

УДК 622.272.6

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЗОГИДРАТОВИ НОВЫЕ ПУТИ МЫШЛЕНИЯ

Сян Хуа, В.В. Кадет, А. С. Оганов, С.Л. Симоняц

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: xiang.h@gubkin.ru

Природные газовые гидраты представляют собой новый вид экологически чистого источника энергии обладающий огромными запасами. В данной статье сравниваются основы различных методов разработки месторождений газогидратов, и обсуждается ограниченность и проблемы их применения. Статья предлагает новый метод «сжижения твердого состояния» предлагающий решение научных и технических проблем, связанных с добычей газа из газогидратов в морских недиагенетических коллекторах Южно-Китайского моря. Также приводит общее заключение для будущих исследований и разработок в области добычи газа из гидратов.

Ключевые слова: разработки месторождений газогидратов, метод нагрева, метод снижения давления, метод инъекции химического ингибитора, метод замещения CO₂, псевдоожигение твердого состояния.

ВВЕДЕНИЕ

Гидраты природного газа (далее гидраты) привлекают внимание как новый источник энергии [1]. Содержание углерода в гидратах может составлять 10 трлн. т, что в два раза превышает содержание углерода во всех вместе взятых мировых запасах угля, нефти и традиционного природного газа [2]. По оценкам, на 20,7% площади суши и 90% площади мирового океана имеются условия, способствующие образованию гидратов [3]. Запасы природного газа в газогидратах морских отложений огромны, по консервативной оценке они составляют $2,83 \times 10^{15}$ м³, что в 100 раз превышает запасы природного газа в газогидратах на суше [4]. Гидраты природного газа считаются самым перспективным источником углеводородной энергии в XXI веке. Поэтому, безопасные и эффективные способы разработки гидратных залежей стали объектом пристального интереса в мире. В условиях низкой температуры и высокого давления молекулы природного газа и молекулы воды образуют гидрат, где молекулы газа обернуты в клетку, образованную молекулами воды, и формируют стабильную кристаллическую структуру. Для освобождения молекул газа из кристаллической структуры, требуется преодолеть ван-дер-ваальсову силу [1], возникающую между молекулами газа и молекулами воды. Это является определяющим отличием методов разработки газовых гидратов и методов разработки традиционных месторождений нефти и газа.

В связи с колоссальными затратами, технологической новизной и высокими экологическими рисками, связанными с разработкой гидратов природного газа, необходимы дальнейшие исследования технологий его добычи. В настоящее время исследования технологии добычи гидратов в основном по-прежнему проводятся в лабораториях.

После десятилетий экспериментов и исследований цифровых моделей, было накоплено большое количество данных, которые предоставили ценную информацию для пробной разработки залежей гидратов природного газа.

Методы разработки газогидратных месторождений [5-11]

Проект	Особенность залежи	Тип залежи	Способ разработки
Мессояхское месторождение СССР (1967)	глубина 700 ~ 800 м; толщина 84 м; песчаник	Область гравийной вечной мерзлоты	метод снижения давления, метод закачки химического ингибитора
Маккензи, Канада (2002, 2007-2008)	глубина 800 ~ 1100 м; Толщина 110 м; Песчаник	Область гравийной вечной мерзлоты	2002 г , метод нагрева 2007 г , метод снижения давления, метод нагрева 2008 г , метод снижения давления
Норт Слоуп (район на Аляске) (2008, 2012)	толщина 40 ~ 130 м; насыщаемость 75%; песчаник	Область гравийной вечной мерзлоты	метод снижения давления, метод замещения CO ₂
Японское море (2013)	глубина воды 1000 м; глубина захоронения 300 м; песчаник	морская залежь средне-крупнозернистого песка	метод снижения давления
Впадины южного побережья Японского моря (2017)	толщина 50 м	морская залежь средне-крупнозернистого песка	метод снижения давления
Южно-Китайское море shenhu (2017)	глубина воды 1266 м; захоронения 203 ~ 277 м;	залежь глинистого песчаника	метод извлечения флюида
Южно-Китайское море liwan (2017)	глубина воды 1310 м; захоронения 117	непородообразующая залежь газгидратов	метод сжижения твердой фазы

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЗОГИДРАТОВИ НОВЫЕ ПУТИ МЫШЛЕНИЯ

	~196 м;		
--	---------	--	--

Данные опытные участки предоставили большой объем данных и дали старт индустриализации разработки гидратов природного газа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.

1.1 Анализ методов разработки газовых гидратов

Изначально, рассматриваются способы извлечения природного газа из залежей газовых гидратов методами снижения пластового давления, нагревом и введением ингибитора.

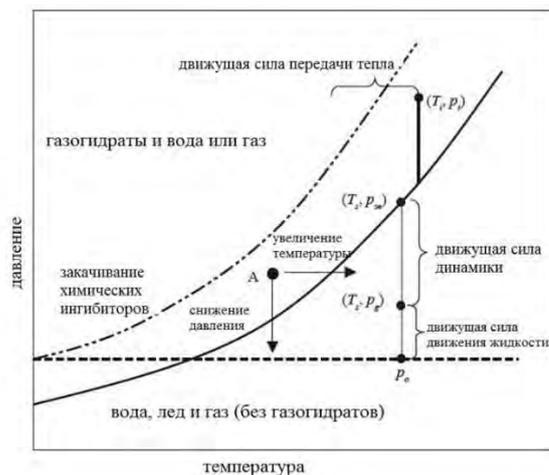


Рис. 1. Принципиальная схема различных методов извлечения газа из газогидратов.

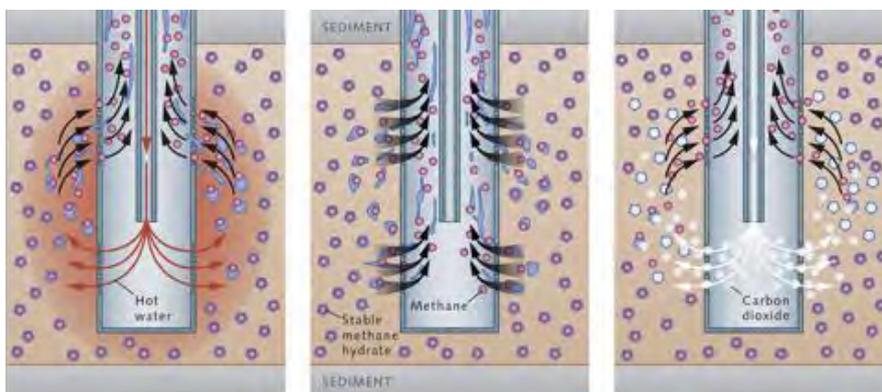


Рис. 2. Основные методы добычи газа из газогидрата: метод нагрева (слева), метод снижения давления (средняя) и метод замещения CO₂ (справа).

1.2 Метод нагрева

Принцип метода нагрева заключается в повышении температуры гидратной залежи выше равновесной температуры существования гидрата, соответствующей поровому давлению в этой области, с целью разложения кристаллической структуры гидрата [12,13]. К основным методам нагрева гидратной залежи относятся: закачивание в пласт, содержащий гидрат, горячего агента (пара или другой термальной жидкости) или использование технологии «подземного отопления», такового как электромагнитный или прямой микроволновой нагрев.

При нагнетании в пласт залежь гидрата горячей воды происходит большая потеря тепла, метод является очень затратным и имеет плохую экономическую отдачу. При прямом нагревании источник тепла непосредственно вводится в гидратную залежь, что сокращает потери тепла. Данный метод применим к различным типам гидратных ресурсов в разных геологических условиях [13]. Преимущество методов, основанных на тепловом воздействии на пласт, заключается в том, что имеется возможность эффективного контроля скорости разложения гидратов. Данный метод приводит к большому количеству потерь тепла, а способность и технология подачи тепла также ограничивают использование данного метода.

Исследование закачки горячей воды в пласт показало [14], что при равных условиях насыщения породы гидратом, чем выше температура нагнетаемой воды, тем выше скорость распространения теплового потока, и тем быстрее происходит разложение гидратов. Тем самым скорость закачки воды и ее температура, играют ведущую роль в ускорении процесса разложения гидратов. Энергетический анализ данного исследования показывает, что чем выше скорость, тем выше энергетическая и тепловая эффективность. В пористой среде с высокой относительной проницаемостью, в слои гидратов с различными насыщениями (16%, 32%, 48%, 64%) нагнетали горячую соленую воду; было

установлено, что

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(S_a \rho_g E_g) + \frac{\partial}{\partial z}(S_a \rho_g E_g v_g) = q_g \\ \frac{\partial}{\partial t}(S_a \rho_l E_l) + \frac{\partial}{\partial z}(S_a \rho_l E_l v_l) = q_l \end{cases} \quad \text{о когда насыщение гидрата}$$

составляет менее 48%, скорость разложения происходит быстрее, и газ может быть своевременно выведен из места разложения [15]. Эксперименты с использованием метода точечного электрического нагрева показали, что интенсивность прогрева гидратной залежи была незначительной, время разложения

гидратов было долгим, эффективность использования энергии была низкой, а стоимость высокой [16].

1.3 Метод снижения пластового давления

Принцип метода снижения пластового давления заключается в снижении порового давления в гидратной залежи и понижении температуры до соответствующего равновесного давления гидратной фазы, соответствующей температуре в этой области, что приводит к нарушению состояния стабильности гидрата и его разложению [17]. Снижение давления в большинстве случаев производится за счет уменьшения давления свободного газа, находящегося под слоем гидрата, или же за счет извлечения воды. Метод снижения давления в процессе разработки гидратов не требует подведения тепла к залежи и не требует других затрат, как следствие имеет низкую стоимость реализации, он является лучшим методом среди всех методов разработки гидратных залежей. С помощью данного метода возможно осуществление широкомасштабных разработок гидратов. По сравнению с другими методами, метод снижения давления был изучен наиболее широко и углубленно. Первоначально метод описывал только правила изменения параметров давления и скорость образования газа и воды, позднее метод развился до всестороннего рассмотрения всех слоев залежи, закономерности условий снижения давления, а также получил теоретическое обоснование [18]. Эксперименты показывают, что процесс снижения давления в гидратной залежи обычно можно разделить на три этапа: быстрое разложение, медленное разложение и обычное разложение, если гидраты в залежи распределены равномерно, может возникнуть разложение переднего края [19]. Разложение гидрата представляет собой эндотермический процесс, поскольку оно вызывает локальное снижение температуры, а это может привести к замедлению или остановке процесса разложения. Поэтому для поддержания устойчивого и эффективного выделения газа метод снижения давления требует определенного постоянного поддержания теплового градиента или подвода дополнительного тепла [20,21]. Факторы, влияющие на эффективность процесса, в основном включают величину снижения давления, начальную температуру в залежи, начальную степень насыщения породы гидратом и характеристики осадочного слоя. Среди них, доминирующую роль в процессе разложения гидрата играет амплитуда декомпрессии. Чем больше величина декомпрессии, тем быстрее происходит разложение гидрата [22]. Влияние температуры окружающей среды на скорость разложения в основном отражается на давлении в гидратной залежи, впоследствии, чем выше температура окружающей среды, тем быстрее гидрат разлагается, насыщенность породы гидратом оказывает большее влияние на скорость разложения. Для исследования влияния осадочных характеристик на закон разложения гидратов, Ахн и др. [24] для проведения имитационного испытания в лаборатории, использовали отложения смеси песка и ила, путем загрузки слоев толщиной 25 см на каждой стороне реактора. Песочный слой толщиной 50 см был зажат между смоделированным слоем ила и песка,

декомпрессия выполнялась, когда насыщение гидрата метана составляло 50%. Результаты эксперимента показали, что во время процесса разложения выделение воды началось раньше выделения газа, а диффузия газа ускоряла течение воды. Влияние слоя илана стабильность гидратов, воды и газа требует дальнейших исследований.

1.4 Метод введения химического ингибитора

Принцип введения химических ингибиторов основан на закачке определенных химических реагентов, таких как метанол, этанол, этиленгликоль, глицерин, солевой раствор, хлорид кальция и другие в гидратную залежь. Это приводит к снижению стабильности гидратов, и приводит к частичному их разложению [15]. Скорость разложения гидрата зависит от скорости введения ингибитора [16]. Метод введения химического ингибитора в залежь может эффективно изменять условия равновесия в гидратной фазе и искусственно контролировать скорость разложения гидратов, но основным недостатком этого метода является высокая стоимость химических реагентов, медленная скорость добычи, а также проблемы вызванные загрязнением окружающей среды. Данный метод не подходит для разработки морских гидратных залежей.

Химические ингибиторы можно разделить на термодинамические ингибиторы и динамические ингибиторы. Термодинамические ингибиторы являются более распространенными, это такие ингибиторы, как метанол и этанол. По сравнению с метанолом, этанол менее токсичен и имеет более высокую плотность, это облегчает разложение гидратов [25]. Эксперименты по введению раствора этанола показывают, что скорость разложения гидрата зависит от таких параметров, как температура, давление, скорость введения, концентрации этанола, площади контакта и других факторов. Скорость выделения газа из гидрата также зависит от проницаемости слоя гидрата [26]. Так же в качестве химического ингибитора может применяться раствор NaCl обладающий данными особенностями. В песчанике Береа, содержащем гидраты, закачивался раствор NaCl. При концентрации раствора 3,45 % по массе, гидрат разлагался, и скорость выделения газа становится быстрее. Когда концентрация раствора увеличивалась до 20 % по массе, в результате непроницаемого слоя NaCl, проницаемость пласта снижалась, это приводило к уменьшению скорости разложения гидрата [27]. Из-за высокой стоимости химических ингибиторов и загрязнения природных коллекторов вызываемого ими, появился новый тип ингибитора – динамического ингибитора, который изменяет динамику разложения гидрата и может значительно ускорить процесс разложения с использованием очень малых доз (максимум 1 % по массе).

1.5 Метод замещения CO₂

Принцип метода замещения CO₂ заключается в том, чтобы молекулы CO₂ замещали молекулы углеводородов в гидратах, так как гидраты CO₂ существуют при тех же условиях и при той же температуре, как и гидрат метана, но остаются стабильными при более низком давлении. Таким образом, гидраты CO₂ легче формируются и существуют при более низком давлении, в то время как

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЗОГИДРАТОВ И НОВЫЕ ПУТИ МЫШЛЕНИЯ

гидраты метана разлагаются [28,29]. Путем введения различных форм смесей CO_2 или CO_2/N_2 в залежь гидрата метана, при образовании гидратов CO_2 , выделяется тепло, которое также способствует разложению гидратов метана. Данный метод позволяет наряду с получением метана обеспечивать утилизацию CO_2 , что приводит к снижению вредных выбросов. Данный метод добычи газа, имеет как экономические, так и экологические преимущества. Однако он имеет низкую эффективность замещения и не может быть применен при коммерческой разработке гидратных залежей.

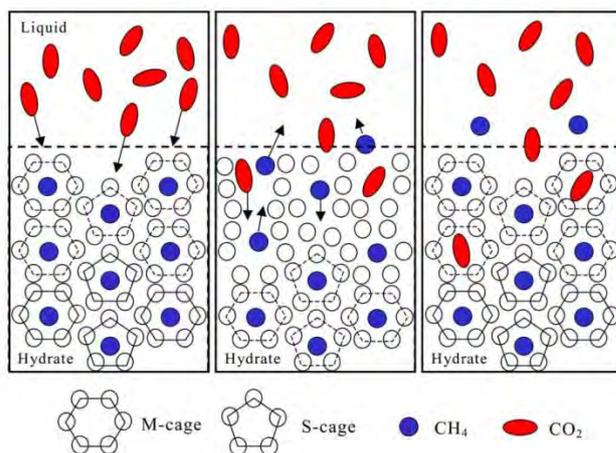


Рис. 3. Принципиальная схема метода замещения CO_2 .

В настоящее время исследовательская область метода замещения CO_2 включает масштабы микроисследований. Исследования проводятся в основном с использованием технологии лазерной Рамановской спектроскопии, рентгеновской дифракции и метода нейтронной дифракции. С микроскопической точки зрения, реакции замещения CO_2 представляют собой процесс, при котором десятки тысяч молекул углеводородов выходят из кристаллов гидратов, когда молекулы CO_2 входят в их кристаллическую структуру. Движущей силой данного процесса является градиент химического потенциала между фазой гидрата метана и введенной фазой CO_2 [29]. В исследовании масштабов пор в основном используется технология ядерной магнитной визуализации, где изучается динамика смещения CO_2 . По результатам анализа интенсивности сигнала MRI обнаружено, что CH_4 высвобождается, когда жидкий CO_2 вводится в пористую среду, содержащую гидрат метана. Макроскопические экспериментальные исследования показали, что эффективность замещения CO_2 зависит от насыщения породы гидратом, проницаемости осадочной породы, термодинамических условий залежи, давления и температуры вводимого CO_2 [31-33]. В нормальных условиях реакция замещения проходит в два этапа: быстрая реакция и медленная реакция. Первый этап контролируется скоростью разложения гидрата метана в поверхностном слое, а последний контролируется скоростью диффузии газа [34]. Следует отметить, что

углеводородный газ, полученный методом замещения CO_2 , представляет собой смешанный газ, а не чистый метановый газ, очистка смешанного газа от CO_2 так же является дорогостоящим процессом.

1.6 Новые технологии и методы для разработки гидратов природного газа.

1.6.1 Другие новые методы

В дополнение к вышеупомянутым четырем методам разработки гидратов, отечественные и зарубежные ученые также предложили ряд других новых технологий и новых методов разработки. В основном к ним относятся следующие методы:

(1) Метод разработки гидратов в твердом состоянии: прямая разработка твердых гидратов природного газа, их сбор и перенос в мелководные районы, контролируемое разложение гидратов, извлечение газов при разложении. Данный метод дополнительно развивается в процессе методов разработки руды или методов смешанных разработок.

(2) Механическая тепловая разработка: новая модель концепции добычи газа из гидратов, обусловленная геомеханическими свойствами гидратных образований. Этот метод использует конвективный теплообмен для полного использования тепла морской воды при разложении небольших объемов. Этот метод теоретически может обеспечить высокую эффективность извлечения и может быть применен для гидратных образований с концентрированным распределением гидратов, большими запасами и низкой эффективностью добычи обычными методами. Донг и др. предложили модульную систему для отделения гидратов от породы на морском дне для поверхностных и мелководных гидратов. Эта технология включает в себя следующие этапы: горнодобывающие роботы на морском дне, сбор породы содержащей гидраты, переработка гидратосодержащей породы, транспортировка газа на платформу и укладка породы роботом.

1.6.2 Новый метод разработки сжижением твердого гидрата подводных недиагенетических залежей

Исследование Министерства земельных и природных ресурсов Китайской Народной Республики предварительно определило 11 потенциальных месторождений гидратов в Южно-Китайском море с предполагаемым ресурсом около $680 \times 10^8 \text{ т}$. Более 90% из этих месторождений являются месторождениями гидратов недиагенетического происхождения. Исследовательская группа по разработке морских газогидратных месторождений во главе с китайским академиком Чжоу Шоу впервые предложила «новый метод разработки сжижением твердого гидрата подводных недиагенетических залежей».

Основная идея этого метода заключается в следующем. Во-первых, к неустойчивому слою гидрата на морском дне, непосредственно выбранному для разработки, подводится соответствующее количество горячей морской воды с морской поверхности. Вода смешивается с измельчаемой гидратосодержащей породой. Во время этого процесса образуется текучая гидратная суспензия (процесс

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЗОГИДРАТОВ И НОВЫЕ ПУТИ МЫШЛЕНИЯ

сжижения), затем по замкнутому трубопроводу гидратная суспензия транспортируется со дна моря на морскую платформу. Из гидратосодержащей суспензии в закрытом контейнере на платформе (или на морском дне), собирается природный газ. В итоге, полученный при разложении или добавляются некоторое количество морского песка, и далее полученную смесь засыпают обратно на место выработки, при этом максимально сохраняя первоначальный вид морского дна. Данная модель разработки сжижения твердого гидрата решает проблему эксплуатации подводных недиагенетических гидратов.



Рис. 4. Вид подводных недиагенетических гидратных залежей (а,б)

Преимущество этого метода заключается в том, что в морских недиагенетических гидратных залежах принцип добычи обычными методами (такими как снижение давления, разогрев и закачка ингибиторов) не могут быть применены, так как все они разлагают гидраты непосредственно в залежи. Разработка сжижением состоит в том, чтобы разрушить резервуар твердого гидрата путем дробления участка морского дна без изменения температуры и давления. В то же время, гидрато содержащая порода измельчается до суспензии и всасывается трубопровод. Осуществление процесса дробления гидратов и их сжижения осуществляется с использованием возвратно поступательного устройства, скважинного сепаратора, устройства обратной засыпки и механической дробильной инструментальной нити на гибкой трубе, показано на рисунке 4-а. В основе метода лежит то, что в скважину вводится струйная дробящая установка, которая размягчает слои породы. После того как порода стала жидкой она удаляется из скважины на поверхность по колонне труб, на платформе из породы выделяется газ, а осадок обратно засыпается на дно и затвердевает. Основные этапы реализации метода показаны на рисунке 4-б.

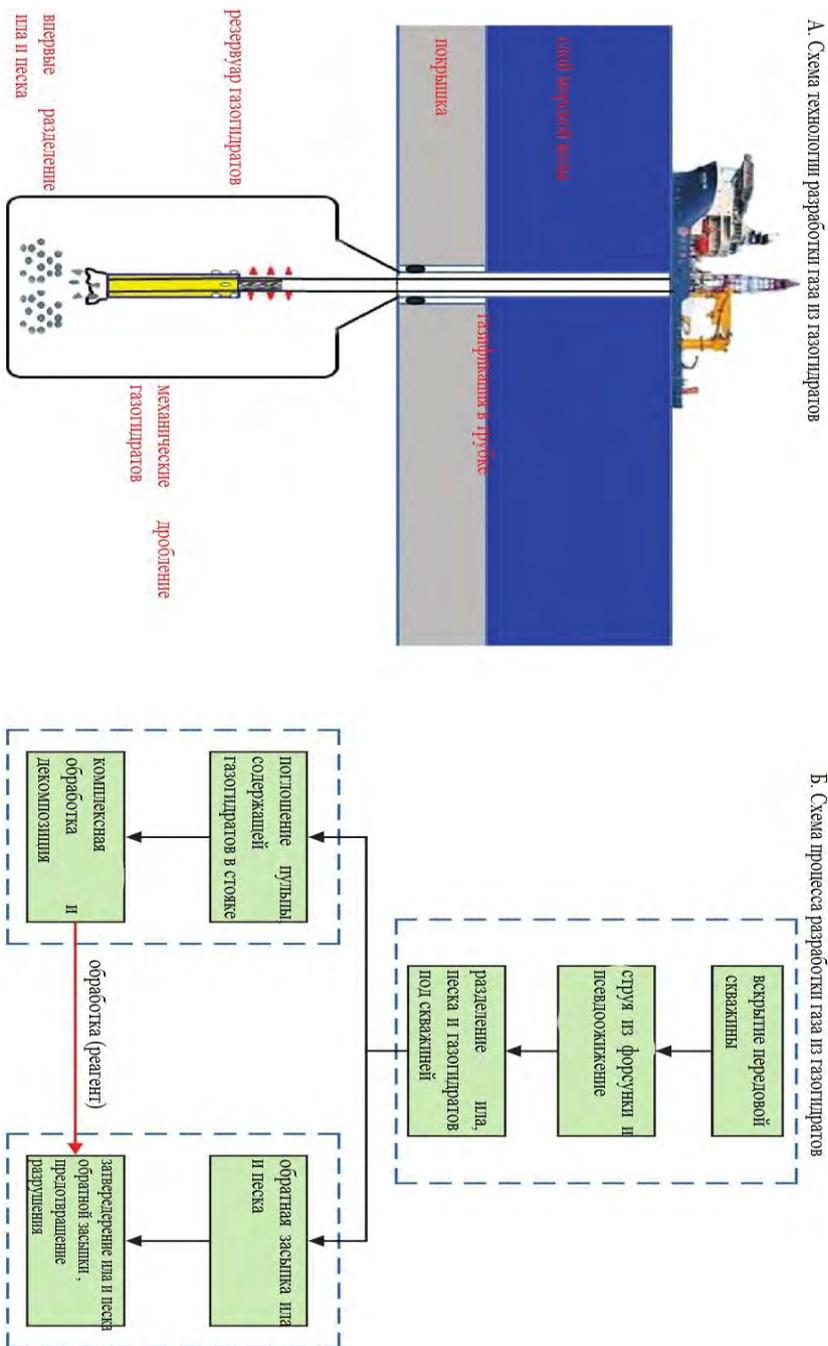


Рис.6. Схема новой технологии и процесса разработки месторождения газогидратов.

Первичная разработка природного газа из морских гидратных месторождений в северной части Южно-Китайского моря является целевым районом пробных разработок. Исследованиями были определены цели разведки, комплексная реализация плана бурения, а так же пробная добыча газа методом «сжижения твердого гидрата». 25 мая 2017 года в северной части Южно-Китайского моря в районе Ливан, на 3 станциях, основываясь на результатах исследований глубоководных ППБУ «Нефть морских месторождений 708», при том, что работа велась на глубине 1310 метров, а газогидратное скопление находилось на глубине 117-196 метров, была успешно реализована пробная эксплуатация морского недиагенетического газового гидрата методом «сжижения твердого гидрата».

Чтобы определить конкретные факторы многофазного потока в течение пробного производства морских гидратов путем псевдооживления, необходимо учитывать влияние газов и жидкостей, генерируемых из-за разложения частиц гидрата. Соответственно, запишем уравнения сохранения массы для газов и жидкостей

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(S_a \rho_g E_g) + \frac{\partial}{\partial z}(S_a \rho_g E_g v_g) = q_g \\ \frac{\partial}{\partial t}(S_a \rho_l E_l) + \frac{\partial}{\partial z}(S_a \rho_l E_l v_l) = q_l \end{cases} \quad (1)$$

Кроме того, запишем уравнение движения газа, жидкости и взвеси твёрдой фазы

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_l v_l E_l + \rho_g v_g E_g + \rho_s v_s E_s) + \frac{\partial}{\partial z}(10^6 p_a + \rho_l v_l^2 E_l + \rho_g v_g^2 E_g + \rho_s v_s^2 E_s) + \\ + (\rho_l E_l + \rho_g E_g + \rho_s E_s) g \sin \theta + \frac{10^6 \lambda \rho_m V_a^2}{2(D_{pi} - D_{cto})} = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

где ρ_g , ρ_l , ρ_s и ρ_m представляют плотность газа, жидкости, твердой фазы и взвеси соответственно, кг/м³; аналогично v_g , v_l и v_s : скорость миграции газа, жидкости и твердого вещества соответственно, м/с; $E_g E_l$ и E_s : содержание газа, жидкости и твёрдой фазы, безразмерная величина; S_a : площадь поперечного сечения, м²; q_g и q_l : скорость генерации газа и жидкости из-за разложения гидрата в единице длины, кг/(с м); p_a : кольцевое давление, МПа; λ : коэффициент сопротивления трения, безразмерный; g : ускорение свободного падения, м/с²; t : время, с; z : расчетная глубина скважины, м; V_a : скорость жидкой взвеси, м/с; D_{pi} и D_{cto} : внутренний диаметр бурильной трубы и наружный диаметр труб, соответственно, м.

Модель температуры скважины. Во время пробного производства морских гидратов путем псевдооживления температура ствола скважины может изменяться вместе с изменением глубины скважины и текучести. Принимая во внимание влияние тепла разложения гидрата, температурная модель для гибких насосно-компрессорных труб и кольцевого пространства устанавливается на основе теплопроводящих соотношений, как показано ниже:

$$\begin{cases} \frac{\partial T_{ct}}{\partial z} = -\frac{4}{\rho_m v_m c_m \pi D_{cti}^2} (q_{act} + q_{fct}) \\ \frac{\partial T_a}{\partial z} = -\frac{4}{\rho_m v_m c_m \pi (D_{pi}^2 - D_{cto}^2)} (q_{wa} - q_{act} + q_{fa} + q_h) \end{cases} \quad (3)$$

где T_{ct} и T_a - температуры жидкостей в трубах и кольцевых пространствах, соответственно, К; аналогично r_m : плотность жидкой смеси, кг/м³; v_m : скорость взвеси, м/с; c_m : удельная теплоемкость жидкой смеси, J/(кг К); D_{cti} : внутренний диаметр трубы, м; q_{wa} : теплообмен между морской водой и кольцевым пространством, Вт; q_{act} : теплообмен между гибкой трубой и кольцевым пространством Вт; q_{fct} и q_{fa} : тепло, генерируемое трением текучих сред в трубе и кольцевом пространстве, соответственно, Вт; q_h : теплота фазового перехода гидратов, Вт.

Сверху вниз температура морской воды может быть разделена на смешанный слой, слой термоклинали и термостатический слой. Принимая во внимание фактические условия в районе Южно-Китайского моря, профиль вертикальных температур в трех указанных выше слоях может быть выражен как

$$T_w = \begin{cases} \frac{1}{200} [(T_a - 273.15)(200 - h) + 13.7h], 0 \leq h < 200m \\ a_1 - \frac{a_1 - a_2}{1 + e^{(h+a_3)/a_4}}, h \geq 200m \end{cases} \quad (4)$$

где T_w - температура морской воды, К; аналогично T_{a0} : температура поверхности моря, К; h : глубина морской воды, м; a_1, a_2, a_3, a_4 : различные коэффициенты подгонки кривой.

Модель давления в стволе скважины. Частицы гидрата могут разлагаться непрерывно во время их восходящей миграции вместе с буровыми растворами в кольцевом пространстве. Соответственно, большие количества природного газа могут быть сгенерированы и может случиться преобразование кольцевого потока в сложный многофазный поток. При таких обстоятельствах давление в кольцевом пространстве может изменяться в зависимости от глубины скважины. Уравнение градиента давления может быть выражено следующим образом:

$$\frac{dp_a}{dz} = 10^{-6} \left(-\rho_m g - \frac{2\lambda v_m^2 \rho_m}{D_{pi} - D_{cto}} - \frac{\rho_m v_m dv_m}{dz} \right) \quad (5)$$

Модель фазового равновесия для гидратов. Во время восходящей миграции гидратных частиц температура в кольце может увеличиваться, тогда как давление может непрерывно снижаться. Для определения состояния фазового равновесия или температуры и давления с разложением частиц гидрата Дзюба, с соавтором [DZYUBA, A. V.; ZEKTSER, I. S. Variations in submarine ground water runoff as a possible cause of decomposition of marine methane-hydrates in the Arctic. Water Resources, 2013, 40.1: 74-83.] установил фазово-равновесную модель гидратов путем исследования и анализа и проверил ее

точность и надежность с помощью испытаний. Таким образом, в нашем исследовании уравнение Дзюбы было принято как модель фазового равновесия для гидратов:

$$p_{eq} = e^{\frac{T_a - 264.966}{9.633}} \quad (6)$$

где p_{eq} - трехфазное равновесное давление метана при температуре T_a , МПа.

Модель разложения гидратов. Предположим, что интересующие нас гидраты представляют собой гидраты метана, тогда движущая сила разложения таких гидратов в основном обусловлена различием фугитивности метана вокруг границы раздела разложения при определенных температурах и фугитивности под равновесным давлением для одинаковой температуры. Разложение гидратов можно разделить на две стадии: (1) разрушение кристаллической поверхностной структуры гидратных частиц; (2) десорбция молекул метана на поверхностях частиц гидрата. Соответственно, модель разложения для частиц гидрата записывается следующим образом:

$$-\frac{dn_h}{dt_h} = k_d^f S_h [f_{eq}(T_a, p_{eq}) - f_a(T_a, p_a)] \quad (7)$$

где n_h - количество гидратов, моль; аналогично t_h : время разложения гидратов, с; k_d^f : константа скорости разложения, моль / (с м² МПа); S_h : площадь поверхности разлагающихся гидратов, м²; f_a : летучесть метана при кольцевой температуре T_a и давлении, p_a , МПа; f_{eq} : фугитивность метана при равновесном давлении, p_{eq} , при одинаковой температуре, T_a , МПа.

В этом случае площади поверхности, константа скорости разложения гидратов и летучесть метана можно рассчитать следующим образом. 1) Площадь поверхности разложенных гидратов. Предположим, что все частицы гидрата являются сферическими, тогда их площадь поверхности может быть выражена следующим образом:

$$S_h = \frac{\pi d_h^2}{\psi} = \frac{1}{\psi} \pi^{\frac{1}{3}} (6V_h)^{\frac{2}{3}} = \frac{1}{\psi} \pi^{\frac{1}{3}} \left(\frac{6n_h M_h}{\rho_h} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

где ψ - сферичность, безразмерная; d_h : диаметр гидратной частицы, м; V_h : объем частиц гидрата, м³; M_h : молярная масса гидратов, кг/моль; ρ_h : плотность гидрата, кг/м³.

2) Константа скорости разложения гидрата. Константа скорости разложения гидрата может быть выражена следующим образом:

$$k_d^f = \frac{1}{1/k_c + 1/k_f} \quad (9)$$

где k_c - разложение и скорость реакции гидратов, моль/(с м² МПа); k_f - скорость массопереноса метана, моль / (с м² МПа).

Согласно уравнению Аррениуса, разложение и скорость реакции гидратов можно рассчитать следующим образом:

$$k_c = k_c^0 e^{(-E_{act}/RT_a)} \quad (10)$$

где k_c^0 - постоянная константа скорости разложения гидрата, моль/(с м² МПа); аналогично E_{act} : энергия активации реакции, значение которой определяется как 78,3 кДж / моль на основе эмпирического значения; R : универсальная газовая постоянная, к_J/ (моль К).

Согласно эмпирической формуле, массоперенос сферических частиц в жидкости можно выразить следующим образом:

$$Sh = 0.347 Re^{0.62} Sc^{0.33} \quad (11)$$

где,

$$Re = \frac{d_h v_l \rho_l}{\mu_l},$$

$$Sh = \frac{d_h k_f}{D_{AB}},$$

$$Sc = \frac{\mu_l}{\rho_l D_{AB}}.$$

и где, Sh - число Шервуда; аналогично Re : число Рейнольдса; Sc : номер Шмидта; D_{AB} : коэффициент диффузии метана в буровом растворе, м²/с; μ_l : вязкость жидкостей, Па с. Согласно уравнению (11), скорость переноса метана может быть выражена следующим образом:

$$k_f = 0.347 \left(\frac{d_h v_l \rho_l}{\mu_l} \right)^{0.62} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l D_{AB}} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{D_{AB}}{d_h} \quad (12)$$

3) летучесть метана Летучесть газа может быть выражена следующим образом:

$$R_{atm} T \ln f(T, p) = \lim_{p^* \rightarrow 0} (\mu - \mu^* + R_{atm} T \ln p) \quad (13)$$

где, p - давление окружающей среды, атм (1 атм = 0,1013 МПа, то же самое ниже); аналогично R_{atm} : универсальная газовая постоянная, выраженная атмосферным давлением, атм L mol⁻¹ K⁻¹; T : температура окружающей среды, К; μ и μ^* : химический потенциал газа при давлении p и p^* при одинаковой температуре.

Поскольку $R-K$ уравнение может точно и удобно описывать состояния газов, оно было принято в этом исследовании

$$p = \frac{R_{atm} T}{V^* - b} - \frac{a}{T^{0.5} V^* (V^* + b)} \quad (14)$$

Согласно уравнению (13) и (14), летучесть метана при кольцевой температуре (T_a), кольцевом давлении (p_a) и давлении фазового равновесия (p_{eq}) может быть рассчитана следующим образом:

$$\begin{cases} f_a(T_a, p_a) = 0.1 \exp(A) \\ f_{eq}(T_a, p_{eq}) = 0.1 \exp(B) \end{cases} \quad (15)$$

Где,

$$A = \ln \frac{R_{atm} T_a}{V_a^* - b} + \frac{b}{V_a^* - b} - \frac{\frac{a}{b} \ln \frac{V_a^* + b}{V_a^*} + \frac{a}{V_a^* + b}}{R_{atm} T_a^{1.5}}$$

$$B = \ln \frac{R_{atm} T_a}{V_{eq}^* - b} + \frac{b}{V_a^* - b} - \frac{\frac{a}{b} \ln \frac{V_a^* + b}{V_{eq}^*} + \frac{a}{V_{eq}^* + b}}{R_{atm} T_a^{1.5}}$$

где, V_a^* а и V_{eq}^* представляют собой молярный объем метана при кольцевой температуре (T_a), кольцевом давлении (p_a) и давлении фазового равновесия (p_{eq}), соответственно, моль⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время было проведено большое количество лабораторных испытаний методов разработки газогидратных залежей, такими методами как: снижение пластового давления, методом нагрева, методов замещения CO_2 и методом введения ингибитора в гидратсодержащие пасты. Среди них, первые три метода были опробованы в процессах пробной добычи газовых гидратов. Метод снижения давления официально признан самым экономически эффективным, простым и удобным методом добычи гидрата. Данный метод был применен в пробной добыче гидрата в 2007 и 2008 годах в Маликв Канаде [36-38], в добыче гидрата в 2012 году на северном склоне в Аляске в Америке и пробной добыче гидрата в морской впадине Японского моря в 2013 году [39]. Метод снижения давления обладает высокой эффективностью при краткосрочных разработках, но из-за различных характеристик гидратных залежей в разных регионах, не контролируемому изменению скорости снижения давления и сложности понятия величины амплитуды его колебания, возможно начало процесса разрушения пласта сопровождающегося массовым выносом песка и приводящего к общей нестабильности залежи гидрата.

Три вышеупомянутых метода были промышленно опробованы, но были прекращены из-за образования песчаных пробок на устьях добывающих скважин. В связи с этим, существуют технические трудности, которые необходимо решить, чтобы была возможность коммерческой реализации разработки гидратов по методу снижения давления. Метод нагрева был опробован при пробной разработке гидрата в Маликском районе Канады в 2002 году [40]. Результаты разработки показали, что потери тепла слишком велики, а эффективность добычи явно ниже, чем у метода снижения давления, а также данный метод имеет слишком низкую экономическую эффективность.

Метод замещения CO_2 был применен в пробной добыче гидрата в 2012 году на северном склоне в Аляске. Был использован объединенный метод замещения CO_2 и метод снижения пластового давления [41]. Результаты пробных испытаний показали, что процесс замещения CO_2 в образовании гидратов проходит очень

медленно, большая часть вклада в извлечение углеводородного газа из гидрата была обеспечена благодаря методу снижения давления. Метод замещения CO_2 имеет очень низкое влияние на производство [42]. В 2017 году Хлебниковым В.Н., для разрешения проблемы медленной замещающей способности и низкой степени замещения углеводородов в гидратах, а так же других проблем, была предложена идея технологии объединения метода замещения CO_2 сведением в пласт нагретого ингибитора, т.е. «Метод ингибирования-замещения [43]». В лаборатории при помощи моделирования песочной трубки, добавленной на устройство замещения породы был измерен эффект разложения гидрата CH_4 при совместном нагнетании CO_2 и растворов метанола в различных концентрациях. Результаты показали, что «способ ингибирования-замещения» может способствовать разложению гидрата CH_4 и повысить эффективность его добычи. Однако этот метод еще не был опробован при промышленной разработке.

Кроме того, научно-исследовательским институтом Юго-западного нефтяного университета и компанией Хунхуа СНГ была создана крупномасштабная экспериментальная система физического моделирования по изучению метода «сжижения твердого гидрата», где используются модели теоретической пробной разработки сжижения твердой фазы для имитации данных и анализа практических исследований. Исследовательское учреждение, путем оптимизированного проектирования технических параметров, наконец, успешно провело пробную добычу гидрата в районе Шэньху в Южно-Китайском море. Однако данный метод имеет технические сложности, поэтому, осуществление коммерческой разработки гидратных залежей этим методом все еще затруднителен.

ВЫВОДЫ

(1) Десятилетия имитационных экспериментов в лабораториях и результаты пробной разработки газовых гидратов, указывают на то, что метод снижения внутрипластового давления прост и осуществим, а также является наиболее перспективным методом добычи данного ресурса. Поэтому, метод снижения внутрипластового давления гидрата природного газа непременно станет важным звеном в будущих исследованиях. Объединение метода снижения давления и метода нагрева являет собой комбинированный способ разработки, исключительно заслуживающий более глубоких исследований. В 2017 году Китай в морской зоне Южно-Китайского моря Шэньху, проводил пробную разработку газовых гидратов методом «извлечения пластового флюида». Помимо достижения цели по извлечению пластового флюида и понижению давления залежи, с целью подведения дополнительного количества тепла, необходимого для разложения гидрата, в пласт вокруг ствола скважины также был введен флюид с более высокой температурой. Это привело к эффекту комбинированной разработки методов снижения давления и нагрева. Можно ожидать, что с развитием технологий нагрева, таких как электромагнитные нагревы или микроволновые нагревы, комбинированный метод снижения давления и нагревания будет иметь широкие перспективы применения в дальнейшем.

(2) Метод разработки сжижением твердой фазы подводной залежи гидрата недиагенетического происхождения является новым методом добычи. Данный

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЗОГИДРАТОВ И НОВЫЕ ПУТИ МЫШЛЕНИЯ

метод отличается от предыдущих традиционных методов добычи нефти и газа, и предоставляет новые идеи для разработки гидратов природного газа. В будущем метод разработки сжижения твердой фазы подводной залежи гидрата не диагенетического происхождения будет ключевым направлением исследований.

(3) Из-за того, что разработка гидрата природного газа в морской зоне имеет проблему сложной геологической инженерии, она соединяет совокупность большой себестоимости, длительного цикла, а также требует лабораторных экспериментов по моделированию, цифровому моделированию и реализации пробной добычи. Проведение всестороннего исследования основных технологий разработки гидратов природного газа, реализация на практике результатов лабораторного моделирования, а позволит выверить органичное сочетание проверки результатов и пересмотреть основные результаты лабораторных исследований.

Список литературы

1. Тянь Гун. Новый фаворит энергии после сланцевых газогидратов [С] / Гун Тянь // Природная газовая промышленность. – 2016. № 36 (005). – С. 24-24.
2. Воробьев А.Е. Экспертная оценка мировых запасов аквальных залежей газогидратов [J] / А.Е. Воробьев, Е.В. Чекушина, Ю.И. Разоренов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки – 2012. - № (6).
3. Kvenvolden K.A. Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates [J] / K.A. Kvenvolden, G.D. Ginsburg, V.A. Soloviev // Geo-Marine Letters. – 1993. - № 13(1). – С. 32-40.
4. Boswell R. Current perspectives on gas hydrate resources [J] / R. Boswell, T.S. Collett // Energy & environmental science. – 2011. - № 4(4). – С. 1206-1215.
5. Вэйдун Ч. Обсуждение вопроса об использовании гидратов из разработки гидратного газового месторождения Маасияха [J] / Ч. Вэйдун [и др.] // Технология бурения нефтяных скважин. – 2007. - № 35 (4). С. 94-96.
6. Фу Ц. Статус исследования и стратегия развития технологий разведки разработки газогидратных месторождений [J] / Ц. Фу [и др.] // Китайские инженерные науки. – 2015. № 17 (9). – С. 123-132.
7. Haberer R. M. Occurrence and palaeo environmental significance of aromatic hydrocarbon biomarkers in Oligocene sediments from the Mallik 5L-38 gas hydrate production research well (Canada) [J] / R. M. Haberer [и др.] // Organic geochemistry. – 2006. - № 37(5). – С. 519-538.
8. Grover T. Analysis of reservoir performance of Messoyakha Gas hydrate Field [R]. / T. Grover [и др.] // Vancouver, Canada: International Offshore and Polar Engineering, 2008.
9. Oyama H. Experimental analysis of sand production from methane hydrate bearing sediments applying depressurization method [J] / H. Oyama [и др.] // Journal of MMIJ. – 2010. - № 126(8/9). – С. 497-502.
10. Ли Я. Проблемы выноса песка и предупреждения от песка при разработки и эксплуатации газогидратных месторождений [С] / Я. Ли [и др.] // Морская геологическая граница. – 2016. - № 32 (7). – С. 36-43.
11. Сунь Б. Основные проблемы и контрмеры для глубоководного бурения и заканчивания в Южно-Китайском море [С] / Б. Сунь, Ч. Чжан // Технология бурения нефтяных скважин. – 2015. - № 43 (4). – С. 1-7.
12. Sakamoto Y. Gas hydrate extraction from marine sediments by heat stimulation method [C] / Y. Sakamoto [и др.] // The Fourteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. Toulon: International Society of Off shore and Polar Engineers. – 2004. – С. 52-55.
13. Dongliang L.I. Research on natural gas hydrate with microwave and its application [J] / L.I. Dongliang, F.A.N. Shuanshi // Chemical Industry and Engineering Progress. – 2003. - № 22(3). – С. 280-282.
14. Handa Y.P. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70 ~? ~radius silica gel pore [J] / Y.P. Handa, D. Stupin // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. - № 96(21). – С. 8599-8603.
15. Li S.X. Experimental study on dissociation of hydrate reservoirs with different saturations by hot brine

- injection[J] / S.X. Li [идр.] // Journal of Natural Gas Science and Engineering.–2017.
16. Ruppe C. Heat and salt inhibition of gas hydrate formation in the northern Gulf of Mexico[J] / C. Ruppe [идр.] // Geophysical Research Letters.–2005. № 32(4).–С. L04605.
 17. Yousif M.H. Experimental investigation of hydrate formation and dissociation in consolidated porous media[J] / M.H. Yousif, E.D. Sloan // SPE Reservoir Engineering.–1991. - № 6(4).–С. 452-458.
 18. Li S.X. Investigation into gas production from natural gas hydrate :Areview [J] / S.X. Li [идр.] // Applied Energy.–2016. - № 172.–С. 286-322.
 19. Zhou Y. Experimental investigation of methane gas production from methane hydrate[J] / Y. Zhou, M.J. Castaldi, T.M. Yegulalp // Industrial & Engineering Chemistry Research.–2009. - № 48(6).–С. 3142-3149.
 20. Kono H.O. Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing[J] / H.O. Kono [идр.] // Powder Technology.–2002. - № 122(2-3).–С. 239-246.
 21. Сунь Ц. Эксперимент декомпрессии гидратов природного газа в отложениях [С] / Ц. Сунь [и др.] // Наука о земле.–2010. - № 24 (3).–С. 614-621.
 22. Tang L.G. Control mechanisms for gas hydrate production by depressurization in different scale hydrate reservoirs[J] / L.G. Tang [идр.] // Energy Fuels.–2007. - № 21(1). - С. 227-233.
 23. Sun J. Experimental research of gas hydrates exploitation in marine sediments[D]. Qingdao: Doctoral Dissertation of Ocean University of China, 2011.
 24. Taewoong A. Depressurization-induced production behavior of methane hydrate in a meter-scale alternate layer of sand and mud[C] / A. Taewoong [идр.] // Proceedings of the 9th International Conference on Gas Hydrates. Denver, Colorado, USA, 2017.
 25. Dong F.H. Experimental investigation on propane hydrate dissociation by high concentration methanol and ethylene glycol solution injection[J] / F.H. Dong [идр.] // Energy and Fuels.–2009. - № 23(3).–С. 1563-1567.
 26. Sira J. H. Study of hydrate dissociation by methanol and glycol injection[C] / J.H. Sira, S. L. Patil, V. A. Kamath // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans, Louisiana: Society of Petroleum Engineers.–1990.–С. 977-984.
 27. Lee J. Experimental study on the dissociation behavior and productivity of gas hydrate by brine injection scheme in porous rock [J] / J. Lee // Energy and Fuels.–2009. - № 24(1).–С. 456-463.
 28. McGrail B. P. A new method for enhanced production of gas hydrates with CO₂[C] / B. P. McGrail [идр.] // AAPG Hedberg Conference: "Gas Hydrates :Energy Resource Potential and Associated Geologic Hazards". Vancouver, BC: AAPG, 2004.
 29. Schicks J. M. From lab to field, from micro to macro-test of technologies for the production of hydrate bonded CH₄ via CO₂ sequestration in hydrates[C] / J. M. Schicks // Proceedings of the 9th International Conference on Gas Hydrates. Denver, Colorado, USA, 2017.
 30. Lee Y. Experimental verification of CH₄-CO₂ or CH₄-flue gas replacement that occurs in various gas hydrate structures[C] / Y. Lee, Y. Seo // Proceedings of the 9th International Conference on Gas Hydrates. Denver, Colorado, USA, 2017.
 31. Ota M. Replacement of CH₄ in the hydrate by use of liquid CO₂[J] / M. Ota // Energy Conversion and Management.–2005. - № 46(11-12).–С. 1680-1691.
 32. He Y. Recovery of methane hydrates by CO₂ injection: experimental investigation[C] / Y. He [идр.] // Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. United Kingdom, 2011.
 33. Masuda Y. Methane recovery from hydrate-bearing sediments by N₂-CO₂ gas mixture injection: experimental investigation on CO₂-CH₄ exchange ratio[C] / Y. Masuda [идр.] // Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. United Kingdom, 2011.
 34. Sun J. Experimental study on the replacement of methane hydrate in sediments with CO₂[J] / J. Sun [идр.] // Natural Gas Industry.–2015. - № 35(8).–С. 56-62.
 35. Anderson B.I. Using open hole and cased-hole resistivity logs to monitor gas hydrate dissociation during a thermal test in the Mallik 5L-38 research Well, Mackenzie Delta, Canada[J] / B.I. Anderson [идр.] // Petrophysics.–2008. - № 49 (3).–С. 285-294.
 36. Dallimore S.R. Scientific Results from the Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada[M]. / S.R. Dallimore, T. S. Collett. - Geological Survey of Canada, 2005.
 37. Kurihara M. Analysis of the JOGMEC/NRCan/Aurora Mallik gas hydrate production test through

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЗОГИДРАТОВИ НОВЫЕ ПУТИ МЫШЛЕНИЯ

- numerical simulation[C]/ M. Kurihara [идр.] //Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, British Columbia, Canada, 2008.
38. Cyranoski D. Japanese test coaxes fire from ice[J] / D. Cyranoski // Nature.–2013. - № 496(7446).–С. 409.
 39. Myshakin E. M. Anderson Nu-merical simulations of depressurization-induced gas production from gas hydrates using 3-D heterogeneous models of LPad, Prudhoe Bay Unit, North Slope Alaska [J] / E. M. Myshakin [идр.] // Journal of Natural Gas Science and Engineering.–2016. - № 35.–С. 1336-1352.
 40. Takahashi H. Operation overview of the 2002 Mallik gas hydrate production research well program at the Mackenzie Delta in the Canadian Arctic[C]/ H. Takahashi, T. Yonezawa, E. Fercho. - Proceedings of the Offshore Technology Conference. Houston, Tex-as,USA:Offshore Technology Conference, 2003.
 41. Collett T. S. Downhole well log and core montages from the Mount Elbert gas hydrate stratigraphic test well, Alaska North Slope [J] / T. S. Collett [идр.] // Journal of Marine and Petroleum Geology.–2011. - № 28(2).–С. 561-577.
 42. Kvamme B. Feasibility of simultaneous CO₂ storage and CH₄ production from natural gas hydrate using mixtures of CO₂ and N₂[J] / B. Kvamme // Canadian Journal of Chemistry.–2015. - № 93(8).–С.897-905.
 43. Хлебников В.Н. Новый метод метод вытеснения гидрата метана с заменой углекислого газа / В.Н. Хлебников [и др.] // Природная газовая промышленность. - 2016.№ 36 (7).

ANALYSIS OF GAS HYDRATE FIELD DEVELOPMENT TECHNOLOGIES AND NEW WAYS OF THINKING

Xiang Hua, V.V. Cadet, A. S. Oganov, S.L. Simonyants

*RSU of oil and gas (NRU) them. THEM. Gubkina, Moscow, Russia
E-mail: xiang.h@gubkin.ru*

Natural gas hydrate is a new type of environmentally friendly energy source with huge reserves. This article compares the basics of different methods of gas hydrate deposits development and discusses the limitations and problems of different technologies and methods. The carbon content in hydrates can be 10 trillion. t, which is two times higher than the carbon content in all the world stocks of coal, oil and traditional natural gas taken together. It is estimated that 20.7% of the land area and 90% of the world's ocean have conditions conducive to the formation of hydrates. The reserves of natural gas in gas hydrates of marine deposits are huge, according to a conservative estimate, they are 2.83×10^{15} m³, which is 100 times higher than the reserves of natural gas in gas hydrates on land. Natural gas hydrates are considered the most promising source of hydrocarbon energy in the 21st century. Therefore, safe and effective ways to develop hydrate deposits have become the object of keen interest in the world. Under conditions of low temperature and high pressure, natural gas molecules and water molecules form a hydrate, where gas molecules are wrapped in a cell formed by water molecules and form a stable crystalline structure. For the release of gas molecules from the crystal structure, it is necessary to overcome the van der Waals force arising between the gas molecules and water molecules. This is a decisive difference between the methods of developing gas hydrates and the methods of developing traditional oil and gas fields. Due to the enormous costs, technological novelty and high environmental risks associated with the development of hydrates of natural gas, further research is needed on the technologies of its production. Currently, research on the extraction technology of hydrates is still mainly carried out in laboratories. After decades of experimentation and research on digital models, a wealth of

data has been accumulated, which provided valuable information for test development of natural gas hydrate deposits. The article offers a new method of solid state liquefaction for scientific and technical problems related to gas production from gas hydrates in the offshore non-hydrocarbon reservoir in the South China sea, as well as a General conclusion for future research and development in the field of hydrates.

Keywords: exploitation of gas hydrates, heating method, pressure reducing method, chemical inhibitor injection method, CO₂ replacement method, fluidization of the solid state.

Referense

1. Tian Gong. New Favorite of Energy after Shale Gas Hydrates [C] / Gong Tian // Natural Gas Industry. – 2016. No. 36 (005). –P. 24-24.
2. Vorobev A.E. Expert assessment of world reserves of aquatic deposits of gas hydrates [J] / A.E. Vorobev, E.V. Chekushina, Yu.I. Razorenov // Proceedings of higher educational institutions. North Caucasus region. Technical sciences –2012. - № (6).
3. Kvenvolden K.A. Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates[J] / K.A. Kvenvolden, G.D. Ginsburg, V.A. Soloviev // Geo-Marine Letters. –1993. - № 13(1).–C. 32-40.
4. Boswell R. Current perspectives on gas hydrate resources[J] / R. Boswell, T.S. Collett // Energy & environmental science.–2011. - № 4(4).–C. 1206-1215.
5. Weidun Ch. Discussion of the use of hydrates from the development of the Maasiyakh [J] / Ch. Weidun hydrate gas field [and others] // Oil Drilling Technology. –2007. - No. 35 (4). Pp. 94-96.
6. Fu C. The status of the research and development strategy for the development of the development of gas hydrate deposits [J] / Ts. Fu [and others] // Chinese Engineering Sciences. – 2015. № 17 (9). –P. 123-132.
7. Haberer R. M. Occurrence and palaeo environmental significance of aromatic hydrocarbon biomarkers in Oligocene sediments from the Mallik 5L-38 gas hydrate production research well (Canada)[J] / R. M. Haberer [идр.] // Organic geochemistry.–2006. - № 37(5).– C. 519-538.
8. Grover T. Analysis of reservoir performance of Messoyakha Gas hydrate Field[R]. / T. Grover [идр.] // Vancouver, Canada: International Offshore and Polar Engineering, 2008.
9. Oyama H. Experimental analysis of sand production from methane hydrate bearing sediments applying depressurization method[J] / H. Oyama [идр.] // Journal of MMIJ.–2010. - № 126(8/9).–C. 497-502.
10. Li Ya. Problems of sand removal and warnings from sand in the development and operation of gas hydrate deposits [S] / Ya. Li [et al.] // Sea geological boundary. – 2016. - No. 32 (7). –P. 36-43.
11. Sun B. Major problems and countermeasures for deepwater drilling and completion in the South China Sea [S] / B. Sun, C. Zhang // Oil Drilling Technology. - 2015. - № 43 (4) – P. 1-7.
12. Sakamoto Y. Gas hydrate extraction from marine sediments by heat stimulation method[C] / Y. Sakamoto [идр.] // The Fourteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. Toulon: International Society of Off shore and Polar Engineers.–2004.–C. 52-55.
13. Dongliang L.I. Research on natural gas hydrate with microwave and its application[J] / L.I. Dongliang, F.A.N. Shuanshi // Chemical Industry and Engineering Progress.–2003. - № 22(3).–C. 280-282.
14. Handa Y.P. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70 ~? ~radius silica gel pore[J] / Y.P. Handa, D. Stupin // The Journal of Physical Chemistry.– 1992. - № 96(21).–C. 8599-8603.
15. Li S.X. Experimental study on dissociation of hydrate reservoirs with different saturations by hot brine injection[J] / S.X. Li [идр.] // Journal of Natural Gas Science and Engineering.–2017.
16. Ruppe C. Heat and salt inhibition of gas hydrate formation in the northern Gulf of Mexico[J] / C. Ruppe [идр.] // Geophysical Research Letters.–2005. № 32(4).–C. L04605.
17. Yousif M.H. Experimental investigation of hydrate formation and dissociation in consolidated porous media[J] / M.H. Yousif, E.D. Sloan // SPE Reservoir Engineering.–1991. - № 6(4).–C. 452-458.
18. Li S.X. Investigation into gas production from natural gas hydrate :A review [J] / S.X. Li [идр.] // Applied Energy.–2016. - № 172.–C. 286-322.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЗОГИДРАТОВИ
НОВЫЕ ПУТИ МЫШЛЕНИЯ

19. Zhou Y. Experimental investigation of methane gas production from methane hydrate[J] / Y. Zhou, M.J. Castaldi, T.M. Yegulalp // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.—2009. - № 48(6).—С. 3142-3149.
20. Kono H.O. Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing[J] / H.O. Kono [идр.] // *Powder Technology*.—2002. - № 122(2-3).—С. 239-246.
21. Sun Ts. Experiment of decompression of natural gas hydrates in sediments [S] / Ts. Sun [and others] // *Earth Science*. – 2010. - No. 24 (3). –С. 614-621.
22. Tang L.G. Control mechanisms for gas hydrate production by depressurization in different scale hydrate reservoirs[J] / L.G. Tang [идр.] // *Energy Fuels*.—2007. - № 21(1). - С. 227-233.
23. Sun J. Experimental research of gas hydrates exploitation in marine sediments[D]. Qingdao: Doctoral Dissertation of Ocean University of China, 2011.
24. Taewoong A. Depressurization-induced production behavior of methane hydrate in a meter-scale alternate layer of sand and mud[C] / A. Taewoong [идр.] // *Proceedings of the 9th International Conference on Gas Hydrates*. Denver, Colorado, USA, 2017.
25. Dong F.H. Experimental investigation on propane hydrate dissociation by high concentration methanol and ethylene glycol solution injection[J] / F.H. Dong [идр.] // *Energy and Fuels*.—2009. - № 23(3).—С. 1563-1567.
26. Sira J. H. Study of hydrate dissociation by methanol and glycol injection[C] / J.H. Sira, S. L. Patil, V. A. Kamath // *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. New Orleans, Louisiana: Society of Petroleum Engineers.—1990.—С. 977-984.
27. Lee J. Experimental study on the dissociation behavior and productivity of gas hydrate by brine injection scheme in porous rock [J] / J. Lee // *Energy and Fuels*.—2009. - № 24(1).—С. 456-463.
28. McGrail B. P. A new method for enhanced production of gas hydrates with CO₂[C] / B. P. McGrail [идр.] // *AAPG Hedberg Conference: "Gas Hydrates :Energy Resource Potential and Associated Geologic Hazards"*. Vancouver, BC: AAPG, 2004.
29. Schicks J. M. From lab to field, from micro to macro-test of technologies for the production of hydrate bonded CH₄ via CO₂ sequestration in hydrates[C] / J. M. Schicks // *Proceedings of the 9th International Conference on Gas Hydrates*. Denver, Colorado, USA, 2017.
30. Lee Y. Experimental verification of CH₄-CO₂ or CH₄-flue gas replacement that occurs in various gas hydrate structures[C] / Y. Lee, Y. Seo // *Proceedings of the 9th International Conference on Gas Hydrates*. Denver, Colorado, USA, 2017.
31. Ota M. Replacement of CH₄ in the hydrate by use of liquid CO₂[J] / M. Ota // *Energy Conversion and Management*.—2005. - № 46(11-12).—С. 1680-1691.
32. He Y. Recovery of methane hydrates by CO₂ injection: experimental investigation[C] / Y. He [идр.] // *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*. United Kingdom, 2011.
33. Masuda Y. Methane recovery from hydrate-bearing sediments by N₂-CO₂ gas mixture injection: experimental investigation on CO₂-CH₄ exchange ratio[C] / Y. Masuda [идр.] // *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*. United Kingdom, 2011.
34. Sun J. Experimental study on the replacement of methane hydrate in sediments with CO₂[J] / J. Sun [идр.] // *Natural Gas Industry*.—2015. - № 35(8).—С. 56-62.
35. Anderson B.I. Using open hole and cased-hole resistivity logs to monitor gas hydrate dissociation during a thermal test in the Mallik5L-38 research Well, Mackenzie Delta, Canada[J] / B.I. Anderson [идр.] // *Petrophysics*.—2008. - № 49 (3).—С. 285-294.
36. Dallimore S.R. Scientific Results from the Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada[M]. / S.R. Dallimore, T. S. Collett. - Geological Survey of Canada, 2005.
37. Kurihara M. Analysis of the JOGMEC/NRCan/Aurora Mallik gas hydrate production test through numerical simulation[C] / M. Kurihara [идр.] // *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*. Vancouver, British Columbia, Canada, 2008.
38. Cyranoski D. Japanese test coaxes fire from ice[J] / D. Cyranoski // *Nature*.—2013. - № 496(7446).—С. 409.
39. Myshakin E. M. Anderson Numerical simulations of depressurization-induced gas production from gas hydrates using 3-D heterogeneous models of LPad, Prudhoe Bay Unit, North Slope Alaska [J] / E. M. Myshakin [идр.] // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*.—2016. - № 35.—С. 1336-1352.

40. Takahashi H. Operation overview of the 2002 Mallik gas hydrate production research well program at the Mackenzie Delta in the Canadian Arctic[C]/ H. Takahashi, T. Yonezawa, E. Fercho. - Proceedings of the Offshore Technology Conference. Houston, Tex-as, USA: Offshore Technology Conference, 2003.
41. Collett T. S. Downhole well log and core montages from the Mount Elbert gas hydrate stratigraphic test well, Alaska North Slope [J] / T. S. Collett [и др.] // Journal of Marine and Petroleum Geology. - 2011. - № 28(2). - С. 561-577.
42. Kvamme B. Feasibility of simultaneous CO₂ storage and CH₄ production from natural gas hydrate using mixtures of CO₂ and N₂[J] / B. Kvamme // Canadian Journal of Chemistry. - 2015. - № 93(8). - С. 897-905.
43. Khlebnikov V.N. New method of displacing methane hydrate with carbon dioxide replacement / V.N. Khlebnikov [et al.] // Natural Gas Industry. - 2016. No. 36 (7).