate with different methods in a cubic hydrate simulator [J]. *Energy Fuels*, 2012, 26(2): 1124–1134.
- [19] 李小森, 冯景春, 李刚, 等. 电阻率在天然气水合物三维生成及开采过程中的变化特性模拟实验 [J]. *天然气工业*, 2013, 33(7): 18–23.
- [20] 贾佳林, 张郁, 李刚, 等. 南海海泥中甲烷水合物生成特性的实验研究 [J]. *现代地质*, 2013, 27(6): 1373–1378.
- [21] FENG J C, WANG Y, LI X S, et al. Investigation into Optimization Condition of Thermal Stimulation for Hydrate Dissociation in the Sandy Reservoir [J]. *Applied Energy*, 2015, 145: 995-1003.
- [22] LI X S, ZHANG Y, LI G, et al. Gas Hydrate Equilibrium Dissociation Conditions in Porous Media Using Two Thermodynamic Approaches [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40(9): 1464–1674.
- [23] FENG J C, WANG Y, LI X S, et al. Effect of horizontal and vertical well patterns on methane hydrate dissociation behaviors in pilot-scale hydrate simulator [J]. *Applied Energy*, 2015, 145: 69–79.
- [24] LI X S, WANG Y, DUAN L P, et al. Experimental investigation into methane hydrate production during three-dimensional thermal Huff and Puff [J]. *Applied Energy*, 2012, 94: 48–57.