

Influence of the initial pressure on formation characteristics of CO₂ hydrate in quartz sand below freezing point

Jinping LI^{1,2,3,4*}, Yang LI^{1,2,3,4}, Ze YAO^{1,2,3,4}, Xuemin ZHANG^{1,2,3,4}, Juanjuan HUANG^{1,2,3,4}, Jian KANG^{1,2,3}

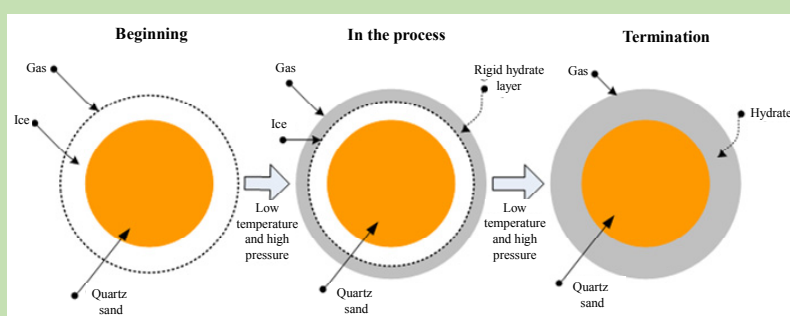
1. Western China Energy and Environment Research Center, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China

2. China Northwestern Collaborative Innovation Center of Low-carbon Urbanization Technologies, Lanzhou, Gansu 730050, China

3. Key Laboratory of Energy Supply System Driven by Biomass Energy and Solar Energy of Gansu Province, Lanzhou, Gansu 730050, China

4. College of Energy and Power Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China

Abstract: The permafrost region contains a large amount of natural gas hydrate resources. Carbon dioxide replaces methane to recover gas hydrates in the frozen soil, can not only obtain a large amount of natural gas resources, but also can save carbon dioxide gas and reduce the greenhouse effect caused by carbon dioxide emissions. It is a very promising gas



hydrate extraction methods. At present, there are few studies on the carbon dioxide replacement of natural gas hydrates by methane production in the permafrost region, and the formation and decomposition characteristics of methane hydrate and carbon dioxide hydrate in the permafrost region have not yet been revealed. In this work, the occurrence condition of frozen quartz sands sleet shape to simulate permafrost gas hydrate, experimental study on effect of stress on carbon dioxide hydrate formation characteristics, several experimental groups were carried out respectively at 271 K, which the generated pressure of carbon dioxide above or below liquefaction pressure in 300 mL high pressure hydration reactor. The results showed that carbon dioxide below freezing temperatures in quartz sand pressure without liquefaction, the higher the initial pressure, the faster the hydration reaction rate and the earlier the pressure will reach the stable state. But above liquefaction pressure, the more the amount of carbon dioxide was filled, the faster the hydration reaction rate was. From the overall trend, the pressure acted as a driving force of the hydration reaction. The higher the pressure, the more formation of carbon dioxide hydrate was, and the higher the final conversion rate was. Therefore, when carbon dioxide was used to replace methane hydrate in the permafrost region, it was necessary to control the pressure below the liquefaction pressure or to inject excess carbon dioxide, and the final conversion rate will increase dramatically.

Key words: liquefaction; carbon dioxide hydrate; frozen quartz sand; formation characteristic; conversion rate

收稿: 2018-01-22, 修回: 2018-04-17, 网络发表: 2018-06-27, Received: 2018-01-22, Revised: 2018-04-17, Published online: 2018-06-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51266005); 甘肃省自然科学基金资助项目(编号: 1606RJA082); 中国科学院天然气水合物重点实验室开放基金资助项目(编号: Y607kh1001)

作者简介: 李金平(1977-), 男, 宁夏中卫市人, 博士, 教授, 从事气体水合物生成动力学研究工作, E-mail: lijiping77@163.com.

引用格式: 李金平, 李洋, 姚泽, 等. 初始压力对冰冻石英砂中 CO₂ 水合物生成特性的影响. 过程工程学报, 2019, 19(1): 216-222.

Li J P, Li Y, Yao Z, et al. Influence of the initial pressure on formation characteristics of CO₂ hydrate in quartz sand below freezing point (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(1): 216-222, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218118.

初始压力对冰冻石英砂中 CO₂ 水合物生成特性的影响

李金平^{1,2,3,4*}, 李 洋^{1,2,3,4}, 姚 泽^{1,2,3,4}, 张学民^{1,2,3,4}, 黄娟娟^{1,2,3}, 康健^{1,2,3}

1. 兰州理工大学西部能源与环境研究中心, 甘肃兰州 730050

2. 西北低碳城镇支撑技术协同创新中心, 甘肃 兰州 730050

3. 甘肃省生物质能与太阳能互补供能系统重点实验室, 甘肃 兰州 730050

4. 兰州理工大学能源与动力工程学院, 甘肃 兰州 730050

摘 要: 利用冰冻石英砂模拟冻土水合物的赋存条件, 研究了压力对二氧化碳水合物生成特性的影响, 在 300 mL 高压水合物反应釜中于 271 K 下进行了多组 CO₂ 液化压力以上及以下的霰状冰粉包裹的石英砂中水合物生成实验。结果表明, 充入的 CO₂ 未液化时, 初始压力越大, 水合反应速率越快, 压力越早达稳定状态; 充入压力达液化压力后, 注入的 CO₂ 越多, 水合反应速率越快。作为水合反应的驱动力, 压力越高水合物生成越多, 冰的最终转化率越高。用 CO₂ 置换冻土区中甲烷水合物时, 控制压力低于液化压力或注入过量的 CO₂, 置换效果更好。

关键词: 液化; 二氧化碳水合物; 冰冻石英砂; 生成特性; 转化率

中图分类号: TK121 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2019)01-0216-07

1 前 言

天然气水合物主要是由 CH₄ 等小分子气体和水在低温高压下形成的固态物质, 作为储量巨大的未来新兴能源^[1], 主要赋存于海洋大陆斜坡、海隆和陆地永久冻土区等温压适宜的地区^[2-5]。为避免固态天然气水合物开采时分解成天然气气体和液态水引起地层坍塌、滑坡、海啸等地质灾害^[6,7], 利用相同温度下 CH₄ 水合物的分解压力高于 CO₂ 水合物生成压力的特点^[8], 可用 CO₂ 置换天然气水合物中的 CH₄ 气体, 不改变气体水合物固体形态, 降低地质灾害风险^[9,10]。

但目前有关 CO₂ 置换开采天然气水合物中 CH₄ 的研究大多集中在海底天然气水合物的开采及冰点以上 CO₂ 置换多孔介质中 CH₄ 水合物^[11-14]。而冻土区天然气水合物主要存在于冰点以下的多孔介质中, 研究这种条件下的 CO₂ 水合物生成动力学对确定冻土地区天然气水合物置换开采条件及 CO₂ 封存能力有重要意义。近年来, 国内外也开展了 CO₂ 置换开采冻土区天然气水合物的研究。Deusner 等^[15]以冰粉和石英砂混合模拟冻土环境, 在高压反应釜中生成甲烷水合物, 注入不同温度和压力的超临界 CO₂ 置换甲烷水合物, 结果表明, 温度和压力对 CO₂ 置换多孔介质中甲烷水合物的反应速率有明显影响, 超临界状态的 CO₂ 可克服置换过程的传质阻力。陈云飞^[16]和陈晓庆^[17]设计了一套高压低温实验平台, 模拟了冻土区地质层并原位生成甲烷水合物, 利用该平台研究了 CO₂ 置换结合降压法开采水合物, 发现结合法能有效提升置换效率, 降压过程能使部分甲烷水合物分解, 为 CO₂ 向水合物内部扩散提供了通道。张郁等^[18]和 Zhang 等^[19]在定容条件下分别研究了不同孔径和粒径的

多孔介质中甲烷和 CO₂ 水合物在冰点下的生成条件, 发现冰点下多孔介质的粒径越小, 气体水合物生成速率越大。冻土区地层松散破碎, 目前的研究大多采用冰粉与多孔介质混合或多孔介质中加水静置后再降至冰点下模拟冻土区地质层, 没有研究分散状的薄冰包裹多孔介质的情况。

为更全面地研究 CO₂ 置换冻土区天然气水合物, 本实验用霰状薄冰包裹石英砂颗粒模拟冻土区多孔介质水合物的生成条件, 研究了不同压力下和达液化压力时不同 CO₂ 液化量的 CO₂ 水合物在冰点以下多孔介质中生成的特性和过程, 进一步为 CO₂ 置换冻土区天然气水合物提供一定的理论依据和参考, 有助于更全面深入地认识压力对 CO₂ 置换冻土区中甲烷水合物的影响。

2 实 验

2.1 实验装置

实验系统主要由恒温酒精浴、数据测量和采集系统、反应釜、真空泵、N₂ 和 CO₂ 气瓶组成, 如图 1 所示。2XZ-0.5 型旋片真空泵(浙江黄岩黎明实业有限公司)可将体系抽真空至 0.06 Pa。恒温系统由 THX-2010H 型低温循环器(宁波天恒仪器厂)实现, 控制温度-20~100℃, 精度±0.05℃。316 L 高压不锈钢反应釜(内径 8 cm, 高 6 cm, 设计压力 20 MPa, 有效容积 300 mL, 海安石油科研仪器有限公司)。反应釜与真空泵及气瓶间以不锈钢管连接。Pt100 温度传感器(精度±0.1K, 四线制铂电阻温度传感器, 北京赛亿凌科技有限公司)用于测量反应釜内气相温度、多孔介质层温度及反应釜的环境温度。压力传感器(量程 0~25 MPa, 综合精度 0.05%, 上海天沐自动化仪表有限公司)。数据测量和采集采用

Agilent34970A 数据采集仪(是德科技有限公司)。ALC-2100.2 型电子天平(量程 2100 g, 测量精度 0.01 g, 德国

艾科勒公司)用于精确测量填入反应釜的冰冻石英砂的质量。

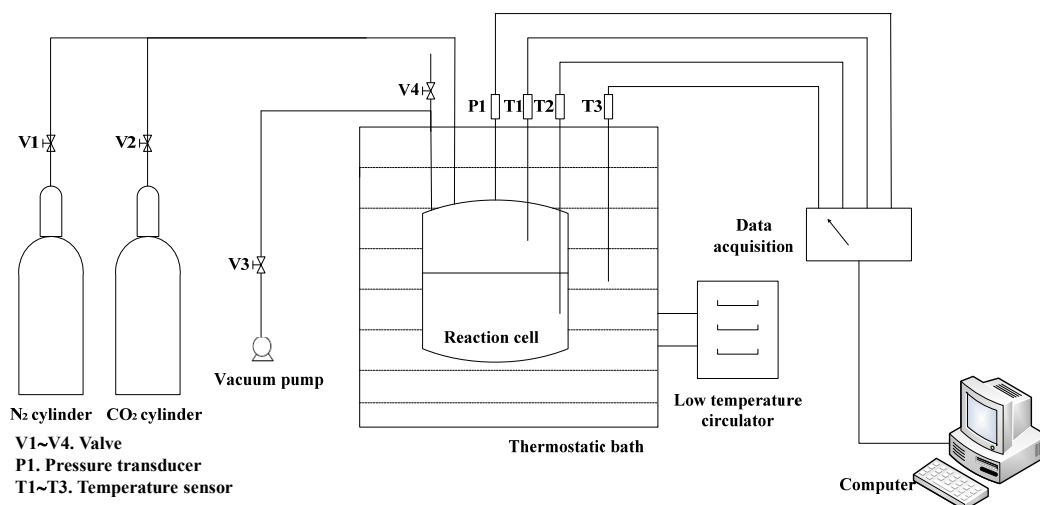


图 1 实验系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental system

2.2 材料与试剂

二氧化碳(CO₂, 纯度≥99.99%, 兰州兰恒特种气体有限公司), 氮气(N₂, 纯度≥99.9%, 浙江三环化学试剂有限公司), 石英砂(SiO₂, 纯度≥99.0%, 天津市立元化工有限公司), 蒸馏水自制。

2.3 实验方法

用包裹薄冰的石英砂与不同压力下的 CO₂ 反应, 生成 CO₂ 水合物。实验步骤: (1) 用筛网滤筛 500 g 石英砂(粒径 250~180 μm), 置于去离子水中静置 12 h, 待石英砂孔隙被水填满后取出, 过滤多余的水, 置于冷藏室冷冻 12 h。(2) 用去离子水将反应釜反复冲洗 3 遍, 晾干置于冷藏室中保持低温状态。(3) 在冷藏室内将冰冻的石英砂研磨, 用筛网滤筛, 得 150 g 霰状薄冰包裹石英砂颗粒(粒径 380~500 μm)。(4) 将 150 g 颗粒装入冷冻状态的反应釜中, 将反应釜置于 271 K 恒温的酒精浴中。(5) 向反应釜内充入温度低于 271 K 的预冷氮气至 5 MPa, 保压 24 h。(6) 排出釜内氮气, 打开真空泵, 将系统内多余空气和氮气抽出。(7) 系统温度稳定后, 充入 CO₂ 达到实验预定压力。(8) 通过数据采集系统测量反应釜内的温度和压力随时间的变化并记录。反应釜中压力和温度稳定时, 认为水合物的生成过程结束。(9) 取出反应釜内的石英砂和冰的混合物, 用电子天平称重, 常温常压下放置一段时间后放入烘箱中烘干, 称重, 可得反应过程中水的质量。

实验中采用定容法研究不同压力下冰冻石英砂中 CO₂ 水合物的生成过程。6 组实验的初始温度均为冰点

下(-2℃), 3 组低于液化压力, 3 组为达到液化压力。当反应釜内压力稳定时, 3 组未达到液化压力的实验终止, 3 组达到液化压力的实验升温至 30℃, 待水合物全分解后终止实验。

2.4 计算方法

2.4.1 CO₂ 气体的物质的量

使用定容高压水合反应釜, 通过数据采集仪得釜内温度 T (℃) 和压力 p (MPa), 用压缩因子 Z 表示的 PR 状态方程^[18][式(1)]计算系统的摩尔体积 V_m (mL/mol)较方便。

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (1)$$

$$\text{其中,} \quad A = a(T)p/R^2T^2, \quad B = b(T)p/RT \quad (2)$$

$$\begin{cases} a(T) = a(T_c)\alpha(T_r, \omega) \\ b(T) = b(T_c) \\ a(T_c) = 0.45724R^2T_c^2/p_c \\ b(T_c) = 0.07780RT_c/p_c \\ \alpha^{0.5} = 1 + k(1 - T_r^{0.5}) \\ k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \\ T_r = T/T_c \end{cases} \quad (3)$$

式中, T_c 为临界温度(℃), p_c 为临界压力(MPa), T_r 为对比温度, ω 为偏心因子, $R=8.314$ J/(mol·K) 为气体摩尔常数, k , α , a 和 b 均为可计算的无量纲参数。

气体摩尔体积 V_m (mL/mol) 为

$$V_m = \frac{ZRT}{p} \quad (4)$$

CO₂ 水合物生成后,系统中游离态 CO₂ 气体的摩尔量 $n_g(\text{mol})$ 为

$$n_g = \frac{V}{V_m} \quad (5)$$

式中, V 为反应釜内的空隙体积(除石英砂和冰粉外的气体所占体积, mL), 可由下式计算:

$$V = V_0 - V_s - V_i \quad (6)$$

式中, $V_0=300$ mL 为反应釜容积, V_s 为混合物中石英砂的体积(mL), V_i 为混合物中冰的体积(mL), 实验测得粒径 380 μm 石英砂的密度为 2.660 g/mL, 冰密度为 0.917 g/mL。

2.4.2 溶于水的 CO₂ 的物质的量

温度升至 30 °C 时, CO₂ 气体会溶解于液体中, 系统中 CO₂ 的总物质的量 $n(\text{mol})$ 为游离态 CO₂ 气体的摩尔量 n_g 和溶解于水中的溶质的摩尔量 n_d 的和。根据 Kritchevsky-Kasarnovsky 方程得

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \ln k_i + \frac{p\bar{V}_i}{RT} \quad (7)$$

式中, x_i 为 CO₂ 气体的溶解度(%), \bar{V}_i 为 CO₂ 气体在水中的偏摩尔体积(mL/mol), k_i 为 CO₂ 气体的亨利系数(Pa), \hat{f}_i 为 CO₂ 气体的逸度(Pa), \bar{V}_i , k_i 和 \hat{f}_i 均可从文献^[21]查到。溶解于水中的 CO₂ 的物质的量 n_d 可由下式计算:

$$n_d = x_i m_w / M_C \quad (8)$$

式中, M_C 为 CO₂ 的摩尔质量(g/mol), m_w 为多孔介质中水的质量(g)。

2.4.3 冰的转化率

水合物生成过程中冰相中水分子的转化率 C 可由下式^[18]计算:

$$C = 6.15 \Delta n M_H / m_w \quad (9)$$

式中, Δn 为 CO₂ 气体消耗量(mol), M_H 为水的摩尔质量(g/mol), 6.15 为水合数(水合物中 CO₂ 分子与水分子的物质的量比)。I 型结构的水合物所有的孔穴均被 CO₂ 分子占据时的理想水合数为 5.75, 只有在非常高的极限压力下才能达到, 压力偏低时 6.15 较适用^[22]。CO₂ 由于存在临界压力, 注入压力偏低, 所以水合数选 6.15。

3 结果与讨论

3.1 液化压力下二氧化碳水合物的生成特性

大量初期实验表明, -2 °C 下冰冻石英砂中 CO₂ 水合物生成过程无明显的诱导期, 气体充入釜内时就开始反应。

图 2 为液化压力下, 3 种不同 CO₂ 注入量时的 CO₂

水合物生成过程温度和压力曲线。3 组实验中充入 CO₂ 的量不同, 分别为 0.501, 0.530 和 0.596 mol, CO₂ 的初始压力相同, 均约为 3.40 MPa。反应结束后, 升温至 30 °C, 此时 CO₂ 水合物完全分解, 釜内只有少量 CO₂ 气体溶解于吸附在石英砂空隙内的水中, 釜内压力分别为 4.05, 4.25 与 4.65 MPa。这是由于充气时已达到 CO₂ 的液化压力, 部分 CO₂ 气体已液化, CO₂ 的临界温度为 31 °C, -2 °C 时 CO₂ 的液化压力约为 3.35 MPa, 所以充气达 3.40 MPa 时, 釜内的 CO₂ 气体不断液化, 压力无法继续上升。充入的 CO₂ 量越多, 分解后的压力越大。

图 2(a)~2(c) 中水合物从生成到结束的压降分别为 0.35, 0.23 和 0.16 MPa, 即达到液化点后, 充入 CO₂ 量越多, 釜内水合反应气体 CO₂ 消耗量越少。在实际反应过程中存在 3 个阶段: (1) 液化 CO₂ 和 CO₂ 气体同时与冰冻石英砂颗粒反应生成水合物; (2) 随反应进行, CO₂ 气体消耗使压力接近液化压力, 液化 CO₂ 开始分解以维持液化压力; (3) 液化 CO₂ 消耗完毕, 只有 CO₂ 气体在反应。充入 CO₂ 量较少时[图 2(a), 2(b)], 反应时间较长, 分别在 125 和 115 h 后压力下降趋势才趋于平缓, 达到稳定。充入 CO₂ 量较多时[图 2(c)], 反应进行 65 h 后水合物生成基本结束, 压力再无明显下降。这是由于一方面随水合物生成, CO₂ 气体不断消耗使釜内压力低于液化压力, 液化的 CO₂ 重新转化为气体, 导致釜内压降较小, 压力较高, 水合物的生成驱动力较高; 另一方面液化的 CO₂ 比 CO₂ 气体的水合反应速率快, 充入 CO₂ 量较多者反应先结束。因此, 充入 CO₂ 量越多, 水合反应速率越快。

3.2 压力对二氧化碳水合物生成过程的影响

图 3 为 6 组实验(实验条件和结果见表 1)中 CO₂ 水合物生成过程压力的变化。可以看出, 在前 8.5 h 内, 实验 1~3 压力变化趋势基本一致, 之后实验 1 和 2 下降加快, 实验 3 依然保持平缓的下降趋势。

此外, 液化组(实验 1~3)与未液化组(实验 4~6)的压力变化趋势截然相反。液化组下降趋势较缓慢, 未液化组是在气体充入釜内就开始快速下降。原因可能是反应开始时, 气体过量充入釜内时达到液化压力, 以液化的 CO₂ 与冰冻石英砂反应为主, 导致 CO₂ 气体消耗量较少, 釜内压力下降平缓。当反应进行到 10 h 时, 达到液化压力且实验 1 和 2 的液化 CO₂ 所剩不多, 此时以 CO₂ 气体与冰冻石英砂反应为主, 导致釜内压力开始急剧下降。实验 4~6 的压降相差不大, 即在冰点下水合反应的初始压力对最终压降变化影响不明显。但实验 1~4 达平衡的时间分别是 65, 115, 125 和 135 h, 而实验 5 和 6 最后压力也未完全停止下降。可见初始压力较大时, 压力较早

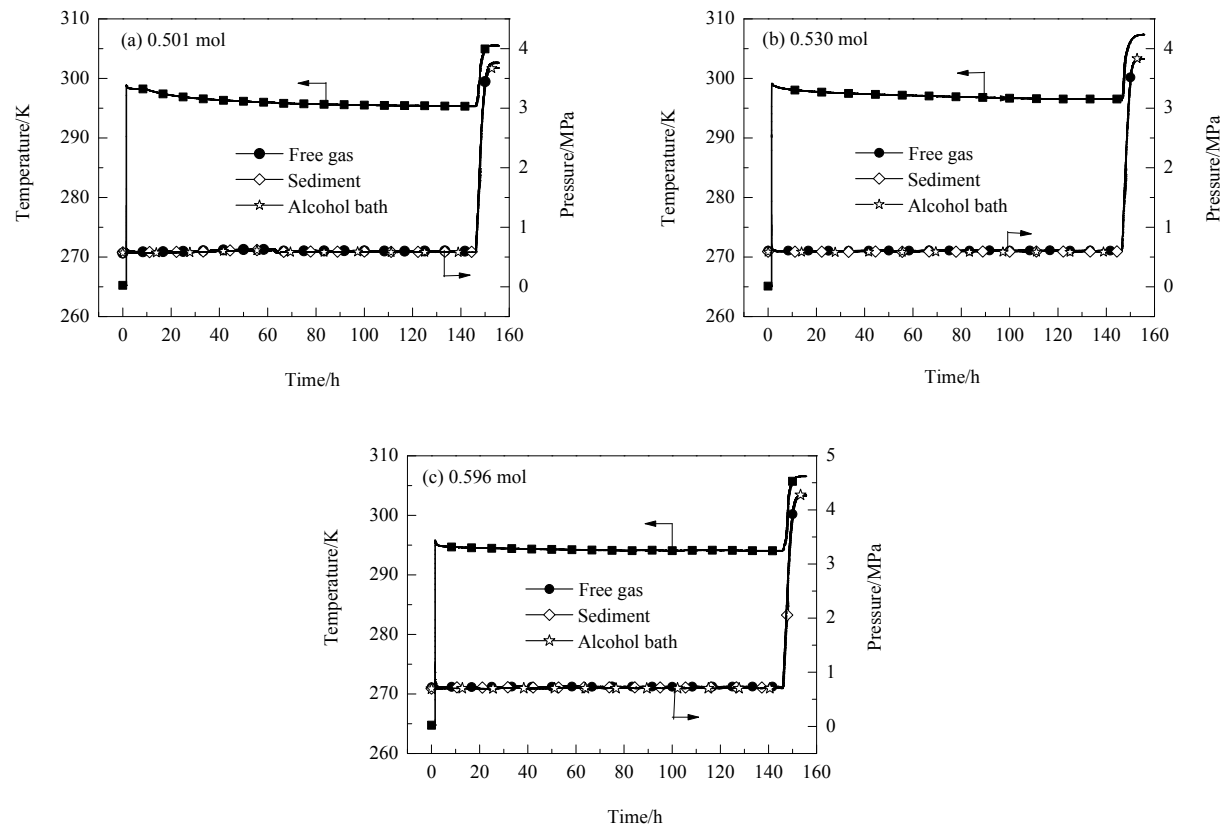


图 2 液化压力下不同 CO₂ 注入量时 CO₂ 水合物生成过程的温度和压力曲线
Fig.2 The curves of temperature and pressure in the process of hydrate formation with different CO₂ injection amounts under liquefaction pressure

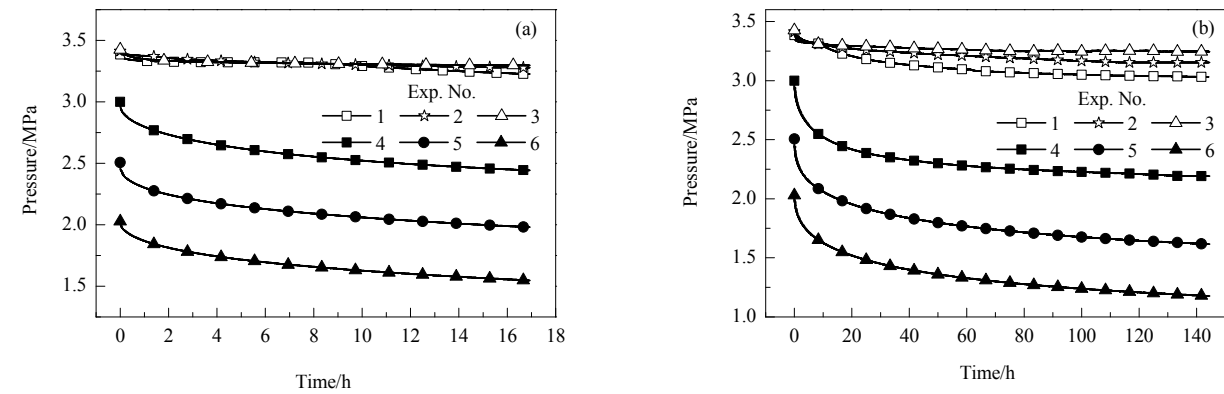


图 3 不同实验中反应釜内压力的变化
Fig.3 Pressure change of different experiments

表 1 实验条件与结果
Table 1 Experimental conditions and results

Experiment No.	Temperature, T/K	Initial pressure, p_i/MPa	Final pressure, p_e/MPa	Final pressure drop, $\Delta p/MPa$	CO ₂ injection amount, n/mol	CO ₂ consumption, $\Delta n/mol$
1	271.15	3.40	3.05	0.35	0.501	0.0862
2	271.15	3.40	3.17	0.23	0.530	0.0898
3	271.15	3.40	3.25	0.16	0.596	0.1317
4	271.15	3.00	2.19	0.81	0.413	0.1063
5	271.15	2.50	1.61	0.89	0.322	0.1149
6	271.15	2.00	1.18	0.82	0.246	0.1198

达到稳定状态;初始压力较小时,水合物生成过程较缓慢,实验结束时压力也难稳定。综上所述,初始压力越大,水合反应速率越快;达到液化压力时,充入 CO₂ 的量越多,水合反应速率越快。

3.3 压力对二氧化碳水合物转化率的影响

不同压力下冰的转化率随时间的变化如图 4 所示。可以看出,未液化组(实验 4~6)冰的最终转化率分别为 66.3%、63.6%和 58.8%,而液化组(实验 1~3)分别为 47.7%、49.7%和 72.8%,差别明显。注入 CO₂ 量最小的液化实验 1 比注入 CO₂ 量最小的未液化实验 6 的冰最终转化率低 11.1%,未液化组较注入量较低的液化组的冰最终转化率更高,原因可能是:(1)冰点下水合物生成过程中,冰表面融化使冰冻石英砂颗粒表面附着一层融水,称为“准液层”^[23],其存在使水合反应前期的反应速率较快,随反应进行颗粒表层形成越来越厚的水合物壳,对气体向冰层内部扩散的阻碍作用越来越大,反应速率缓慢下降。本实验中,反应物的固体部分是饱和石英砂冰冻后研磨过滤所得薄冰裹着的石英砂颗粒,在形成水合物壳后颗粒外壁的冰层便几乎耗尽,只剩下内部包裹的石英砂,使液化组和未液化组的冰转化率均比纯冰粉实验高;(2)液化组中 CO₂ 液化后直接与反应釜内上部颗粒反应,随反应进行,颗粒表面冰层形成越来越厚的水合物壳,阻碍气体向反应釜内下部冰冻石英砂颗粒间的空隙扩散。而未液化组 CO₂ 气体可通过颗粒间的空隙到达反应釜底部进行反应,直到反应釜内上部形成整体的水合物壳,釜内下部不能继续无阻碍地反应,从而导致液化组与未液化组最终冰转化率出现差异。

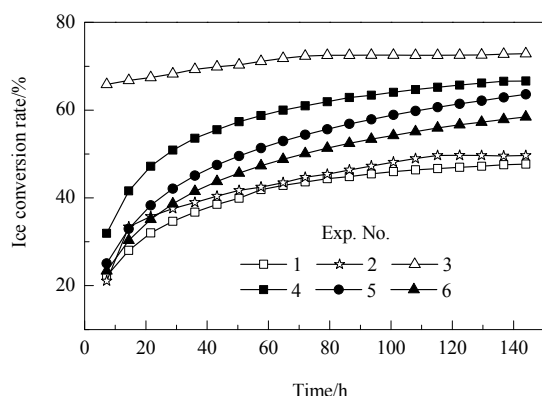


图 4 不同初始压力下冰的转化率随时间的变化

Fig.4 Ice conversion rate under different initial pressures with time

此外,注入 CO₂ 量最大的液化组实验 3 的冰最终转化率比 1 和 2 高很多,比未液化组实验 4 还高 6.5%。经计算,温度为-2℃时,注入 CO₂ 使釜内压力恰好达到 3.40 MPa 的 CO₂ 气体的量为 0.500 mol, 即有 0.096 mol

CO₂ 气体被液化,比实验 1 和 2 高得多,更多 CO₂ 液体被挤压到更深的冰冻石英砂颗粒中,因此釜内上部结成一个整体的水合物壳后,下部依然有 CO₂ 液体反应,使实验 3 的冰最终转化率比 1 和 2 高很多。

4 结 论

在定容条件下,研究了冰冻石英砂中不同初始压力对 CO₂ 水合物生成过程的影响,得到以下结论:

(1) 初始压力小于 CO₂ 液化压力时,充入 CO₂ 的压力对最终压降影响不大,但初始压力越大,水合反应速率越快,压力越早达到稳定状态。充入压力达到液化压力后,注入 CO₂ 的量越多,水合反应速率越快。

(2) 从整体趋势上看,压力作为水合反应的驱动力,压力越高或 CO₂ 的注入量越多,水合物生成越多,冰的最终转化率越高。充入压力达到液化压力而注入 CO₂ 量较少时,冰的最终转化率较初始压力小于 CO₂ 液化压力时低得多,但当注入 CO₂ 量达一定程度时,冰的最终转化率大幅提高。

(3) CO₂ 置换冻土区中甲烷水合物,注入压力未达到液化压力时,压力越高置换效果越好。而达到液化压力后,应加大 CO₂ 注入量以提高置换效果。

参考文献

- [1] Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Natural gas-hydrates—a potential energy source for the 21st century [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56(1/3): 14–31.
- [2] 张光学, 梁金强, 陆敬安, 等. 南海东北部陆坡天然气水合物藏特征 [J]. 天然气工业, 2014, 34(11): 1–10.
Zhang G X, Liang J Q, Lu J A, et al. Characteristics of natural gas hydrate reservoirs on the northeastern slope of the South China Sea [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(11): 1–10.
- [3] 徐学祖, 程国栋, 俞祁浩. 青藏高原多年冻土区天然气水合物的研究前景和建议 [J]. 地球科学进展, 1999, 14(2): 201–204.
Xu X Z, Cheng G D, Yu Q H. Research prospect and suggestions of gas hydrates in permafrost regions on the Qinghai-Tibet plateau [J]. Advances in Earth Science, 1999, 14(2): 201–204.
- [4] 王平康, 祝有海, 卢振权, 等. 祁连山冻土区天然气水合物岩性和分布特征 [J]. 地质通报, 2011, 30(12): 1839–1850.
Wang P K, Zhu Y H, Lu Z Q, et al. Gas hydrate in the Qilian Mountain permafrost and its distribution characteristics [J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(12): 1839–1850.
- [5] 王进寿, 郑有业, 黄朝晖, 等. 陆域天然气水合物形成条件理论研究及其对青南多年冻土区水合物勘查的启示 [J]. 地质科技情报, 2016, 4(5): 139–147.
Wang J S, Zheng Y Y, Huang C H, et al. Theoretical research on formation conditions of the land gas hydrate and its implications for hydrate exploration in permafrost regions in southern Qinghai Province [J]. Geological Science and Technology Information, 2016, 4(5): 139–147.
- [6] Kurihara M, Sato A, Ouchi H, et al. Prediction of gas productivity from eastern nankaitrough methane hydrate reservoirs [J]. SPE Reservoir Evaluation Engineering, 2009, 12(3): 477–499.

- [7] 张旭辉, 鲁晓兵, 刘乐乐. 天然气水合物开采方法研究进展 [J]. 地球物理学进展, 2014, 29(2): 858–869.
Zhang X H, Lu X B, Liu L L. Advances in natural gas hydrate recovery methods [J]. Progress in Geophysics, 2014, 29(2): 858–869.
- [8] Sloan E D, Koh C A. Estimation techniques for phase equilibria of natural gas hydrates [C]//Anonymous. Proceedings of 3rd International Conference on Natural Gas Hydrates. New York: Francis Group, 2008: 320–523.
- [9] Zhao J F, Xu K, Song Y C, 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.
- [10] 徐纯刚, 李小森, 蔡晶, 等. 二氧化碳置换法模拟开采天然气水合物的研究进展 [J]. 化工学报, 2013, 64(7): 2309–2315.
Xu C G, Li X S, Cai J, et al. Advance on simulation exploitation of natural gas hydrate by replacement with CO_2 [J]. CIESC Journal, 2013, 64(7): 2309–2315.
- [11] Ota M, Abe Y, Watanabe M, et al. Methane recovery from methane hydrate using pressurized CO_2 [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 228/229(3): 553–559.
- [12] 李遵照, 郭绪强, 陈光进, 等. CO_2 置换 CH_4 水合物中 CH_4 的实验和动力学 [J]. 化工学报, 2007, 58(5): 1197–1203.
Li Z Z, Guo X Q, Chen G J, et al. Experimental and kinetic studies on methane replacement from methane hydrate formed in SDS system by using pressurized CO_2 [J]. CIESC Journal, 2007, 58(5): 1197–1203.
- [13] 张学民, 李金平, 吴青柏, 等. CO_2 置换天然气水合物中 CH_4 的研究进展 [J]. 过程工程学报, 2014, 14(4): 715–720.
Zhang X M, Li J P, Wu Q B, et al. Research progress in replacement of CH_4 from methane hydrate with CO_2 [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2014, 14(4): 715–720.
- [14] 宋光春, 李玉星, 王武昌. 温度和压力对 CO_2 置换甲烷水合物的影响 [J]. 油气储运, 2016, 35(3): 295–301.
Song G C, Li Y X, Wang W C. Impacts of temperature and pressure on displacement of CH_4 in hydrate by CO_2 [J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2016, 35(3): 295–301.
- [15] Deusner C, Bigalke N, Kossel E, et al. Methane production from gas hydrate deposits through injection of supercritical CO_2 [J]. Energies, 2012, 5(7): 2112–2140.
- [16] 陈云飞. 冻土区天然气水合物沉积物强度特性研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014: 47–48.
Chen Y F. Research on the strength characteristics of gas hydrate-bearing sediments in the permafrost [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014: 47–48.
- [17] 陈晓庆. 置换结合降压法开采天然气水合物的实验研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015: 50.
Chen X Q. Experimental research on combined replacement and depressurization method for natural gas hydrates exploitation [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015: 50.
- [18] 张郁, 李小森, 陈朝阳, 等. 冰点下多孔介质中甲烷水合物的生成特性 [J]. 现代地质, 2016, 30(4): 922–928.
Zhang Y, Li X S, Cheng C Y, et al. Formation behaviors of methane hydrate in porous media below freezing point [J]. Geoscience, 2016, 30(4): 922–928.
- [19] Zhang X M, Li J P, Wu Q B, et al. Experimental study on the formation characteristic of CO_2 hydrate in porous media below the freezing point [J]. Journal of China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2015, 17(3): 32–38.
- [20] Robinson D B. A new two-constant equation of state [J]. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1976, 15(1): 92–94.
- [21] 陈钟秀, 顾飞燕, 胡望月. 化工热力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 129, 305–319.
Chen Z X, Gu F Y, Hu W Y. Chemical engineering thermodynamics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 129, 305–319.
- [22] Hwang M J, Wright D A, Kapur A, et al. An experimental study of crystallization and crystal growth of methane hydrates from melting ice [J]. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1990, 8(2): 103–116.
- [23] Sloan E D, Fleyfel F. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice [J]. AIChE Journal, 1991, 37(9): 1281–1292.