

海底天然气水合物取样器冷却技术研究现状

朱黄超¹, 陈家旺¹, 刘芳兰², 肖波², 秦华伟³

(1. 浙江大学海洋学院, 浙江 舟山 316021; 2. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广东 广州 510075; 3. 杭州电子科技大学, 浙江 杭州 310018)

摘要:天然气水合物是一种潜力巨大的替代性能源,其可以稳定地存在于一定的低温高压条件之下。在天然气水合物钻探作业中,冷却保温技术是天然气水合物钻探的关键技术之一。低温可以抑制天然气水合物分解,这对获取水合物样品有着十分重要的作用。本文首先概述了海底天然气水合物取样器保温冷却技术研究现状,并对取样器冷却保温技术进行深入的调查研究和分析。然后对日本的PTCS取样器中的冷却保温技术和国内具有冷却保温功能的取样器进行了详细介绍,并对相关技术进行分析和总结,最后对海底天然气水合物取样器冷却保温技术的发展做了总结与展望。

关键词:海底天然气水合物取样;天然气水合物取样器;冷却;保温;抑制水合物分解

中图分类号:P634 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-7428(2017)12-0059-07

Research Status of Cooling Technology for Submarine Natural Gas Hydrate Sampler/ZHU Huang-chao¹, CHEN Jiawang¹, LIU Fang-lan², XIAO Bo², QIN Hua-wei³ (1. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan Zhejiang 316021, China; 2. Guangzhou Marine Geological Survey, CGS, Guangzhou Guangdong 510075, China; 3. Hangzhou Dianzi University, Hangzhou Zhejiang 310018, China)

Abstract: Natural gas hydrate is a potential alternative energy source that is stable under the conditions of certain low temperatures and high pressures. In the gas hydrate drilling, cooling and temperature insulating technology is one of the key technologies. Low temperature can inhibit the decomposition natural gas hydrate, which is very important for hydrate samples obtaining. This paper summarizes the research status of submarine natural gas hydrate sampler in cooling and temperature insulating technology at the first, the thorough investigation and analysis are made. Then the cooling and temperature insulating technology of Japan PTCS sampler and the sampler technology in China are described in detail, the related technologies are analyzed and summarized. Finally, the development of the cooling and temperature insulating technology for the natural gas hydrate sampler is summarized and predicted.

Key words: submarine natural gas hydrate sampling; natural gas hydrate sampler; cooling; insulation; inhibition of hydrate decomposition

0 引言

天然气水合物俗称“可燃冰”、“固体瓦斯”等,其特点是分布范围广、储量丰富、能量密度大和清洁高效^[1]。据研究表明,单就世界大洋中天然气水合物的总量换算成甲烷气体就高达 $2 \times 10^6 \text{ m}^3$,其含碳量要比迄今为止世界上所有已知石油、天然气、煤炭矿产总和还要大出2倍^[2-3]。天然气水合物一般赋存于深海沉积物和陆上冻土带中。对于海底天然气水合物,目前大多数是通过勘探机构采集海底沉积物岩样(心)的方式来分析判断是否有天然气水合

物的存在,但是天然气水合物只能稳定存在于低温(一般 $\leq 10 \text{ }^\circ\text{C}$)、高压(一般 $\geq 3.8 \text{ MPa}$)环境中。当岩心提升到常温常压的环境时,其中含有的天然气水合物的组分会全部或大部分分解,则达不到原位勘探的目的。为了能获取保持在原始条件下的沉积物岩心样品,各国科学家们都在致力于研制性能可靠的天然气水合物保真(既能保压又能保温)取样器。目前国内外的天然气水合物取样器还是以保压型为主,这种取样器大多采用机械式保压来获取岩心,一旦机械保压机构的密封性稍有下降,那么岩心

收稿日期:2017-02-20; 修回日期:2017-10-26

作者简介:朱黄超,男,汉族,1992年生,硕士研究生在读,从事海底天然气水合物取样器研究,浙江省舟山市定海区惠民桥浙江大学舟山校区,21634119@zju.edu.cn;陈家旺,男,汉族,1978年生,浙江大学海洋试验站站长,副教授,博士生导师,2012—2013年美国夏威夷大学工程学院FRL(机器人)实验室访问学者,博士,从事深海沉积物、孔隙水、微生物保真取样技术研究、深水油气田水下生产系统、水下机器人及海洋能开发利用研究,arwang@zju.edu.cn。

就无法保持初始压力,导致所取岩心不是处于保真状态。而且当取样器的设计压力达到一定程度后,如果想再增加压力,就会对取样器的材料和密封性能提出更高的要求。所以现在的做法是趋于同时对岩心进行保压和保温,这样既可以降低对材料的压力要求,又可以维持天然气水合物的状态。目前国内对天然气水合物的勘探刚刚起步,开展天然气水合物勘探取样装置的研究工作非常必要,意义重大。

图1为天然气水合物温度压力临界平衡示意图。如图所示,在温度保持一定时,当天然气水合物压力低于在该温度下临界稳定曲线上所对应的临界点的压力值时,水合物则会分解,释放出甲烷气体;而在压力保持一定时,当温度高于在该压力条件下临界稳定曲线上所对应的临界点温度时,水合物也会分解^[4]。由此可以得出,如果要想抑制天然气水合物的分解,获得高保真的天然气水合物样品,就可以通过降低水合物岩心的温度,提高水合物压力,来抑制水合物的分解。相关实验证明,将天然气水合物岩心冷却到 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或者更低时,即使在常压下岩心样品也不会分解。所以,采用冷却的方式来获取水合物保真样品是完全可行的。

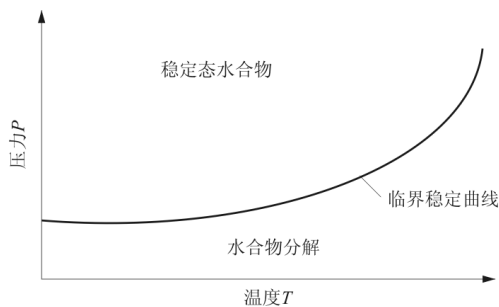


图1 天然气水合物温压临界平衡示意图

1 海底天然气水合物取样器冷却技术研究现状

天然气水合物勘探和开采涉及物质的多相传递和转换,并可能带来一系列环境和地质等问题,至今

还没有成熟的天然气水合物开发技术。在进行天然气水合物勘探研究方面,国外做的工作比较多。20世纪70年代,为了获得海底天然气水合物原位实物样品,国际深海钻探计划(DSDP)、国际大洋钻探计划(ODP)就开始研制海底天然气水合物保真取样器设备。目前,国外使用的主要有国际深海钻探计划(DSDP)采用的PCB取样器^[5],国际大洋钻探计划(ODP)采用的PCS取样器^[6],FUGRO压力取样器(FPC)^[7],日本研制的PTCS^[8]以及HYACE的HRC^[9],Multiple Autoclave Corer(MAC)和Dynamic Autoclave Piston Corer(DAPC)^[10]。表1中列出了国外主要取样器的相关情况。

我国开展天然气水合物的研究起步比较晚,开始于20世纪80年代,相关的研究也落后于美、日等发达国家^[11]。近些年来,随着全球能源问题的日趋紧张和对海洋资源开发的高度重视,我国也不断加大对海底天然气水合物勘探开发的力度,在海底天然气水合物保真取样器的研究方面也取得了很大的进展。2007年我国正式启动863计划海洋技术领域重大项目的研究,其中就包括天然气水合物重力活塞式保真取样器研制及样品后处理技术、天然气水合物钻探取心关键技术两个关键项目。国内已研制出的天然气水合物保真取样器中,比较具有代表性的有浙江大学研制的重力式活塞取样器,北京探矿工程研究所TKP-1保温保压取样钻具,中国地质科学院勘探技术研究所研制的绳索打捞不提钻取心钻具,以及吉林大学研制的孔底冷冻取样钻具。其中浙江大学研制的重力式活塞取样器和北京探矿工程研究所的TKP-1保温保压取样钻具采用的是被动保温方式,中国地质科学院勘探技术研究所和吉林大学研制的取样器采用主动冷却保温技术。表2中列出了国内主要取样器的相关情况。

表1 国外主要天然气水合物取样器

种类	应用	保压方式	保温方式	最大取样深度/m
PCB	国际深海钻探计划	球阀密封,高压氮气保压	无	6.0
PCS	国际大洋钻探计划	球阀密封	无	0.99
FPC	欧盟资助的风信子计划	上端活塞密封,下端翻盖密封,蓄能器保压	无	1.0
HRC	欧盟资助的风信子计划	球阀密封,蓄能器保压	无	1.0
PTCS	日本	球阀密封,蓄能器保压	绝热管,热电制冷技术	3.0
MAC	R. V. SONNE cruises	瓣阀密封,GRP压力桶保压	海水、冷却介质或外部冷却装置	0.55
DAPC	R. V. SONNE cruises	球阀密封,蓄能器保压	海水、冷却介质或外部冷却装置	2.50

表 2 国内主要天然气水合物取样器

种 类	研 发 单 位	保 压 方 式	保 温 方 式	最大取样深度/m
深海浅地层岩心取样钻机	湖南科技大学	海底表面螺纹盖机械旋进	无	60
重力式活塞保真取样器	浙江大学	球阀密封,蓄能器保压	被动保温	30(单根)
TKP-1 保温保压取样钻具	北京探矿工程研究所	球阀与翻板阀密封,蓄能器保压	被动保温	1
绳索打捞不提钻保真取样钻具	中国地质科学院勘探技术研究所	球阀密封,蓄能器保压	绝热管,热电制冷技术	3
孔底冷冻取样器	吉林大学	球阀密封	干冰,乙二醇主动保温	

2 海底天然气水合物取样器冷却技术

海底天然气水合物取样器冷却的方式可以分为 2 种,一种是被动保温,即通过隔热、阻热材料镀层等对取样管进行被动保温,达到抑制天然气水合物分解的目的。这个方法比较容易实现,技术也相对比较成熟,但是保温的效果不是很理想,取样结果具有很大的偶然性;另一种是主动冷却,就是通过外部冷却系统对天然气水合物样品进行降温或者保温。这种方法对技术的要求比较高,但是可以实现很好的冷却效果,是目前海底天然气水合物取样器冷却技术发展的方向。

2.1 海底天然气水合物被动冷却保温技术

所谓被动冷却保温就是利用保温材料隔热,从而达到抑制天然气水合物分解的目的。通常是在保真取样筒外壁采用热喷涂工艺涂覆 ZrO_2/CaO 等绝热陶瓷材料^[12],这种材料硬度适中,具有优良的绝热、耐热性能和抗冲击强度,可以用来作各种金属材料的热障涂层。另外采用保温性能良好的有机玻璃管作为样品衬筒,可以较好地保持住岩心样品温度,在样品衬筒与保真取样筒之间还留有一定的填充空间,可以用于填充隔热材料。目前比较典型的被动保温的取样器有浙江大学研制的重力式活塞取样器^[13-14]和北京探矿工程研究所设计的 TKP-1 保温保压取样钻具^[15]。

图 2 为浙江大学研制的重力式活塞取样器,由重力活塞式取样单元、保真取样筒和蓄能装置等部分组成。其特点有:回收时可将样品转移到保真取样筒内;翻板阀密封后,可以实现保压功能;采用蓄能器装置进行保真管内压力补偿;保真筒体、密封舱

本体内外面涂保温材料层实现天然气水合物的被动保温。此取样器适用于 3000 m 深海的表层保真取样,可以采集 30 m 左右的沉积物。目前,重力式活塞取样器在此基础上也发展了很多新的型号,主要有浙江大学 30 m 天然气水合物保真采样器^[16],国家海洋局一所的 20 m 重力式活塞取样器^[17]和湖南科技大学研制的 30 m 重力活塞取样器^[18]。

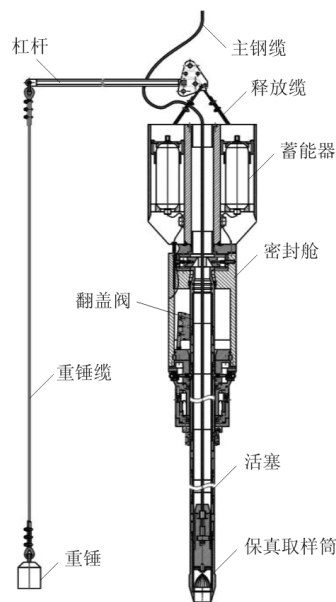


图 2 重力式活塞取样器

北京探矿工程研究所的 TKP-1 保温保压取样钻具主要有蓄能器、阀组段、保压岩心筒和保压阀段等单元。采用真空保温,即取样管采用双层结构,将取样管两端焊接好后,再将两管间的空气抽尽,从而减缓取样管内外的热量交换^[19]。如图 3 所示是 TKP-1 保温保压取样钻具结构示意图。

2.2 海底天然气水合物主动冷却保温技术



图 3 TKP-1 保温保压取样钻具结构示意图

主动冷却保温技术,就是通过外部冷却系统对

海底天然气水合物样品进行降温或者保温。这种方

法对技术的要求比较高,但是可以实现很好的冷却效果,是天然气水合物取样器冷却技术发展的方向。目前主动冷却主要有两种方式,一种是利用半导体致冷原理保持岩心取样管的内部温度,半导体致冷的动力由安装在取样装置内部的高能锂电池提供。另一种则是采用液氮或者干冰等进行冷却保温。这两种方式的原理相同,都是通过快速转取样管内的热量,达到冷却的目的。其中国内外比较具有代表性有日本保温保压取样器 PTCS 和吉林大学研制的天然气水合物孔底冷冻取样器。

2.2.1 保温保压取样器 PTCS

日本石油公司委托美国的 Aumann & Associates

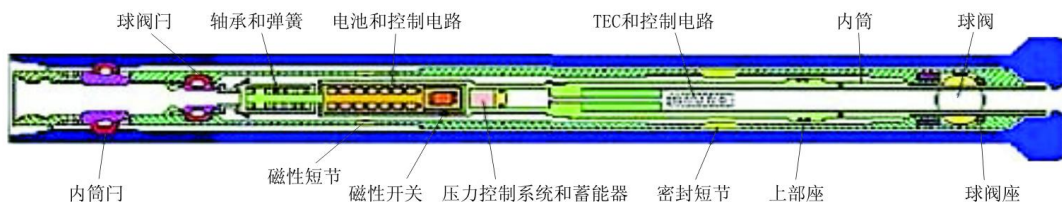


图4 保温保压取心器 PTCS 结构示意图

热电制冷技术是采用半导体制冷理论(如图5所示),其半导体致冷的动力由安装在取样装置内部高能锂电池提供。锂电池相当于冰箱,周围的铝层用于散热。这种冷却方式不需要另外添加任何制冷剂,可以连续工作较长时间,安装也较为容易。热电制冷冷却方式的特点是:制冷片热惯性非常小,

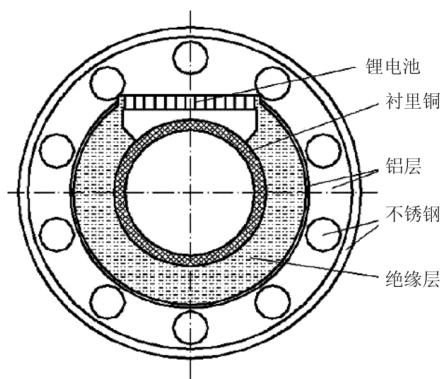


图5 热电制冷保温技术

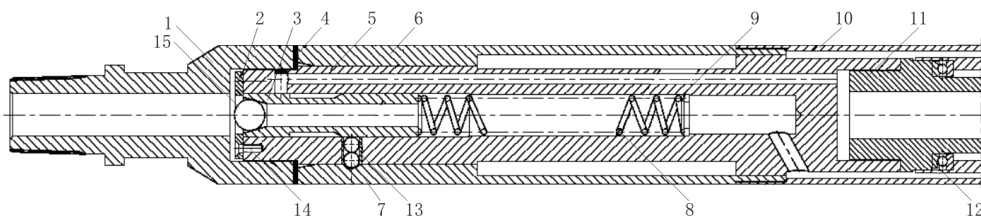
对其海底保温保压取样器 PTCS 进行设计、加工和室内试验,其总体结构和工作原理与国际大洋钻探计划的 PCS 取样器相似,也是采用单动双管式取心方式^[20]。图4是日本保温保压取心器 PTCS 结构示意图。保温保压取心器(PTCS)采用绳索打捞式岩心管,通过装有氮气的蓄压器补充管内压力,并通过绝热型内管和热电式内管冷却方式实现保温功能,并在钻进过程中配合泥浆冷却装置和低温泥浆实现主动冷却。保温保压取心器(PTCS)是目前较为先进和成熟的保温保压的海底天然气水合物取样设备,所取岩心样品的温度可以被冷却至5℃或者更低^[21]。

制冷时间很快,通电后很快就能达到最大温差。

2.2.2 孔底冷冻取样器冷却装置

吉林大学的孙友宏、刘大军和郭威等人^[22]设计了一款天然气水合物孔底冷冻取样器 FCS-1(如图6所示)。该款取样器选取干冰作为冷却源,酒精作为助冷催化剂和冷却介质^[23]。其工作原理是:当停止作业后,开始向钻杆内投入钢球,使泥浆再次循环起来。钢球的作用是将泥浆正常循环通道封堵,泥浆压力就会升高,从而推动钢球及阀座下移一段距离,打开外管接手上的导流口,泥浆经导流下行,这样会推动控制活塞和酒精上腔体活塞下行,腔体中酒精经干冰腔,被冷却成低温酒精,被压进冷冻腔,冷冻所钻取的岩心,从而实现孔底冷冻岩心过程。孔底冷冻取样器还有一个 FCS-2 型号,该型号和 FCS-1 的原理基本相同,它采用液氮作为冷却源。

2.2.3 绳索打捞不提钻保真取样钻具



1—外管接手;2—弹球机构;3—滑套;4—垫;5—外六方接手;6—内六方接手;7—小钢球;8—滑套弹簧;9—垫圈;10—外管;11—轴;12—推力球轴承;13—钢球2;14—沉头螺钉;15—钢球1

图6 孔底冷冻取样器结构原理示意图

张永勤,孙建华等^[24]在国家“十五”863 项目中研制了绳索打捞不提钻保真取样钻具(如图 7 所示)。这套设备主要由内外管总成、钻杆、打捞装置等单元构成,该钻具可实现连续取心作业。利用齿轮齿条机构使球阀旋转 90°的方式达到岩心取样管保压的目的。为了实现对天然气水合物保真取样,

在钻具上还装有蓄能压力补偿装置。其中保温冷却功能是通过电子制冷装置实现,电子制冷设备包括保温层和电源制冷器,采用的是由他们自己开发的半导体致冷方式,致冷过程中的动力由装在钻具内部的锂电池提供,制冷温度可以达到 0~1℃。

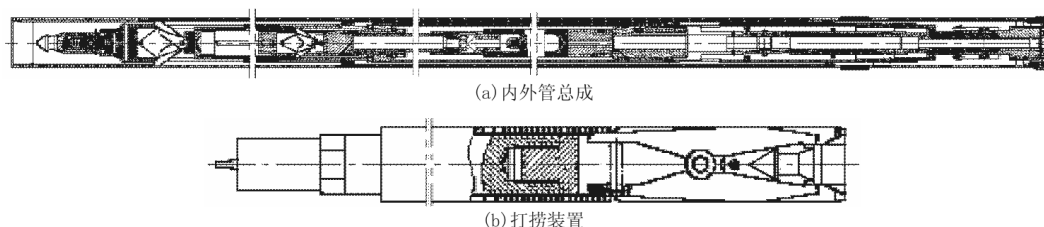


图 7 绳索打捞不提钻保真取样钻具

绳索取心器内采样管组件包括取样管、活塞机构、主动保温机构(如图 8 所示),球阀密封机构等^[25]。其保温也是利用热电制冷技术,由锂电池驱动半导体对岩心进行制冷。

以冷却至很低的温度。下面对取样管的被动冷却保温和主动冷却保温模型进行简化,分析其传热过程。

现以一个内径为 100 mm,外径为 130 mm 的不锈钢海底天然气水合物取样管(导热系数为 $k_1 = 19 \text{ W/m} \cdot \text{°C}$)为例进行分析。取样管外面包裹着 30 mm 厚的隔热层(导热系数 $k_2 = 0.2 \text{ W/m} \cdot \text{°C}$),钢管内壁保持 3℃^[26],隔热层外表面温度为 25℃,如图 9 所示,则每米取样管长的热损失^[27]为:

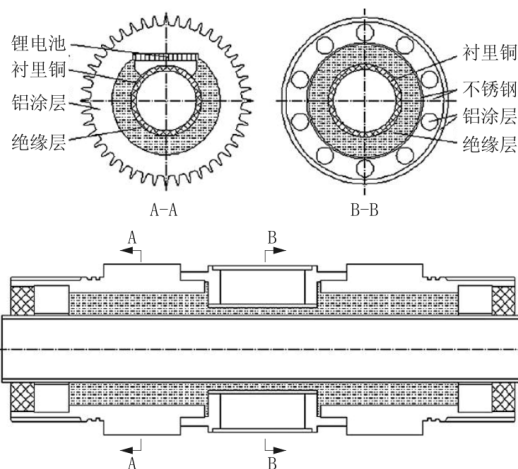


图 8 绳索取心取样器冷却保温装置

$$\begin{aligned} \frac{q}{L} &= \frac{2\pi(T_1 - T_2)}{\frac{\ln(r_2/r_1)}{k_1} + \frac{\ln(r_3/r_2)}{k_2}} \\ &= \frac{2\pi(3 - 25)}{\frac{\ln(6.5/5)}{19} + \frac{\ln(9.5/6.5)}{0.2}} \\ &= -72.324 \text{ W/m} \end{aligned}$$

2.3 两种冷却保温技术的传热学分析

主动冷却和被动冷却保温技术是两种不同的保持取样岩心低温状态的方式。被动保温就是要尽量减少外部热量的进入,从而保持岩心处于较低的温度,要减少外部热量的进入就要从热传递的 3 个方面去做,即:从对流、传导和辐射这 3 个方面去做。具体到海底天然气水合物取样器来讲,就是通过使用绝热材料尽最大可能地减小对流与传导,通过在取样管外表面镀上金属材料热障涂层,最大程度地减小辐射。主动保温则是通过消耗外部能源来对取样管岩心进行制冷,这种冷却方式外界温度对取样管内的岩心的影响比被动冷却方式小得多,岩心可

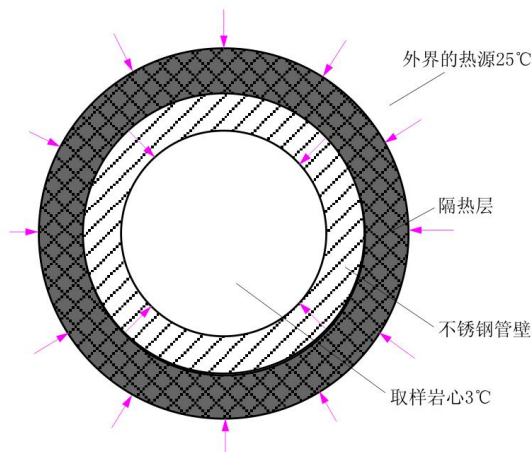


图 9 取样管被动冷却保温示意图

如果取样管外面包裹着干冰冷却层,钢管内壁为 3℃^[26],冷却层温度为 -78℃^[28],其它条件和被

动冷却保温模型相同,如图10所示,则每米取样管长的热损失^[27]为:

$$\frac{q}{L} = \frac{2\pi(T_1 - T_2)}{\ln(r_2/r_1)k_1} = \frac{2\pi(3 - 25)}{\ln(6.5/5) \cdot 19} = 36856 \text{ W/m}$$

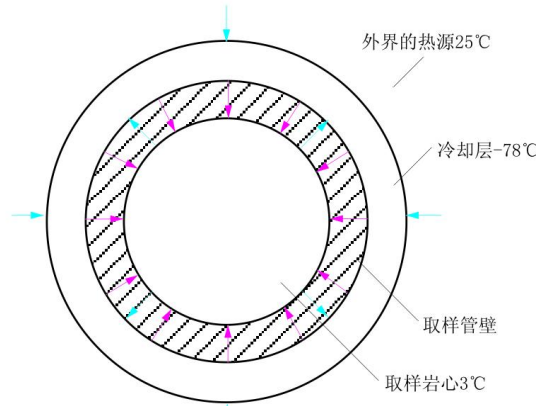


图10 取样管主动冷却保温示意图

由此可见,被动冷却保温岩心是吸热过程,外部的热量会进入取样管岩心内部,使岩心温度升高。而主动冷却保温技术会使岩心大幅度地散热,岩心温度会降低。通过分析可知,主动冷却保温技术较于被动冷却保温技术冷却效果好得多。

3 总结与展望

2017年5月18日,我国进行的首次海底天然气水合物试采成功,这也是全球首次试开采可燃冰取得成功,标志着我国天然气水合物的开采技术开始领跑世界^[29]。而对海底天然气水合物进行研究和开采的前提条件就是要具备对其开展保真取样的技术,所以随着对能源的需求的加大,天然气水合物的保真取样设备应用也会越来越多。

(1)目前国内外的海底天然气水合物取样器以保压型为主,就是通过提高压力来抑制水合物分解,但是这种保压取样器对材料的要求很高,密封效果也不是很理想。

(2)在取样器冷却保温技术方面,目前比较成熟的是利用保温材料进行被动保温。在钻探取样的复杂热工况条件下,被动保温方法无法维持岩心的原始温度。

(3)如何有效地进行主动保温,是研究海底天然气水合物保真取样器的一个重要方向。目前主动冷却保温技术主要是采用热电制冷技术或液氮(或

干冰)技术来降低天然气水合物岩心的温度,这种冷却技术可以较好地解决天然气水合物取样过程中的保真问题,但还有些关键问题需要进一步研究,比如如何延长冷却时间,如何快速高效地对天然气水合物进行降温等。

笔者认为,在海底天然气水合物取样器主动保温技术方面还有许多可以改进的地方。

(1)在方法上,可以将主动冷却保温和被动冷却保温结合使用,既采用主动冷却,又利用保温隔热材料或者真空材料来减缓保真取样管的热量交换,这样保温的效果会更加理想。可以使用半导体制冷片制冷,半导体制冷片是电流换能型片件,通过输入电流的控制,可实现高精度的温度控制,再加上温度检测和控制手段,很容易实现遥控、程控、计算机控制,便于组成自动控制系统。

(2)在结构上,可以通过增大接触面积的方式来增强冷却保温效果,可以考虑采用螺旋式循环冷却的结构,这样可以达到很好的冷却保温效果。

(3)在精确控制方面,可以考虑在保真管内安装温度和压力传感器来确定其内部实时的温度和压力,根据测到的温度和压力情况做出相应的控制和调整,最大程度地使取样保持原位温压状态。

(4)在回收取样器方式方面,可以采用快速回收方式,尽量缩短回收过程的时间,这样会减少对天然气水合物状态的改变。

总之,随着能源需求的日益增大,对海底天然气水合物的开发力度也会不断加大,对天然气水合物保真取样的要求也会越来越高,加强对海底天然气水合物取样器冷却保温技术的研究是一个必然趋势。

参考文献:

- [1] Kvenvolden K A. A primer on the geological occurrence of gas Hydrate[C]// Henriet J P, Mienert J. Gas hydrates-relevance to world Margin stability and climate change. London: The Geological Society, 1998:9-30.
- [2] 史斗,孙成权,朱岳听. 国外天然气水合物研究进展[M]. 甘肃兰州:兰州大学出版社,1992:22-58.
- [3] 吴时国,王秀娟,陈端新,等. 天然气水合物地质概论[M]. 北京:科学出版社,2016.
- [4] 赵建国. 天然气水合物孔底冷冻绳索取芯钻具的设计与室内冷试验的研究[D]. 吉林长春:吉林大学,2010:9-10.
- [5] Peterson MNA. Design and operation of a wireline pressure core barrel[C]// Deep Sea Drilling Project Technical Report PB-85e112282/XAB TR-16. La Jolla, CA (USA): Scripps Institu-

- tion of Oceanography, 1984.
- [6] Pettigrew T L. Design and preparation of a wireline pressure core sampler(PCS)[J]. ODP Technical Note, 1992, (17).
- [7] Kawasaki Masayuki, Umezu Satoru, Yasuda Masato. Pressure temperature core sampler (PTCS) [J]. Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology 2006;71(1):139-47.
- [8] Amann H, Hohnberg H-J, Reinelt R. HYACE - a novel auto-clave coring equipment for systematic offshore gas hydrate sampling Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdgas und Kohle e. V. (DGMK) [R]. Report 9706, 1997; 37-49.
- [9] Schultheiss PJ, Holland ME, Humphrey GD. Wireline coring and analysis under pressure; recent use and future developments of the HYACINTH system[J]. Scientific Drilling, 2009, (7): 44-50.
- [10] Abegg F, Hohnberg H-J, Pape T, et al. Development and application of pressure-core-sampling systems for the investigation of gas-and gas-hydrate-bearing sediments [J]. Deep-Sea Research I, 2008, (55): 1590-1599.
- [11] 朱海燕, 刘清友, 王国荣, 等. 天然气水合物取样装置的研究现状及进展[J]. 天然气工业, 2009, 29(6): 63-67.
- [12] Dell' Agli G, Mascolo G. Low temperature hydrothermal synthesis of ZrO₂ - CaO solid solutions [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(3).
- [13] 李世伦, 程毅, 秦华伟, 等. 重力活塞式天然气水合物保真取样器的研制[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2006, 40(5): 888-892.
- [14] Jia-wang Chen, Brian Bingham. A Developed Long Gravity-Piston Corer Utilizing In-situ Pressure-Retained Method for the Sea-floor Gas Hydrate Coring [J]. Energies, 2013, (6).
- [15] 蔡家品, 赵义, 阮海龙, 等. 海洋保温保压取样钻具的研制[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2016, 43(2): 60-63.
- [16] 王天宇. 30米天然气水合物保真采样器的设计[D]. 浙江杭州: 浙江大学, 2008.
- [17] 李民刚. 40米重力活塞取样器设计及仿真[D]. 山东青岛: 青岛理工大学, 2012: 6-10.
- [18] http://www.hnust.edu.cn/kxyj/cxyhz/zxd_cxyhz/44758.htm. 2013, 6[DB/OL].
- [19] Kawasaki Masayuki, Umezu Satoru, Yasuda Masato. Pressure temperature core sampler (PTCS) [J]. Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology, 2006, 71(1): 139-47.
- [20] Back F R, Task I. Preliminary evolution of existing pressure/temperature coring Systems [R]. Washing: DOENETL, 2001.
- [21] Youhong Sun, Wei Guo, Valery Konstantinovich Chistyakov. Sampling method and sampled for gas hydrates by hole bottom freezing [P]. Dec. 13, 2011.
- [22] 陈光华, 郭威, 贾瑞, 等. 天然气水合物孔底冷冻取样器储冷腔的设计与试验研究[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2016, 43(10): 182-187.
- [23] 张永勤, 孙建华, 赵海涛. 天然气水合物保真取样钻具的试验研究[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2007, 34(9): 62-65.
- [24] Haiyan Zhu. Pressure and temperature preservation techniques for gas-hydrate-bearing sediments sampling [J]. Energy, 2011, (3).
- [25] 蒋国盛, 王达, 汤凤林, 等. 天然气水合物的勘探与开发 [M]. 湖北武汉: 中国地质大学出版社, 2002: 65-96.
- [26] J. P. Holman. Heat Transfer [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2011: 20-53.
- [27] 赵建河. LNG冷能用于液体CO₂及干冰制备过程工艺开发及优化 [D]. 广东广州: 华南理工大学, 2015: 3-17.
- [28] http://www.china.com.cn/haiyang/2017-05/18/content_40842768.htm [DB/OL].