



ТПП РФ



## СТАТЬИ И КОММЕНТАРИИ.

Тематическое приложение

январь 2021

*Перед Вами очередной выпуск тематического приложения к Бюллетеню Экспертно-аналитического центра Союза Нефтегазопромышленников России.*

Материал опубликован в журнале «Газовая промышленность» №12, 2020.

### Газогидраты: краткий информационный обзор современных зарубежных исследований



*Е.Ю. Шиц, д.т.н., доцент, зав. лаб. техногенных газовых гидратов ИПНГ СО РАН (в 2003-2017гг.), эксперт в научно-технической сфере ФГБНУ НИИ РИНКЦЭ, (Иркутск, Россия);*

*В.В. Корякина, м.н.с. лаборатории техногенных газовых гидратов ИПНГ СО РАН ФИЦ ЯНЦ СО РАН, (Якутск, Россия).*



#### Аннотация.

В обзоре приведены данные за последнее десятилетие и на текущем этапе, касающиеся проблем изучения газогидратов в странах, имеющих специализированные научные программы по этому направлению. В результате проведенного анализа оригинальных литературных данных и публикаций, очевидно, что в США, Канаде, Японии, Китае, Индии и странах ЕС широким фронтом проводятся геологоразведочные работы и детальные геофизические исследования, а научная деятельность тесно связана с промышленной сферой и трансфером технологий, связанных с производством метана и природного газа из газогидратных залежей, искусственного получения газогидратов, сепарации и очистки, утилизации и транспортировки газов, опреснения морской воды, предупреждения и борьбы с техногенным гидратообразованием, разработки материалов-накопителей энергии.



**Ключевые слова:** природный газ, газовые гидраты, гидратообразование, обзор исследований, современное состояние

### **Введение**

Количество запасенного в земной коре газообразного метана в форме его гидрата на сегодняшний день оценивается в  $3 \cdot 10^{15} \text{ м}^3$ , из которых 1% может быть потенциально извлечен [1].

Несмотря на то, что за рубежом накоплен огромный фактический материал по проблеме изучения газогидратов как нетрадиционного источника углеводородного сырья (НИУВС), до тех пор, пока не будут созданы рентабельные методы извлечения природного газа из континентальных и морских (субаквальных) газогидратов, научно-исследовательская часть этого этапа не будет являться завершенной.

Современным лидером гонки за новым источником энергии - газогидратным газом, является Япония, где ведутся работы по поиску перспективных месторождений, оценке и успешной опытной разработке найденных залежей гидратов природного газа в Японском море. Далее следуют США и Канада, Китай, Индия. Шельфовыми гидратами активно интересуются Норвегия, Германия, Франция, Италия, Великобритания, Турция, Украина, Малайзия, Вьетнам, Австралия и Чили [2].

Кроме того, все так же требуют решения задачи создания новых доступных, эффективных и безопасных типов ингибиторов процесса гидратообразования, промышленных технологий и реакторов скоростного перевода природного газа или отдельных его компонентов в гидрат с максимальным содержанием газовой фазы и стабильностью с целью длительного хранения продукта в твердом агрегатном состоянии.

### **Основная часть**

**ЯПОНИЯ.** В Японии основные фундаментально-прикладные исследования газовых гидратов осуществляются в государственной исследовательской организации - Национальном институте передовых промышленных наук и технологий AIST.

Производственные проекты по теме газовых гидратов делятся на две основные группы: разработки и внедрения технологий добычи метан-газа и создания технологий получения и транспортировки природного газа в форме гидратов.

Все исследования, связанные с созданием методов добычи природных газогидратов, объединены общим проектом под названием МН21 «Исследовательский консорциум ресурсов гидрата метана в Японии».

Так, в результате выполнения этого проекта с 2002 по 2019 гг. установлено, что в районе Нанкайского желоба содержание метан-газа в гидратсодержащих породах составляет около  $1,1 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$  [3]. Кроме того, проведена первая в мире успешная добыча природного газа из морских месторождений гидрата метана с получением в тестовом режиме в течение 6 дней около 120 тыс.  $\text{м}^3$  газа, а также разработаны и внедрены технологии, которые позволили повысить продолжительность добычи до 24 дней и извлечь 263 тыс.  $\text{м}^3$  газа [4].

Результатом завершения Фазы 4 указанного проекта в 2023-2027 гг. должен стать так называемый проект FEED, связанный с созданием инфраструктуры для коммерциализации крупных месторождений гидрата метана [5].

Стоит отметить смежные проекты в рамках программы МН21, которые проведены японскими исследователями совместно с российскими коллегами на о.Байкал [6,7], индийскими коллегами при изучении гидратов бассейна Кришна-Годавари [8,9].

После успешного проведения в Японии производственных тестовых испытаний по перевозке природного газа в форме его гидрата на небольшие расстояния, исследования продолжаются в областях разработки эффективных методов промышленного получения



газогидратных «пеллет», устойчивых к диссоциации в условиях транспортировки и хранения.

Так, впервые был установлен эффект самоконсервации гидрата метана, получаемого из морской воды, при температурах ниже эвтектической точки, которая в исследованиях для системы NaCl-H<sub>2</sub>O равна 253 К, и предложен механизм этого эффекта [10].

Получило обоснование так называемое явление «памяти» воды, связываемое с наличием в водной среде ультра-мелких газовых пузырьков с диаметром <1 мкм, при котором наблюдается ускоренное вторичное гидратообразование в растворах после разложения газогидрата [11]. В работе [12] установлено, что скорость роста гидрата метана на поверхности льда определяется, преимущественно, массопереносом водной фазы и показано, что увеличение давления пара и высокая подвижность молекул воды при температурах выше  $T \geq 273$  К ответственны за усиление массопереноса молекул воды к зонам роста гидрата.

Установлено, что активность пиразиновых аминопроизводных веществ в качестве термодинамических ингибиторов гидратообразования зависит от пространственной структуры молекулы [13]. В этом же разделе исследований можно выделить работы по математическому моделированию молекулярных механизмов подавления процесса гидратообразования кинетическими полимерными ингибиторами [14,15]. Так, в работе [14] было показано, что эффективное ингибирующее влияние оказывают смеси высокомолекулярных и низкомолекулярных полимеров с широким молекулярно-массовым распределением (ММР). В работе [15] показано, что рост газогидратов подавляется полимерными ингибиторами за счет процесса их адсорбции на кристаллографических плоскостях растущего клатратного соединения, что приводит к образованию вогнутой поверхности гидрата, с увеличением кривизны которой снижается скорость его образования.

В Японии проведены исследования термодинамических, теплофизических, структурных свойств семиклатратных веществ, например, солей трет-бутиламмония, и их влияние на коэффициенты избирательности по углекислому газу или метану [16,17].

Впервые определены механические свойства массивных гидратных отложений Японского моря, извлеченных без нарушения термодинамических условий их существования [18]. Установлено, что массивные гидратные образцы претерпевают хрупкое разрушение при одноосном сжатии с модулями прочности и деформации 3 и 300 МПа, соответственно, что в разы ниже значений, определенных для монокристалла гидрата метана [18].

При исследовании уникальных биоценозов открыты доломитовые сфероидальные микроминералы, которые были образованы при жизнедеятельности органотрофных бактерий [19] и предложен метод увеличения прочности грунтов на месторождениях природных гидратов путем выращивания колоний карбонат-продуцирующих бактерий [20].

На основании математических расчетов и моделирования в работе [21] исследованы вземные газогидраты.

США. В работе [2] отмечается, что США рассматривают ресурсы газогидратов как стратегический резерв. Таким образом, в США не торопятся с началом масштабной добычи газогидратов.

Тем не менее, Геологическая Служба США (USGS) на настоящий момент располагает крупнейшей базой данных, в которую включены результаты сейсморазведки, геолого-геохимических исследований, проведенных в прибрежных водах Атлантического и Тихого океанов, в Мексиканском заливе и на Аляске.

В начале текущего столетия National Energy Technology Laboratory (NETL) разработала и развернула, действующую до настоящего времени, широкомасштабную исследовательскую программу Methane Hydrate R&D Program. К 2020 году основными достижениями этой



программы являются:

1. Создание надежных методов поиска, бурения и отбора проб гидратов на примере месторождения в Мексиканском заливе [22]. Впервые были пробурены самые концентрированные и мощные от 2 до 5 м скопления гидратов метана в мире с гидратонасыщенностью >90%.

2. Визуализация месторождений в Средней Атлантике (MATRIX) [23], в результате чего завершился сбор сейсмических данных с участка, протяженностью более 2000 км дна Атлантического моря, произведен сбор геофизических, геохимических и биологических данных у берегов Нью-Джерси, Делавэра, Мэриленда, Вирджинии и Северной Каролины на глубинах от 100 до 3700 м, определены три глубоководных скопления гидратов и свободного газа, а также установлен факт выбросов газа, в том числе, при разложении газогидратов возрастом около 1000 лет [24].

3. В 2011-2012 годах проведены опытные испытания по добыче газа из гидрата метана на месторождении Iğnik Sikumi (северный склон Аляски) [25], в ходе которых показана принципиальная возможность закачки газа в гидратосодержащие песчаные пласты с целью обмена метан-газа содержащегося в них на углекислый газ.

4. Впервые, на примере месторождений в Средней Атлантике, изучено биологическое взаимодействие гидратов метана с окружающей средой [26].

Фундаментальные исследования газовых клатратов в США проводятся, преимущественно в Colorado School of Mines, к которой аффилированы такие маститые ученые-гидратчики, как E.D. Sloan, C.A. Koh, L.E. Zerpa и др., а также в Institute for Geophysics of the University of Texas, Ohio State University.

Основными результатами, полученными в Colorado School of Mines группой Hydrates in Science, являются: разработанная технология обессоливания морской воды [27], определенные особенности образования гидратов метана в условиях течения эмульсий нефти с различным содержанием воды [28], влияния степени коррозии углеродистой стали на силы адгезии гидратов метана-этана [29], исследования механизмов антиагломерирующего влияния парафинов [30] на рост гидратов и др.

Группой Flow Assurance Colorado School of Mines разработаны предиктивные программные продукты для оценки термодинамических условий гидратообразования на конкретном месторождении (программный пакет CSMGem) [31], прогнозирования и оценки времени диссоциации гидратной пробки в трех различных сценариях (программный пакет CSMPlug) [32], а также для прогноза образования гидратов природного газа в нефтяном трубопроводе (программный пакет CSMHyK) [33].

КАНАДА. Канада, вероятно, одна из первых стран, которая наряду с СССР, начала проводить масштабные фундаментальные исследования в области термодинамики, строения и кинетики образования газовых гидратов. Так, например, в Steacie Institute for Molecular Sciences (г. Оттава) под руководством J. Ripmeester проведены первые в мире исследования молекулярной структуры газогидратов методом ЯМР (ядерного магнитного резонанса) высокого разрешения [34], установлены новые структурные типы [35], а также впервые использован для анализа процесса разложения гидратов метана метод ЯМР-визуализации [36] и др. Знания о молекулярном уровне организации газовых гидратов будут в 2020 г представлены в виде монографии [37].

В the University of British Columbia в г. Ванкувер впервые разработаны кинетические модели гидратообразования и приведено их строгое математическое обоснование [38]. В University of Calgary проводятся исследования геомеханики гидратосодержащих грунтов [39].

В 2006-2008 гг. совместно с Департаментом природных ресурсов Геологической службы



Канады, Японской национальной корпорации по нефти, газу и металлам и участия исследовательского института Auroga, впервые в мире, в тестовом режиме был получен природный газ из отложений гидрата метана в мерзлотных породах района Mallik (дельта р. Макензи на Северо-западе Канады) и была опробована схема опытного непрерывного производства газа с производительностью 2-4 тыс. м<sup>3</sup> в день, и пиковым объемом в 5 тыс. м<sup>3</sup> в день. За 6 дней эксплуатации было добыто 13 тыс. м<sup>3</sup> газа [40] и впервые подтверждена возможность производства газообразного метана из газогидрата песчанистого грунта мерзлотных пород. Этот технически и технологически сложный полномасштабный проект является результатом продолжительных научных исследований.

КИТАЙ. В Китае исследования газогидратов начались в 1990-х годах в Китайском нефтяном университете в Пекине под руководством профессора Чена [41] и продолжаются в центре газовых гидратов Гуанчжоуского института преобразования энергии Китайской академии наук – Guangzhou Institute of Energy Conversion. Кроме того, в Китае насчитывается более 30 исследовательских групп, работающих в различных областях изучения газовых гидратов. Необходимо отметить, что в последние годы научная публикационная активность Китая переориентирована, преимущественно, на внутреннего читателя, что затрудняет в полной мере оценить уровень развития науки и техники этой страны по газогидратной тематике.

Тем не менее, основными направлениями за последние 3 года являются: исследование гидратных образований в илисто-глинистых породах участка Шенху [42]; изучение возможностей применения метода гидроразрыва пласта при добыче гидратного газа в глинистых отложениях [43]; разработка математической модели динамического регулирования скважинного давления и эффективности миграции многофазных смешанных суспензий гидратов природного газа в стволе скважины при псевдооживленной добыче морских гидратов [44] и установки для скоростного синтеза гидратов метана в илисто-глинистой пористой среде, а так же лабораторной in-situ имитации естественной среды их образования [45]; изучение механизмов ингибирующего действия поливинилкапролактамов на рост гидрата структуры КС-I [46]; смешанного ингибирования гидратообразования и коррозии модифицированными поливинилкапролактомами [47], антиагломерантов гидратообразования в водонефтяных системах [48], имидазолиевых ионных жидкостей в ингибировании [49]; исследование гидратов циклопентана как улавливателя CO<sub>2</sub> [50], селективного поглощения диоксида углерода гидратами на основе тетрабутиламмониевых солей - бромиды (ТБАБ), фториды (ТБАФ), в том числе и из топливных газов, синтез-газа, пластовых газов и газовых смесей [51,52]; разработка нового метода опреснения на основе гидратов (HyDesal) с использованием энергии СПГ [53] и очистки сточных вод от тяжелых металлов методом гидратообразования [54], а также исследования процесса образования гидрата метана с использованием углеродных нанотрубок с привитыми металлическими наночастицами в качестве промотора [55].

Приоритетным направлением фундаментальных исследований в Китае является разработка технологий добычи природного газа из газогидратных морских отложений в Южно-Китайском, Восточно-Китайском морях, тундровой зоне Цинхай-Тибетского плато и на северо-востоке вечно-мерзлотной зоны Китая.

В Китае разрабатывается принципиально новая технология псевдооживленной добычи твердофазного гидрата метана из морских илистых и глинистых отложений [56], физическая модель и математическое обоснование которой приведены в работе [57]. Технология прошла успешное опытное тестирование в 2017 г. [58] и признана эффективной при разработке газогидратов илисто-глинистых коллекторов, которые составляют более 90% всех



запасов морских газогидратов на планете [59].

Таким образом, по общему признанию научной общественности Китай добился получения важнейших фундаментальных результатов, осуществил прорывные инновации при создании инженерного оборудования, однако все еще отстает от США и Японии в технологических возможностях глубоководной добычи газогидратного сырья. Однако, несмотря на мировой кризис в связи с пандемией COVID-19, Китай планирует коммерциализировать газогидратный метан уже к 2030 г. [60].

ИНДИЯ. Фундаментальными результатами исследований Индийского института технологии, Национального института геофизических исследований Совета по научным и промышленным исследованиям др., являются:

- эффект ускорения роста гидратов метана в присутствии порошков растений [61];
- показанная высокая эффективность слабых растворов аминокислот метионина и фенилаланина (0,5 мас.%) [62] и аминокислот L-триптофана (500 ppm) [63] в ускорении образования смешанных гидратов;

- факт ускорения гидратообразования биологическими ПАВ –рамнолипидами бактерий *Pseudomonas*, и сдвиг температур начала кристаллизации газогидрата в присутствии рамнолипидов в сторону более высоких значений [64];

- представленная в работе [65] теоретическая формулировка явления обмена CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> в гидратной фазе на мерзлотных и морских месторождениях, и предложенная в [66] первая термодинамическая модель замещения клатратного метана углекислым газом или его смесью с азотом, учитывающая наличие в системе солей, распределение размеров пор, а также эффект поверхностного натяжения;

- проведенный в [67], посредством квантово-механического расчета, подбор добавок, способных усиливать диссоциацию газогидратов и их последующая экспериментальная апробация в условиях смешанного воздействия на газогидратные образования и факт преобладающей эффективности добавки аминокислот гистидина и бицина при концентрациях 1 мас.% при температуре 283K в процессе диссоциации гидрата метана.

Кроме того, во время экспедиции NGHP-02, результаты каротажа, отбора керна и испытаний подтвердили наличие самых мощных в мире (2.7-3.5 трлн. м<sup>3</sup>), высококонцентрированных скоплений газовых гидратов в крупнозернистых, богатых песком отложениях на большей части бассейна Кришна-Годавари [68]. Полные результаты экспедиции NGHP-02 приведены в публикациях [68,69].

СТРАНЫ ЕВРОПЫ. В ЕС исследования газогидратов, в том числе, в научных экспедициях, проводятся крупными университетами и государственными исследовательскими организациями.

Ввиду отсутствия острой необходимости стран Европейского Союза в дополнительных энергоресурсах, гидратные месторождения Европы, находящиеся у берегов Гренландии, у западного побережья Шпицбергена, Баренцева моря, средней норвежской окраины, Кадисского залива, части восточного Средиземноморья, Мраморном и Черном морях [70] еще мало изучены. На сегодняшний день существует единственный проект по исследованию гидратных проявлений на территории Европы это - «Морской газовый гидрат - исконный ресурс природного газа для Европы» -MIGRATE [71], в который включились практически все страны Европейского Союза (ЕС). Целью проекта MIGRATE является выбор перспективного целевого участка для многоцелевых производственных испытаний.

С 2016 года в Норвежском Центре по изучению процессов улавливания и хранения CO<sub>2</sub> – Norwegian CO<sub>2</sub> Capture and Storage Research Center (NCCS), в рамках программы экологических исследований в области энергетики FME, проводятся интенсивные



исследования в области проблем утилизации углекислого газа в Северном море [72]. Этот амбициозный проект включает в себя разработку множества технологий по улавливанию углекислого газа из промышленных отбросов производственных предприятий Европы, создания сети трубопроводного транспорта газа в Норвегию и хранения CO<sub>2</sub> в морских отложениях Северного моря.

В 2019 г. работа по изучению самоуплотнения гидратов углекислого газа в пластовых условиях Свальбарда в Арктической Норвегии [73] была удостоена Приза как лучшая научная работа года [74], что свидетельствует об огромном потенциале газогидратных технологий в области хранения парниковых газов.

Публикации ученых ЕС за период 2019-2020 гг., касаются проблем борьбы с гидратообразованием, изучением низкодозовых ингибиторов гидратообразования, использованием газогидратных технологий в транспортировке углеводородов, секвестровании парниковых газов, кинетики и термодинамики замещения метана углекислым газом, в том числе на месторождениях мерзлотных зон представлены в работах [75,76]; геофизики месторождений газогидратов – в [70, 77]; изучения фундаментальных проблем технологий добычи метан-газа из природных гидратов методами снижения давления и замещения на CO<sub>2</sub> [70,78]; определения роли арктических газогидратов, разработки геофизических методов сбора информации и 3D-картографирования коллекторов [70,79]; а также влияния глобального потепления на экологию газогидратных месторождений и оценке экологических рисков [70, 80].

#### **Заключение**

Таким образом, видно, что на современном этапе, традиционно в США, Канаде, Японии, Индии, Китае и странах ЕС изучаются, как и во всем мире, фундаментальные вопросы термодинамики и кинетики образования газогидратов в различных средах, ведется поиск новых поколений ингибиторов, изучается структура, исследуются основы гидратных явлений и механизмов, имеющие целью применения результатов на практике для извлечения газа из природных газогидратных месторождений, предотвращения техногенного гидратообразования, искусственного получения газогидратов для их транспортировки и хранения, а также секвестрации парниковых газов.



**Список литературы:**

1. Boswell R., Collett T. S. Current perspectives on gas hydrate resources // *Energy & Environmental Science*. 2011. Vol. 4; Issue 4. P. 1206–1215.
2. Гудзенко В.Т., Вариничев А.А., Громов М.П. Мировая экономика и газогидраты // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2018. №10. С.43-57.
3. Fujii T., Saeki T., Kobayashi T., Inamori T., Hayashi M., Takano O., Yokoi K. Resource Assessment of Methane Hydrate by Applying a Probabilistic Approach in the Eastern Nankai Trough, Japan // *Journal of Geography (Chigaku Zasshi)*. 2009. Vol. 118; Issue 5. P. 814–834.
4. Yamamoto K., Wang X.-X., Tamaki M., Suzuki K. The second offshore production of methane hydrate in the Nankai Trough and gas production behavior from a heterogeneous methane hydrate reservoir // *RSC Advances*. 2019. Vol.9; Issue 45. P. 25987–26013.
5. Материалы 34-ого Собрания Исследовательской группы по разработке гидрата метана Министерства экономики, торговли и промышленности Японии (METI) от 16.10.2019: Исследование и разработка гидрата метана пластового типа. Этап 4 (План выполнения на 2019-2022 гг.). Режим доступа: [https://www.meti.go.jp/shingikai/energy\\_environment/methane\\_hydrate/pdf/034\\_05\\_00.pdf](https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/methane_hydrate/pdf/034_05_00.pdf) (на японском языке).
6. Khlystov O.M., Khabuev A.V., Minami H., Hachikubo A., Krylov A.A. Gas hydrates in Lake Baikal // *Limnology and Freshwater Biology*. 2018. Vol.1. P. 66-70.
7. Manakov A.Y., Khlystov O.M., Hachikubo A., Minami Kh., Yamashita S., Khabuev A., Ogienko A.G., Ildyakov A.V., Kalmychkov G.V., Rodionova T.V. Structural Studies of Lake Baikal Natural Gas Hydrates // *Journal of Structural Chemistry*. 2019. Vol. 60. P. 1437–1455.
8. Oshima M., Suzuki K., Yoneda J., Kato A., Kida M., Konno Y., Muraoka M., Jin Y., Nagao J., Tenma N. Lithological properties of natural gas hydrate-bearing sediments in pressure-cores recovered from the Krishna–Godavari Basin // *Marine and Petroleum Geology*. 2019. Vol. 108. P. 439-470.
9. Jin Y., Konno Y., Yoneda J., Kida M., Nagao J. In Situ Methane Hydrate Morphology Investigation: Natural Gas Hydrate-Bearing Sediment Recovered from the Eastern Nankai Trough Area // *Energy & Fuels*. 2016. Vol. 30; Issue.7. P. 5547–5554.
10. Takeya S., Mimachi H., Murayama T. Methane storage in water frameworks: Self-preservation of methane hydrate pellets formed from NaCl solutions // *Applied Energy*. 2018. Vol. 230. P. 86–93.
11. Uchida T, Miyoshi H, Sugibuchi R, Suzuta A, Yamazaki K and Gohara K. Contribution of ultra-fine bubbles to promoting effect on propane hydrate formation // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – Vol. 8. 480.
12. Nagashima H. D., Oshima M., Jin Y. Film-Growth Rates of Methane Hydrate on Ice Surfaces // *Journal of Crystal Growth*. – 2020. – Vol. 537. – Article ID 125595.
13. Yagasaki T., Matsumoto M., Tanaka H. Molecular Dynamics Study of Kinetic Hydrate Inhibitors: The Optimal Inhibitor Size and Effect of Guest Species // *Journal of Physical Chemistry C*. 2019. Vol.123. P. 1806-1816.
14. Kida M., Goda H., Sakagami H., Minami H. CO<sub>2</sub> capture from CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub> mixture by gas–solid contact with tetrahydrofuran clathrate hydrate // *Chemical Physics*. 2020. Article 110863.
15. Yagasaki T., Matsumoto M., Tanaka H. Adsorption of Kinetic Hydrate Inhibitors on Growing Surfaces: A Molecular Dynamics Study // *Journal of Physical Chemistry B*. 2017. Vol. 122; Issue 13. P. 3396–3406.
16. Jin Y., Oshima M., Nagao J. Pyrazine Analogues on Clathrate Hydrates in Methane–





Water Systems // Journal of Chemical & Engineering Data. 2020. – in press.

17. Hashimoto H., Yamaguchi T., Ozeki H., Muromachi S. Structure-driven CO<sub>2</sub> selectivity and gas capacity of ionic clathrate hydrates // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. Article 17216.

18. Yoneda Y., Kida M., Konno Y., Jin Y., Morita S., Tenma N. In Situ Mechanical Properties of Shallow Gas Hydrate Deposits in the Deep Seabed // Geophysical research letters. 2019. Vol.49. P. 14459-14468.

19. Snyder G. T., Matsumoto R., Suzuki Y., Kouduka M., Kakizaki Y., Zhang N., Imajo T. Evidence in the Japan Sea of microdolomite mineralization within gas hydrate microbiomes // Scientific Reports. 2020. Vol. 10. Article 1876.

20. Hata T., Saracho A.C., Haigh S.K., Yoneda J., Yamamoto K. Microbial-induced carbonate precipitation applicability with the Methane Hydrate-bearing layer microbe// Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2020. Article 103490.

21. Kamata S., Nimmo F., Sekine Y., Kuramoto K., Noguchi N., Kimura J., Tani A. Pluto's ocean is capped and insulated by gas hydrates // Nature Geoscience. 2019. Vol. 12; No.6. P. 407–410.

22. Collett T.S., Lee M.W., Zyrianova M.V., Mrozewski S.A., Guerin G., Cook A.E., Goldberg D.S. Gulf of Mexico Gas Hydrate Joint Industry Project Leg II logging-while-drilling data acquisition and analysis // Marine and Petroleum Geology. 2012. Vol.34; No.1. P. 41–61.

23. Ruppel C., Miller N.C., Frye M., Baldwin W., Foster D., Shedd W., Palmes S. U.S. Mid-Atlantic resource imaging experiment (MATRIX) constrains gas hydrate distribution // Fire in the Ice: DOE NETL Methane Hydrates newsletter. 2019. Vol. 19. P. 6-8.

24. Skarke A., Ruppel C., Kodis M., Brothers D., Lobecker E. Widespread methane leakage from the sea floor on the northern US Atlantic margin // Nature Geoscience. Vol. 7; Issue 9. P. 657–661.

25. Boswell R., Schoderbek D., Collett T.S., Ohtsuki S., White M., Anderson B.J. The Iñiik Sikumi Field Experiment, Alaska North Slope: Design, Operations, and Implications for CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> Exchange in Gas Hydrate Reservoirs // Energy&Fuels. 2017. Vol.31; No. 1. P. 140–153.

26. Bourque J.R., Robertson C.M., Brooke S., Demopoulos A.W.J. Macrofaunal communities associated with chemosynthetic habitats from the U.S. Atlantic margin: A comparison among depth and habitat types // Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 2017. Vol.137. P. 42–55.

27. Khan M.N., Peters C.J., Koh C.A. Desalination using gas hydrates: The role of crystal nucleation, growth and separation // Desalination. 2019. Vol.468. Article 114049. P. 1-10.

28. Wang Y., Koh C.A., Dapena J.A., Zerpa L.E. A transient simulation model to predict hydrate formation rate in both oil-and water-dominated systems in pipelines // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2018. Vol. 58. P. 126-134.

29. Wang S., Hu S., Brown E.P., Nakatsuka M.A., Zhao J., Yang M., Song Y., Koh C.A. High Pressure Micromechanical Force Measurements of the Effects of Surface Corrosion and Salinity on CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> Hydrate Particle–Surface Interactions // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19; Issue 20. P. 13307-13315.

30. Wang W., Huang Q., Hu S., Zhang P., Koh C.A. Influence of Wax on Cyclopentane Clathrate Hydrate Cohesive Forces and Interfacial Properties // Energy & Fuels. 2020. Vol.34. P. 1482-1491.

31. Ballard A.L. A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-Phase Equilibria Program / Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines. 2002. 382 p. Available online <https://mountainscholar.org/handle/11124/78793>



32. Davies S.R., Selim M.S., Sloan E.D., Bollavaram P., Peters D.J. Hydrate plug dissociation // *AIChE Journal*. 2006. Vol.52; Issue 12. P. 4016–4027.
33. Turner D.J., Boxall J., Yang S., Kleehammer D.M., Koh C.A., Miller K.T., Sloan E.D. Development of a Hydrate Kinetic Model and its Incorporation into the OLGA2000® Transient Multiphase Flow Simulator // *Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates*. Paper No. 4018, P. 1231-1240, Trondheim, Norway (2005).
34. Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I. Low-Temperature Cross-Polarization/Magic Angle Spinning Carbon-13 NMR of Solid Methane Hydrates: Structure, Cage Occupancy, and Hydration Number // *Journal of Physical Chemistry*. 1988. Vol. 92; Issue 2. P. 337–339.
35. Ripmeester J., Tse J., Ratcliffe C., Powell B. A new clathrate hydrate structure // *Nature*. 1987. Vol.325. P. 135–136.
36. Moudrakovski I.L., Ratcliffe C.I., McLaurin G.E., Simard B., Ripmeester J.A. Hydrate Layers on Ice Particles and Superheated Ice: a <sup>1</sup>H NMR Microimaging Study // *Journal of Physical Chemistry A*. 1999. Vol. 103; Issue 26. P. 4969–4972.
37. Ripmeester J.A., Alavi S. *The molecular science of clathrate hydrates*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2020. 500 p.
38. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane // *Chemical Engineering Science*. 1987. Vol. 42; Issue 11. P. 2659–2666.
39. Yan R., Hayley J.L., Priest J.A. Modeling Water Retention Curve of Hydrate-Bearing Sediment // *International Journal of Geomechanics*. 2020. Vol. 20; Issue 2. P. 1–6.
40. Yamamoto K. Production Techniques for Methane Hydrate Resources and Field Test Programs // *Journal of Geography (ChigakuZasshi)*. 2009. Vol. 118; No.5. P. 913–934.
41. Xu C., Li X., Yan K., Ruan X., Chen Z., Xia Z. Research progress in hydrate-based technologies and processes in China: A review // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2018. Vol.27; Issue 9. P. 1998-2013.
42. Sun J., Li C., Hao X., Liu C., Chen Q., Wang D. Study of the Surface Morphology of Gas Hydrate // *Journal of Ocean University of China*. 2020. Vol. 19; Issue 2. – P. 331-338.
43. Yang L., Shi F., Yang J. Experimental Studies on Hydraulic Fracturing in Hydrate Sediment // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2020. Vol. 56. P. 107–114.
44. Tang Y., Yao J., Wang G., He Y., Sun P. Analysis of Multi-Phase Mixed Slurry Horizontal Section Migration Efficiency in Natural Gas Hydrate Drilling and Production Method Based on Double-Layer Continuous Pipe and Double Gradient Drilling // *Energies*. 2020. Vol. 13. Article No. 3792.
45. Li H., Zhao J., Liu A., Zhang L., Wei N., Wu K., Zhou S., Pei J., Zhang W., Yang L., Ji H. Experiment and evaluation on the in-situ rapid preparation of marine non-diagenetic natural gas hydrate // *Natural Gas Industry B*. 2020. Vol.7. P. 93-100.
46. Ren J.-J., Lu Z.-L., Long Z., Liang D. Experimental study on the kinetic effect of N-butyl-N-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate and poly(N-vinyl-caprolactam) on CH<sub>4</sub> hydrate formation // *RSC Advances*. 2020. Vol.10; Issue 26. P. 15320–15327.
47. Sheng Q., Silveira K.C., Tian W., Fong C., Maeda N., Gubner R., Wood C.D. Simultaneous Hydrate and Corrosion Inhibition with Modified Poly(vinylcaprolactam) Polymers // *Energy & Fuels*. 2017. Vol 31; Issue 7. P. 6724–6731.
48. Dong S., Liu C., Han W., Li M., Zhang J., Chen G. The Effect of the Hydrate Antiagglomerant on Hydrate Crystallization at the Oil–Water Interface // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5; Issue 7. P. 3315-3321.
49. Long Z., He Y., Zhou X., Li D., Liang D. Phase behavior of methane hydrate in the



presence of imidazolium ionic liquids and their mixtures // *Fluid Phase Equilibria*. 2017. Vol. 439. P.1-8.

50. Yu Y.-S., Zhang Q.-Z., Li X.-S., Chen C., Zhou S.-D. Kinetics, compositions and structures of carbon dioxide/hydrogen hydrate formation in the presence of cyclopentane // *Applied Energy*. 2020. Vol. 265, Article No. 114808.

51. Yu Y.-S., Xu C.-G., Li X.-S. Crystal morphology-based kinetic study of carbon dioxide-hydrogen-tetra- n -butyl ammonium bromide hydrates formation in a static system // *Energy*. 2018. Vol. 143. P. 546–553.

52. Wang Y., Deng Y., Guo X., Sun Q., Liu A., Zhang G., Yue G., Yang L. Experimental and modeling investigation on separation of methane from coal seam gas (CSG) using hydrate formation // *Energy*. 2018. Vol. 150. P. 377–395.

53. Chong Z.R., He T., Babu P., Zheng J., Linga P. Economic evaluation of energy efficient hydrate based desalination utilizing cold energy from liquefied natural gas (LNG) // *Desalination*. 2019. Vol. 463. P. 69–80.

54. Yang Y., Zhou H., Li F., Shi C., Wang S., Ling Z. Cyclopentane hydrate-based processes for treating heavy metal containing wastewater // *E3S Web of Conferences*. 2019. Vol. 118, Article No.04039.

55. Song Y.-M., Wang F., Guo G., Luo S.-J., Guo R.-B. Energy-efficient storage of methane in the formed hydrates with metal nanoparticles-grafted carbon nanotubes as promoter// *Applied Energy*. 2018. Vol. 224. P. 175–183.

56. Patent CN103628880A. Green mining system of natural gas hydrate from non-lithified stratum of deep-sea seabed superficial layers / Zhou S.W., Li Q.P., Chen W.Z. et al. *Appl.* 21.11.2013; *Publ.* 12.03.2014. [Electronic Resource]. Режим доступа: <https://patentimages.storage.googleapis.com/24/b2/9a/1e91b69f69dbae/CN103628880A.pdf>

57. Wei N., Sun W., Meng Y., Liu A., Zhao J., Zhou S., Zhang L., Li Q. Multiphase non equilibrium pipe flow behaviors in the solid fluidization exploitation of marine natural gas hydrate reservoir // *Energy Science & Engineering*. 2018. Vol.6; Issue 6. P. 760-782.

58. Zhou S., Li Q., Lv X., Fu Q., Zhu J. Key issues in development of offshore natural gas hydrate // *Frontiers in Energy*. 2020. Published online 10 July 2020. DOI:10.1007/s11708-020-0684-1

59. Boswell R., Collett T.S. Current perspectives on gas hydrate resources // *Energy Environment Science*. 2011. Vol. 4; Issue 4. P. 1206–1215.

60. Xiaoming W., Shangyou N., Yunshi W. Special Report 1: A Study of China's Energy Supply Revolution / In: Shell International B.V., The Development Research Center (DRC) of the State Council of the People's Republic of China (eds) *China's Energy Revolution in the Context of the Global Energy Transition. Advances in Oil and Gas Exploration & Production*. Springer, 2020. DOI:10.1007/978-3-030-40154-2\_2

61. Kiran B.S., Prasad P.S.R. Storage of Methane Gas in the Form of Clathrates in the Presence of Natural Bioadditives // *ACS Omega*. 2018. Vol. 3; No.12. P. 18984–18989.

62. Prasad P.S.R., Kiran B.S. Clathrate Hydrates of Greenhouse Gases in the Presence of Natural Amino Acids: Storage, Transportation and Separation Applications. // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. Article No. 8560.

63. Bhattacharjee G., Veluswamy H.P., Kumar R., Linga P. Rapid methane storage via sll hydrates at ambient temperature // *Applied Energy*. 2020. Vol. 269. Article No. 115142.

64. Arora A., Cameotra S., Kumar R., Balomajumder C., Singh A.K., Santhakumari B., Kumar P., Laik S. Biosurfactant as a Promoter of Methane Hydrate Formation: Thermodynamic and Kinetic Studies. // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. Article No. 20893.



65. Palodkar A.V., Jana A.K. Fundamental of swapping phenomena in naturally occurring gas hydrates // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. Article No. 16563.
66. Palodkar A.V., Jana A.K. Modeling recovery of natural gas from hydrate reservoirs with carbon dioxide sequestration: Validation with Iġnik Sikumi field data // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. Article No. 18901.
67. Bhattacharjee G., Choudhary N., Barmecha V., Kushwaha O.S., Pande N.K., Chugh P., Roy S., Kumar R. Methane recovery from marine gas hydrates: A bench scale study in presence of low dosage benign additives // *Applied Energy*. 2019. Vol. 253. Article No. 113566.
68. Shukla K.M., Collett T.S., Kumar P., Yadav U.S., Boswell R., Frye M., Riedel M., Kaur I., Vishwanath K. National Gas Hydrate Program expedition 02: Identification of gas hydrate prospects in the Krishna-Godavari Basin, offshore India // *Marine and Petroleum Geology*. 2018. Vol.108. P.167-184.
69. Collett T.S., Boswell R., Waite W.F., Kumar P., Roy S.K., Chopra K., Singhe S.K., Yamada Y., Tenma N., Pohlman J., Zyrianova M. India National Gas Hydrate Program Expedition 02 Summary of Scientific Results: Gas hydrate systems along the eastern continental margin of India // *Marine and Petroleum Geology*. 2019. Vol.108. P. 39-142.
70. Minshull T.A., Marín-Moreno H., Betlem P. et al. Hydrate occurrence in Europe: A review of available evidence // *Marine and Petroleum Geology*. 2019. Vol. 111. P. 735-764.
71. Klar A., Deerberg G., Janicki G., Schicks J., Riedel M., Fietzek P., Mosch T., Tinivella U., De La Fuente Ruiz M., Gatt P., Schwalenberg K., Heeschen K., Bialas J., Pinkert S., Tang A.M., Kvamme B., Spangenberg E., English N., Bertrand C., Parlaktuna M., Sahoo S.K., Bouillot B., Desmedt A., Wallmann K. Marine gas hydrate technology: state of the art and future possibilities for Europe: WG2 report, COST Action ES 1405, 2019.
72. Brunsvold A., Tangen G., Størset S.Ø., Dawson J., Braathen A., Steenstrup-Duch A., Aarli R., Mølnevik M.J. The Norwegian CCS Research Centre (NCCS): facilitating industry-driven innovation for fast-track CCS deployment // *Clean Energy*. 2020. Vol.4; Issue 2. P. 158-168.
73. Almenningen S., Betlem P., Hussain A., Roy S., Senger K., Ersland G. Demonstrating the potential of CO<sub>2</sub> hydrate self-sealing in Svalbard, Arctic Norway // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2019. Vol. 89. P. 1–8.
74. NCCS Interview: Award-Winning CO<sub>2</sub> Hydrate Research / Published online 2 August 2020. <https://blog.sintef.com/sintefenergy/ccs/nccs-interview-award-winning-co2-hydrate-research/>
75. Hassanpouryouzband A., Yang J., Okwananke A., Burgass R., Tohidi B., Chuvilin E., Istomin V., Bukhanov B. An Experimental Investigation on the Kinetics of Integrated Methane Recovery and CO<sub>2</sub> Sequestration by Injection of Flue Gas into Permafrost Methane Hydrate Reservoirs // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9; Article No.16206.
76. Hassanpouryouzband A., Yang J., Tohidi B., Chuvilin E.M., Istomin V., Bukhanov B.A. Geological CO<sub>2</sub> Capture and Storage with Flue Gas Hydrate Formation in Frozen and Unfrozen Sediments: Method Development, Real Time-Scale Kinetic Characteristics, Efficiency, and Clathrate Structural Transition // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. Vol.7. P. 5338-5345.
77. De La Fuente M.; Vaunat J.; Marin-Moreno H. A densification mechanism to model the mechanical effect of methane hydrates in sandy sediments // *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*. 2020. Vol. 44; Issue 6. P. 782-802.
78. Lee Y., Deusner C., Kossel E., Choi W., Seo Y., Haeckel M. Influence of CH<sub>4</sub> hydrate exploitation using depressurization and replacement methods on mechanical strength of hydrate-bearing sediment // *Applied Energy*. 2020. Vol. 277. Article No. 115569.
79. Singhroha S., Bünz S., Plaza-Faverola A., Chand S. Detection of Gas Hydrates in



Faults Using Azimuthal Seismic Velocity Analysis, Vestnesa Ridge, W-Svalbard Margin //JGR Solid Earth. 2020. Vol. 125; Issue 2. Article No. e2019JB017949.

80. Kvamme B. Consistent Thermodynamic Calculations for Hydrate Properties and Hydrate Phase Transitions // Journal of Chemical & Engineering Data. 2020. Vol.65; Issue 5. P. 2872-2893.

---

*Ответственный редактор*

*Сергей Черных*

---

*При использовании данного материала обязательна ссылка на источник*  
*info@sngpr.ru.com* *www.sngpr.ru.com*