

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.412



# 与海洋天然气水合物微纳米尺度赋存和开采储存技术有关的研究进展

樊栓狮<sup>1,2\*</sup>, 于 驰<sup>1,2,3</sup>, 郎雪梅<sup>1,2</sup>, 王燕鸿<sup>1,2</sup>, 陈建标<sup>1,2</sup>

1. 华南理工大学化学与化工学院, 广东广州 510641

2. 华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东广州 510641

3. 中国科学院广州能源研究所天然气水合物重点实验室, 广东广州 510640

**摘要:** 天然气水合物是一类潜在的储量巨大的清洁能源。近年来, 水合物的研究已经逐渐拓展至纳米、介观层面。纳米科学贯穿了水合物研究的全过程, 包括上游天然气水合物成藏、开采和下游的储运、分离等水合物应用技术, 其核心在于研究水合物在纳米材料表面、内部、间隙中生长和分解的传质传热过程。将以第九届国际水合物大会(ICGH9)为切入点, 从水合物成藏、开采和下游技术应用几个方面综述近年来水合物研究中的纳米研究进展。目前对水合物的研究尺度并未做到全覆盖, 水合物在纳米材料间隙中的传质传热过程研究较少, 纳米材料的累积放大效应研究也存在空白。这正是水合物成藏、开采研究中的瓶颈问题。未来的研究应该着眼于水合物在纳米材料中生成和分解的传质传热作用, 以此为主线将水合物技术和水合物成藏、开采研究中的核心问题进行统一协同研究。

**关键词:** 天然气水合物; 纳米; 传质传热; 赋存; 开采; 储存; 二氧化碳封存; 油气地质。

**中图分类号:** P618

**文章编号:** 1000-2383(2018)05-1542-07

**收稿日期:** 2017-10-01

## Micro-Nano-Scale Studies on Occurrence and Gas Production and Storage Technology of Marine Gas Hydrates

Fan Shuanshi<sup>1,2\*</sup>, Yu Chi<sup>1,2,3</sup>, Lang Xuemei<sup>1,2</sup>, Wang Yanhong<sup>1,2</sup>, Chen Jianbiao<sup>1,2</sup>

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

2. Key Lab of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

3. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

**Abstract:** Natural gas hydrate is a kind of clean energy with potential huge reserves. Hydrate researches gradually extend to nano- and micro-scale recently. Nano science has been a part of hydrate researches, including occurrence, gas production and hydrate based technologies of downstream such as gas storage and separation. The common key is heat and mass transfer of hydrate formation and dissociation on the surface, inside and between nanomaterials. From 9th international conference on gas hydrates (ICGH9) as point of penetration in this paper, it reviews nano-scale studies on occurrence and gas production of marine gas hydrates, as well as downstream utilizations of gas hydrate technology. The results show that study of heat and mass transfer inside nanomaterial during hydrate formation and dissociation is needed to be developed. There is a blank area that accumulative effect of micro-nanomaterial during hydrate formation and dissociation. These questions have become bottleneck of gas hydrate occurrence and production. In the future, researches should focus on heat and mass transfer inside nanomaterial during hydrate formation and dissociation and use this as a link to systematively study occurrence and production of natural gas hydrates.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(Nos.21736005, 51576069); 中国科学院天然气水合物重点实验室开放基金项目(No. Y607kg1001)。

**作者简介:** 樊栓狮(1965-), 教授, 主要从事天然气水合物与能源新技术的研究。ORCID: 0000-0002-2227-7620. E-mail: sfsfan@scut.edu.cn

\* **通讯作者:** 樊栓狮, ORCID: 0000-0002-2227-7620. E-mail: sfsfan@scut.edu.cn

**引用格式:** 樊栓狮, 于驰, 郎雪梅, 等, 2018. 与海洋天然气水合物微纳米尺度赋存和开采储存技术有关的研究进展. 地球科学, 43(5): 1542-1548.

**Key words:** natural gas hydrate; nano; mass and heat transfer; occurrence; gas production; gas storage; carbon dioxide storage; petroleum geology.

## 0 引言

气体水合物是客体分子(guest molecule)和水(主体分子,host molecule)通过氢键等作用形成的笼型化合物(Sloan and Koh, 2008),简称水合物。1810年英国科学家Humphry Davy首次发现氯气水合物。水合物是一种独特的非化学计量式的晶体,其中客体可为原子、离子或气体分子,在适宜温压条件下(常为低温高压)封装于由水分子为主体通过氢键作用形成的笼型结构中。气体水合物在自然界中有广泛的分布。目前已经勘探到在高原永久冻土层和深海沉积物中存在大量的天然气水合物(俗称“可燃冰”)。我国在祁连山和南海神狐海域等地也勘探到天然气水合物储层,并且于2017年5月在南海神狐海域进行了天然气水合物试采,累计产气 $30.9 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。

理论上 $1 \text{ m}^3$ 天然气水合物可以分解产生 $160 \sim 180 \text{ m}^3$ 的天然气,能量密度高而且资源潜力巨大,有望成为替代煤、石油、常规天然气的新一代清洁能源。气体水合物除了可以作为高效、清洁的能源,水合物技术也为气体储运、气体分离、碳捕获等行业提供了新的解决方案。水合物法储运的原理在于甲烷、乙烷、二氧化碳等小分子可与水生成气体水合物并被储存于笼型水合物中。相对于已经在工业上应用的压缩天然气储存(如CNG)和深冷液化天然气储存(如LNG)两种方法而言,水合物法储运可燃气体有绿色环保、能量密度高、节能、安全的特点,是一种很有前景的气体储运技术。水合物法气体分离和碳捕获的原理是不同气体分子在生成水合物时热力学和动力学条件不同,利用生成气体水合物的难易、快慢不同的特点来对混合气进行分离。水合物法气体分离和碳捕获与深冷法、变压吸附等方法相比具有高效率、低能耗、绿色环保的优点。由此可以看出水合物不仅仅是一种能源,其衍生出的水合物技术也极具应用潜力。

随着研究技术的发展,水合物的研究已经逐渐拓展至纳米层面。在研究水合物的成藏、开采以及下游技术应用方面,纳米科学成为推动水合物研究发展的高效“催化剂”。这些研究中既有关于水合物基础性质的科学研究,也有关于水合物钻探、开采等工业研究。2017年6月在美国丹佛召开的第九届国际气体水合物大会(9th International Conference on

Gas Hydrate, ICGH9)上,纳米技术在水合物基础研究和工业化上的应用得到了各国研究人员的关注。水合物领域的纳米研究集中在纳米结构或材料对水合物生成、分解过程传质传热性能的影响。本文将以此CGH9为切入点,从水合物成藏、开采和下游技术应用几个方面综述近年来水合物研究中的纳米研究进展。

## 1 海洋天然气水合物成藏和开采中的纳米科学

在研究水合物的形成过程和水合物成藏的控制机理时,气体在沉积层中的传质过程是研究的核心问题。气体水合物在纳米尺度的泥质粉砂、纳米碳酸钙和黏土中的生成和分解可以模拟水合物的成藏和开采过程,研究这些过程的传质可以探究水合物成藏和开采的控制机理。我国南海北部陆坡神狐海域是我国天然气水合物勘探开发的重点区域,该区域水合物成藏特征独特,难以用观测的沉积速率和流动条件构建水合物成藏的动力学模型。前人研究发现南海底部纳米级的泥质粉砂岩对于海底沉积速率和水流速率有较大的影响,通过气和水在泥质粉砂岩中的传质性质可以建立水合物成藏动力学模型,最后建立神狐天然气水合物的形成演化模式(Su *et al.*, 2014)。Zhang *et al.* (2017)通过对甲烷在南海海砂中生成水合物动力学的研究表明不同含水率的南海海砂颗粒(平均孔径为 $12.178 \text{ nm}$ )对甲烷水合物生长动力学有明显的影响,南海海砂的纳米级孔结构在不同含水率下呈现出不同的气液接触形式,改变了水合物在纳米颗粒内部生长的传质。低含水率海砂生成甲烷水合物实验的重复性要好于高含水率的实验组。在本届水合物大会上,Mataumoto(2017)汇报了日本东部海域天然气水合物赋存和实验性开采的研究进展。日本在2016年完成了一个历时13年的日本海勘探计划,内含一个勘探天然气水合物资源储量的3年国家计划。该团队用随钻勘探LWD技术取样并测试了基础物性,同时,在半软海洋性细砂层中发现了水合物储层(Matsumoto, 2017)。Kakuwa(2017)研究了在日本海东部边缘海底气体水合物的赋存情况,通过CT扫描冷冻的钻采矿样来判断浅层天然气水合物的类型,同时通过随钻勘探

LWD 技术来研究海底微米级沉积层对天然气水合物赋存情况的影响。

研究水合物分解时沉积层结构的变化对于水合物开采而言十分重要。气体水合物往往存在于纳米级沉积层(如泥质粉砂、石英砂等)的间隙中,研究分解过程中沉积层中纳米颗粒的运动以及气体和水在沉积层中的传质对于水合物开采风险防控有着重要的作用。广州国土资源部对南海东北部某天然气水合物钻探区岩心沉积物进行了沉积学和地球化学分析研究,研究表明其形成原因为微生物对甲烷的缺氧氧化作用,是天然气水合物分解的产物,同时发现各层自生碳酸盐岩层中的有机质碳同位素负偏明显,可能与微生物活动有关(陈芳等,2016)。Li *et al.* (2017)将热力学抑制剂甲醇注入到含甲烷水合物的石英砂沉积层中,观察到水合物在石英砂沉积层中的分解分为 4 步:产生自由气、甲醇被稀释、大规模的水合物溶解和产生残余气(Li *et al.*, 2017)。这 4 个阶段可以用于模拟注热力学抑制剂开采天然气水合物的过程,研究这 4 个阶段有助于提高水合物开采的效率和预防水合物开采过程中的环境风险。

在 ICGH9 上,实验室和中试规模的二氧化碳置换开采甲烷、天然气水合物是研究的热门方向之一。二氧化碳置换开采可以分为注二氧化碳置换开采和二氧化碳吹扫置换开采两种形式。借助原位拉曼、NMR 和 XRD 等先进实验技术可以在纳米尺度上观察二氧化碳和甲烷水合物、自由水之间的相互作用。SUGAR(Submarine Gas Hydrate Reservoirs)团队汇报了 CO<sub>2</sub> 置换开采甲烷水合物的研究进展,该团队研究了沉积物对注 CO<sub>2</sub> 置换开采过程中各个组分的传质、传热影响,发现置换过程会有富 CO<sub>2</sub> 水合物二次生成,当在 CO<sub>2</sub> 中混入 N<sub>2</sub>(如烟炁)时也会有富 CO<sub>2</sub> 水合物二次生成,从而降低甲烷的回收率。该团队认为用 CO<sub>2</sub> 置换开采沉积层中的天然气水合物无法达到预期效果(Schicks, 2017a)。同时 Schicks(2017b)还在不同尺度上模拟了注烟炁开采 Ignik Sikumi 地区天然气水合物的实验,采用原位拉曼和非原位拉曼+X 射线衍射的方法进行了实验室尺度的测试,随后还进行了模拟实际环境的中试实验,结果表明烟炁对甲烷水合物的置换作用和温度压力有明显的关系。在低压下(约低于 6.9 MPa)用烟炁去置换甲烷水合物时仅发生甲烷水合物的分解而没有置换,在高压下(约高于 8.1 MPa)置换过程首先是甲烷水合物缓慢分解的过程,然后是烟炁混合水合物在甲烷水合物旁边二

次生成,在 Ignik Sikumi 现场实验中发现注入烟炁后可能有下面两个过程同时存在:甲烷水合物的分解、烟炁和水生成水合物,水的来源有两部分:空隙中的自由水和甲烷水合物分解生成的水(Schicks, 2017b)。与上述注二氧化碳气体置换开采甲烷水合物不同,Heeschen(2017)采用二氧化碳吹扫的方法在实验室尺度研究了其对甲烷水合物的置换开采作用,与注入法相比吹扫法的置换效率受水合物层中自由水含量影响更大(Heeschen, 2017)。

气体水合物商业化开采亟待解决的重要问题是风险防控。海底天然水合物常和细砂、泥质粉砂等海底沉积物伴生共存。商业化开采水合物时这些微纳米级的沉积物会随着气体水合物的分解而涌向井口,给开采带来安全隐患。在水合物钻井开采过程中,钻井液侵入岩心过程中,压力的传递速率快于热量的传递,易使原始岩心孔隙中的水、气在压力升高而温度尚未改变的情况下生成二次水合物,在实际水合物地层钻井中,为了减少钻井安全事故,应在安全密度窗口范围内尽可能提高钻井液密度,选用温度较低的钻井液并加入一定量的动力学抑制剂或防漏失剂(郑明明等,2017)。日本在 2013 年的海底天然水合物试采就因为出砂问题而被迫中止。研究气体水合物在微米、纳米级沉积物中的生成、分解过程对于商业化开采的安全性、效益都有明显的指导作用。2017 年 7 月 29 日上午 10 时,南海神狐海域天然气水合物试采工程的海上作业全面完成,我国首次海域天然气水合物试采圆满结束,截至 7 月 9 日关井,我国天然气水合物试开采连续试气点火 60 d,累计产气  $30.9 \times 10^4 \text{ m}^3$ ,平均日产  $5151 \text{ m}^3$ ,甲烷含量最高达 99.5%,获取科学试验数据  $647 \times 10^4$  组。我国的这次海底天然气水合物试采是全球首次实现泥质粉砂型可燃冰的安全可控开采,同时我国实现了六大技术体系 20 项关键技术自主创新:第 1,防砂技术 3 项,包括“地层流体抽取”、未成岩超细储层防砂和天然气水合物二次生成预防技术;第 2,储层改造技术 3 项,包括储层快速精细评价、产能动态评价等技术;第 3,钻井和完井技术 3 项,包括窄密度窗口平衡钻井、井口稳定性增强和井中测试系统集成技术;第 4,勘查技术 4 项,包括 4500 m 级无人遥控潜水器探测、保压取样、海洋高分辨率地震探测和海洋可控源电磁探测技术等。为进一步推进我国海底天然气水合物开采的发展,在 2017 年 8 月国土资源部、广东省人民政府、中国石油天然气集团公司在北京签署《推进南海神狐海域天然气水合物勘查开采

表 1 测试 SEM 和 ESEM 的海底矿样信息

Table 1 Hydrate sample information of SEM and ESEM tests

样品名称	采样深度(m)	分析方法
S-10	124.65~125	SEM
S-26	133.5	SEM
S-31	135.1	SEM
S-40	160.8~160.9	SEM
S-1	148~148.8	ESEM
S-36	158.55~158.75	ESEM

先导试验区建设战略合作协议》(于洪奇,2017)。本届水合物大会特别开辟了一个专场报告我国在水合物开采领域取得的成就,以及开采过程水合物在泥质粉砂、细砂中分解的研究进展。苏明等研究了我国南海北部大陆坡神狐海域中两种含砂量不同的气体水合物并比较其区别(Su,2017)。我国南海天然气水合物超 90%属于非成岩矿体,针对此现象周守为院士创新性地提出了高效开发该类水合物矿体的革命性技术之一:固态流化法,同时周守为院士等人进行了全球首次海洋天然气水合物固态流化试采工程参数优化设计,提出井底射流流化井段直径不宜过大,应适当提高钻井液排量、密度、施加井口回压,以保证安全携岩和降低井控风险(周守为等,2017)。与上述设计相配套,西南石油大学联合中国海洋石油总公司、宏发集团自主设计研发了世界首个海洋天然气水合物固态流化开采大型物理模拟实验系统,该实验室能模拟 1 200 m 水深的全过程水合物固态流化开采工艺(赵金洲等,2017)。

华南理工大学对海底水合物样品进行了系统的

形貌学研究。樊栓狮教授的团队对中国南海某海域海底不同深度钻采取得水合物矿样(表 1)进行了扫描电子显微镜(SEM)和环境扫描电子显微镜(ES-EM)分析。从形貌学来看不同采样深度的水合物矿样,其微观形貌细微有差异(图 1)。从图 1 中可见在南海水合物存在区域海底泥砂呈现出粘土和细粉砂的形态,水合物矿样沉积层中呈现出微孔结构,该种微孔结构表明该处可能曾经有水合物样品存在。特别是在样品 S-40 中,可以看到六边形的晶洞,说明该处曾有水合物存在。

利用环境扫描电子显微镜(ESEM)技术可以最大限度地保真观察水合物矿样的显微结构。从图 1e、1f 中可以清晰地看出在有水/水合物存在下矿样表面和内部呈现出多孔情况。这些微孔结构对于气体和水在沉积层中的传质有着重要的控制作用。从图 1 可以看到矿样中水合物存在于沉积层的纳米微孔结构中,因此要研究水合物成藏和开采的相关问题,就必须在纳米尺度上对纳米多孔介质中水、气、水合物多相流传质传热问题进行系统的研究。

在研究水合物的成藏和开采问题时,气、液在沉积岩中的流动和传质传热是问题的核心。沉积岩的大小、孔隙度、表面结构均会对气液传质产生影响。该研究对于气体水合物工业化勘探开采有重要的理论指导作用,但目前研究尚不成熟,需要继续大力研究。

## 2 气体水合物技术中的纳微尺度研究

水合物不仅是一种能源,也是一种技术。通过研究

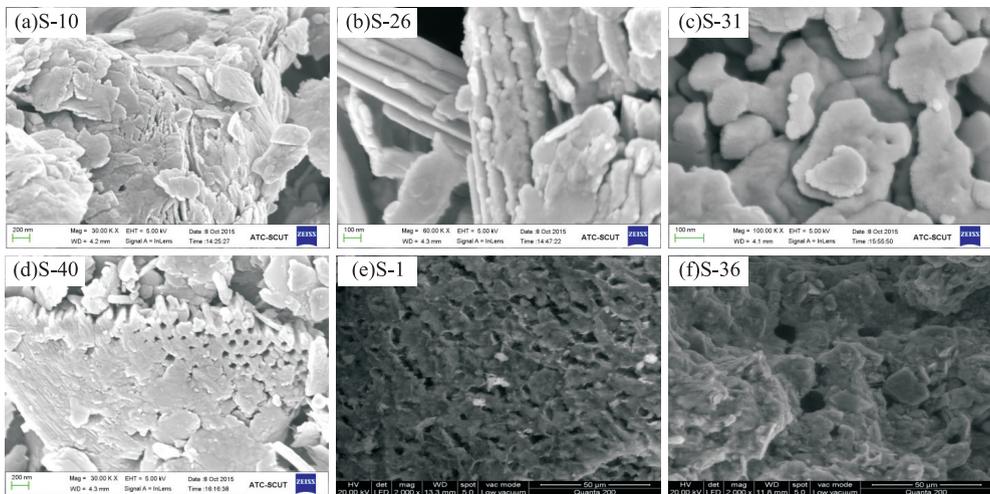


图 1 中国南海某海域海底水合物矿样的 SEM 图和 ESEM 图

Fig.1 SEM and ESEM images of hydrate samples of the South China Sea

a~d.水合物矿样的 SEM 照片,放大倍数 3 万倍和 6 万倍;e,f.水合物矿样的 ESEM 照片,放大倍数 2 000 倍

水合物的生成、分解规律并加以利用,可以让水合物技术在储能、气体分离等领域有很好的应用发展空间.中国石油大学(北京)陈光进教授和华南理工大学樊栓狮教授早在 2004 年就启动了气体水合物技术中的纳微尺度研究,共同承担国家自然科学基金重点项目“气体水合物形成过程中的纳微尺度强化效应研究”,获得了纳微尺度下水合物生成过程的强化机理与规律.该研究主要内容有:气-油/水微乳体系水合物生成动力学机理研究;含表面活性剂水-气体系相平衡、界面张力和生成动力学机理研究;含表面活性剂水-气体系及气-油/水微乳液体系中单个悬浮气泡的水合物生成动力学显微放大研究;开发合适的水合物储气、分离的工艺和装备,同时进行中型热模实验研究.陈光进教授团队在水合物微观生长方面具有系列成就,《Review on hydrate film growth kinetics》总结了其研究成果.樊栓狮教授团队在 3A、ZSM5 分子筛、活性炭等纳米物质影响水合物生长方面也有系列成果.该项目成果《气体水合物形成/分解过程基础理论及应用研究》获得教育部自然科学一等奖.

近 3 年来对水合物技术的研究从微米尺度进一步拓展到纳米尺度.一系列的纳米材料被用于强化水合物生成的传质传热中.水合物技术中应用的纳米材料可以分为有机纳米材料和无机纳米材料两类.有机纳米材料以金属有机骨架材料(MOF)为代表,无机纳米材料的研究集中在沸石分子筛(ZIF)和活性炭、碳纳米管、氧化石墨烯这类纳米级无机碳材料上.同时分为直接应用纳米材料和应用纳米材料流体(浆体).本节将简述不同种纳米材料对水合物生成分解的传质传热影响.

金属有机骨架材料(MOF)是金属离子和有机配体形成的一种纳米级多孔晶体材料.MOF 材料比表面积极高的特点使其在储能领域有应用潜力.借助中子衍射和同步辐射 X 射线衍射技术可以原位研究甲烷水合物在 MOF 纳米级孔道内的生长过程,疏水型的 MOF 对于甲烷水合物生成有促进作用而亲水型的没有(Casco *et al.*, 2016).本届 ICGH9 上 Knappitsch (2017) 报告了含水量在 0.25% 到 2% 的 MOF 材料储存甲烷的研究进展,研究表明除了 MOF 材料自身的孔径、结构外,MOF 材料的含水率对于材料储存甲烷的性能有显著的影响(Knappitsch, 2017).

水合物技术中对无机纳米材料的研究内容与有机纳米材料相似,均是研究多孔材料的结构和含水

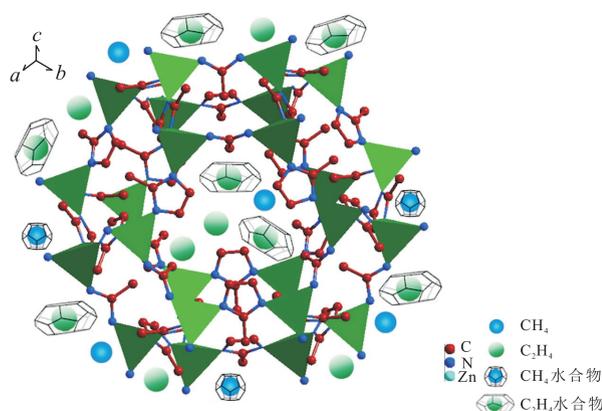


图 2 水合物在纳米材料 ZIF-8 内部生长示意图

Fig. 2 Schematic of hydrate formation inside nanomaterial ZIF-8

据 Zhang *et al.* (2015)

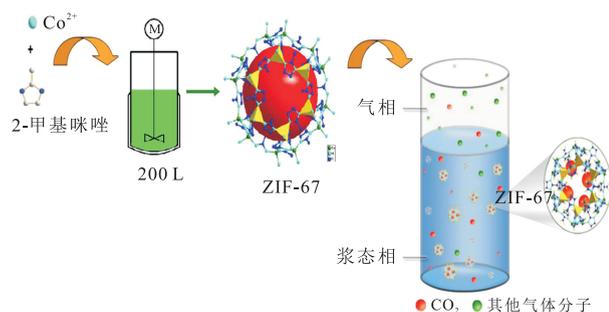


图 3 应用纳米材料 ZIF-67 浆液的水合物技术示意图

Fig. 3 Hydrate-based technology by using nanomaterial ZIF-67 slurry

据 Pan *et al.* (2015)

率对性能的影响.有机纳米材料由于其孔径更小、比表面积更大而多用于储气,无机纳米材料则在储气和气体分离方向均有应用.由于不同气体生成水合物时的热力学条件不同,经过多孔介质表面时传质性质也不同,因此多孔材料通常可以促进混合气的水合分离过程.经过改性后的活性炭可以分离甲烷/二氧化碳混合气(Zhang *et al.*, 2014),湿润的 ZIF-8 可以分离甲烷/乙烯混合气(Zhang *et al.*, 2015; 图 2), ZIF-67 的浆液可以用于碳捕获(Pan *et al.*, 2015; 图 3).经过改性后的活性炭可以在 2 °C、3.5 MPa 下储存甲烷气,通过同步辐射 X 射线衍射和原位中子衍射可以证明该储气为水合储气,该工作为含水活性炭内是吸附储气还是水合储气提供有力的论据(Casco *et al.*, 2015).经过氨基化后的多壁碳纳米管可以用于碳捕获,研究发现氨基化后的碳纳米管因强化传热可以促进 CO<sub>2</sub> 水合物的生长,同时随着体系中碳纳米管含量的增大会对气液传质产生负

面影响,从而导致  $\text{CO}_2$  水合物的生长变慢(Pasieka *et al.*, 2015).

目前对于水合物技术中纳米材料的应用有 2 种主流方法:一种是将纳米材料与水制成浆液,再与气体分子进行水合反应(Pan *et al.*, 2015; Pasieka *et al.*, 2015);另外一种方法是让纳米材料先含水,气体在纳米材料内部进行水合(Liu *et al.*, 2014; Casco *et al.*, 2016). 2 种方法可以相互补充,制成浆液利于放大实验,让纳米材料吸附水蒸气后再水合反应可以原位表征实验并研究纳米材料对水合反应影响的控制机理.该控制机理的本质即是多孔材料对水合物生成过程传质的影响,可以推广至水合物成藏、开采研究中的纳米科学研究.

### 3 结论

水合物中的纳米技术研究其本质在于纳米材料表面、内部、间隙中水合物生成和分解的传质传热过程.目前诸如同步辐射 X 射线衍射、中子衍射等先进技术已经应用到观察水合物在纳米材料表面、内部生成和分解的传质传热过程中,对于其控制机理也有一些规律性的总结,有充分的证据表明水合物在多孔纳米结构中存在水合现象而不是吸附.但是目前的研究尺度并未做到全覆盖,而且对先进表征设备的应用并不充分,对于水合物在纳米材料间隙中的传质传热现象研究并不深入,同时对于纳米材料的累积放大效应研究也存在空白.这些内容也是水合物成藏、开采研究中的瓶颈问题.作者认为未来的研究应该着眼于水合物在纳米材料间隔中生成和分解的传质传热作用,以此为主线将水合物技术和水合物成藏、开采进行统一协同研究.同时在微纳米尺度海洋天然气水合物的赋存和开采的研究重点是水合物在不同砂质中生成、分解的过程,以及各种砂在该过程中的运动变化.进一步以纳米流体为切入点找到固定这些微纳尺度细砂的方法,开发出可以稳定水合物储层、固定海洋天然气水合物矿样中细砂的材料,解决海洋天然气水合物商业化试采过程中遇到的出砂问题,最终实现海洋天然气水合物的商业化开采.

致谢:感谢匿名审稿专家提出的宝贵修改建议和意见!

### References

Casco, M. E., Rey, F., Jordá, J. L., et al., 2016. Paving the Way

for Methane Hydrate Formation on Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Sci.*, 7(6): 3658 – 3666. <https://doi.org/10.1039/C6SC00272B>

Casco, M. E., Silvestre-Albero, J., Ramirez-Cuesta, A. J., et al., 2015. Methane Hydrate Formation in Confined Nanospace can Surpass Nature. *Nature Communications*, 6: 6432. <https://doi.org/10.1038/ncomms7432>

Chen, F., Lu, H. F., Liu, J., et al., 2016. Sedimentary Geochemical Response to Gas Hydrate Episodic Release on the Northeastern Slope of the South China Sea. *Earth Science*, 41(10): 1619 – 1629 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2016.120>

Heeschen, K. U., 2017. Swapping Guests: Laboratory Large-Scale Experiments on  $\text{CH}_4$  Production by  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  Exchange in a  $\text{CH}_4$  Hydrate Reservoir, 9th International Conference on Gas Hydrate, Denver.

Kakuwa, Y., 2017. Occurrence of Shallow Gas Hydrate in the Eastern Margin of Japan Sea with a Discussion of a Supply System for Methane Gas, 9th International Conference on Gas Hydrate, Denver.

Knappitsch, F., 2017. Enhanced Methane Storage Capacity in Hierarchically Ordered Porous Media by Gas Hydrate Formation, 9th International Conference on Gas Hydrate, Denver.

Li, G., Wu, D. M., Li, X. S., et al., 2017. Experimental Investigation into the Production Behavior of Methane Hydrate under Methanol Injection in Quartz Sand. *Energy Fuels*, 31(5): 5411 – 5418. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00464>

Liu, H., Liu, B., Lin, L. C., et al., 2014. A Hybrid Absorption-Adsorption Method to Efficiently Capture Carbon. *Nature Communications*, 5: 5147. <https://doi.org/10.1038/ncomms6147>

Matsumoto, R., 2017. Occurrence and Origin of Thick Deposits of Massive Gas Hydrate, Eastern Margin of the Sea of Japan, 9th International Conference on Gas Hydrate, Denver.

Pan, Y., Li, H., Zhang, X. X., et al., 2015. Large-Scale Synthesis of ZIF-67 and Highly Efficient Carbon Capture Using a ZIF-67/Glycol-2-Methylimidazole Slurry. *Chemical Engineering Science*, 137: 504 – 514.

Pasieka, J., Jorge, L., Coulombe, S., et al., 2015. Effects of As-Produced and Amine-Functionalized Multi-Wall Carbon Nanotubes on Carbon Dioxide Hydrate Formation. *Energy Fuels*, 29(8): 5259 – 5266. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01036>

Schicks, J. M., 2017a. From Lab to Field, from Micro to Macro-Test of Technologies for the Production of Hy-

- drate Bonded  $\text{CH}_4$  via  $\text{CO}_2$  Sequestration in Hydrates, 9th International Conference on Gas Hydrate, Denver.
- Schicks, J. M., 2017b. From Micro to Macro; Experimental Investigations of the  $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{-CH}_4$  Exchange Process in Gas Hydrates under Conditions Similar to the Ignik Sikumi Field Trial in Different Scales, 9th International Conference on Gas Hydrate, Denver.
- Sloan, E. D., Koh, C. A., 2008. Clathrate Hydrate of Natural Gases, Taylor & Francis-CRC Press, London.
- Su, M., 2017. Two Different Types of Fine-Grained Turbidities Associated with Gas Hydrates in the Shenhu Area, Northern Continental Slope of the South China Sea, 9th International Conference on Gas Hydrate, Denver.
- Su, Z., Cao, Y., Yang, R., et al., 2014. Research on the Formation Model of Gas Hydrate Deposits in the Shenhu Area, Northern South China Sea. *Chinese Journal of Geophysics*, 57 (5): 1664 – 1674. <https://doi.org/10.6038/cjg20140529>
- Yu, H. Q., 2017. Ministry of Land and Resources, People's Government of Guangdong Province and China National Petroleum Corporation Signed "The Strategic Contract of Advancing Construction of Natural Gas Hydrates Test Exploration Area at Shenhu South China Sea". [http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201708/t20170826\\_1578386.htm](http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201708/t20170826_1578386.htm) (in Chinese).
- Zhang, X. X., Liu, H., Sun, C. Y., et al., 2014. Effect of Water Content on Separation of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  with Active Carbon by Adsorption-Hydration Hybrid Method. *Separation and Purification Technology*, 130:132 – 140.
- Zhang, X. X., Xiao, P., Zhan, C. H., et al., 2015. Separation of Methane/Ethylene Gas Mixtures Using Wet ZIF-8. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(32): 7890 – 7898. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00941>
- Zhang, Y., Li, X. S., Wang, Y., et al., 2017. Methane Hydrate Formation in Marine Sediment from South China Sea with Different Water Saturations. *Energies*, 10(4): 13. <https://doi.org/10.3390/en10040561>
- Zhao, J. Z., Zhou, S. W., Zhang, L. H., et al., 2017. The First Global Physical Simulation Experimental Systems for the Exploitation of Marine Natural Gas Hydrates through Solid Fluidization. *Natural Gas Industry*, 37(9): 15 – 22 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3787/j.issn.1000-0976.2017.09.002>
- Zheng, M. M., Jiang, G. S., Liu, T. L., et al., 2017. Physical Properties Response of Hydrate Bearing Sediments near Wellbore during Drilling Fluid Invasion. *Earth Science*, 42(3): 453 – 461 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.035>
- Zhou, S. W., Zhao, J. Z., Li, Q. P., et al., 2017. Optimal Design of the Engineering Parameters for the First Global Trial Production of Marine Natural Gas Hydrates through Solid Fluidization. *Natural Gas Industry*, 37(9): 1 – 14 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3787/j.issn.1000-0976.2017.09.001>

#### 附中文参考文献

- 陈芳, 陆红锋, 刘坚, 等, 2016. 南海东北部陆坡天然气水合物多期次分解的沉积地球化学响应. *地球科学*, 41(10): 1619 – 1629.
- 于洪奇, 2017. 国土资源部、广东省人民政府、中国石油天然气集团公司签署《推进南海神狐海域天然气水合物勘查开采先导试验区建设战略合作协议》. [http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201708/t20170826\\_1578386.htm](http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201708/t20170826_1578386.htm)
- 赵金洲, 周守为, 张烈辉, 等, 2017. 世界首个海洋天然气水合物固态流化开采大型物理模拟实验系统. *天然气工业*, 37(9): 15 – 22.
- 郑明明, 蒋国胜, 刘天乐, 等, 2017. 钻井液侵入时水合物近井壁地层物性响应特征. *地球科学*, 42(3): 453 – 461.
- 周守为, 赵金洲, 李清平, 等, 2017. 全球首次海洋天然气水合物固态流化试采工程参数优化设计. *天然气工业*, 37(9): 1 – 14.