

doi:10.3969/j.issn.1674-1803.2019.01.01
文章编号:1674-1803(2019)01-0001-07

我国人工可燃冰开发利用状况与战略研究

任辉¹,周锋²,宁树正¹,王松¹,兰友根²

(1. 中国煤炭地质总局,北京 100038;2. 中能冰气能源科技(北京)有限公司,北京 100000)

摘要:可燃冰(天然气水合物)是分布于深海沉积物或陆域的永久冻土中,由天然气与水在高压低温条件下形成的类冰状的结晶物质。人工可燃冰是在一定温度和压力条件下,在动力学添加剂和热力学添加剂的作用下,将天然气中的甲烷分子与游离水混合后,人工结合形成的结晶笼状固体。人工可燃冰因其压缩比例大、储存环境简便、运输环节没有爆炸危险等安全隐患,在天然气储运领域具有独特的应用前景。同时,因不同气体形成水合物条件差异大等特点,人工可燃冰技术具有天然的提纯作用,尤其是在煤矿低浓度瓦斯提纯方面具有独特的应用前景。
关键词:可燃冰;人工可燃冰;开发利用;天然气储运;低浓度瓦斯提纯
中图分类号:F124.5 **文献标识码:**A

Exploitation and Utilization Status and Strategic Research of Artificial Combustible Ice in China

Ren Hui¹, Zhou Feng², Ning Shuzheng¹, Wang Song¹ and Lan Yougen²

(1. China National Administration of Coal Geology, Beijing 100038;
2. China Solid Gas Energy Technology (Beijing) Co. Ltd., Beijing 100000)

Abstract: The combustible ice (natural gas hydrate) is a kind of ice-like crystalline material formed in deep marine sediments or terrestrial permafrost by natural gas and water under high pressure and low temperature condition. While the artificial combustible ice is under a certain temperature and pressure condition, as well as kinetic and thermodynamic additives mixed methane molecules in natural gas with free moisture, artificially combined and formed crystalline cage type solid. Since the artificial combustible ice has advantages of large compression ratio, simple storage environment, without potential safety hazard of explosion risk etc. in transportation link, thus has unique application prospect. Meanwhile, because of large difference in conditions of different gases to form hydrate, the artificial combustible ice has natural purification ability, especially the unique application prospect in coalmine low concentration gas purification.
Keywords: combustible ice; artificial combustible ice; exploitation and utilization; natural gas storage and transportation, low concentration gas purification

0 引言

可燃冰最早为人类所发现是在天然气进行管道输送过程中,管道中出现冰堵。在后来的油气勘探开发过程中,人们又发现了大自然中广泛存在着大量的可燃冰,包括海底及陆地。为研究可燃冰的形成机理,挪威、日本等一些国家的科学家在实验室开始模拟天然可燃冰的形成环境,进行人工合成,经过长时间的努力取得了显著的成果。

由于人工可燃冰具有含气率高、合成原理科学、储运环境简便、运输环节安全系数高等特点,在学术界被认定为一种新型的天然气开发利用方式。挪威科技大学 Gudmundsson 教授及其团队在 20 世纪 90 年代就运用人工可燃冰技术,完成了在挪威国家境

内人工可燃冰连续生产及长途运输的应用,并设计出了完整的人工可燃冰海上运输专用船舶及码头加注系统。日本也紧随其后,将人工可燃冰作为 LNG 运输方式的替代技术和人工合成技术,不断提升开发利用技术和储备运输系统的科学性。本文对人工可燃冰技术的国内外发展状况进行了论述,并提出了利用人工可燃冰技术进行低浓度瓦斯提纯的应用原理。该应用原理的提出对于缓解我国温室气体效应,实现资源循环开发利用将起到突破性的作用。

1 人工可燃冰概述

1.1 人工可燃冰原理

人工可燃冰是一种天然气水合物,是在一定温度和压力条件下,在动力学添加剂和热力学添加剂的作用下,将天然气中的甲烷分子与游离水混合后,人工结合形成的结晶笼状固体。

1.2 人工可燃冰相对于天然可燃冰的不同特点

人工可燃冰与天然可燃冰,二者在物理、化学、结

第一作者简介:任辉(1964—),男,湖南汨罗人,教授级高级工程师,现任中国煤炭地质总局党委副书记、副局长。

构、性质上异曲同工。天然可燃冰的形成往往需要漫长的时间,能源密度也较低,以青海冻土地带水合物为例,每立方米的含气量只有四、五十立方米。与之相比,人工可燃冰是在低浓度瓦斯基础提纯工艺合成的,是一种将废弃资源的再生能源,是非常规能源中的一种特殊能源,是我国循环经济和能源转型升级中的一种战略能源,具有形成时间短、含气密度高、成本低、效率高、运输方便、替代性强的特点。人工可燃冰的制备过程中,能源密度相对较高,每立方米含有 160m^3 以上的天然气,经济实用。未来,很可能成为我国能源转型升级中的一种特殊的开发利用方式。

2 国内外人工可燃冰开发利用技术研究状况

基于技术、安全及经济等方面的优势,人工可燃冰技术已引起了国际上广泛的关注,成为目前国际上研究开发利用的热点,并得到了快速应用。

储运技术是可燃冰研究热点之一,对于零散、边远矿井天然气的开发和运输,GTS(天然气固化)技术比LNG(天然气液化)技术具有明显的经济优势。同时,GTS技术也可以作为城市用气的一种调峰手段。正是基于技术、安全及经济等方面的优势,天然气水合物储运技术业已引起了国际上广泛的关注,并得到了快速发展。国际上,水合物储运技术研究发展较快、水平较高的国家主要有美国、日本、俄罗斯、加拿大、英国、法国、中国等。影响力最大的为挪威、日本和美国等,中国在天然气水合物储运技术的研究方面处于起步晚、进步较快的阶段。

2.1 国外研究进展

自从发现天然气水合物以来,其优越的储气性能便得到了很多科学家的重视,早在1944年美国科学家A. J. L. Hutchinson便设计了一种固化天然气储存方式,流程的提出在当时让人耳目一新,为城市燃气的储存调峰提供了一种新的手段。

挪威科学家Gudmundsson于1990年提出了一个按照大型天然气水合物生产而设计的工艺流程。这一工艺技术较之以前的技术有了很大的改进,首先它在气-水体系中加入天然气凝析液,降低了反应平衡的条件;以冰水混合物为反应溶液,促进了原始晶核的生成,减少了反应诱导时间,加快了反应速度;采用多级反应,提高了反应生成率。这一工艺流程的提出为固化技术的工业化作出了初步探索,具有十分重要的意义。

据日本《化学工业日报》最近报道,日本NKK公司开发成功液相法高效连续生产天然气水合物的新技术。据有关数据,天然气水合物比液化天然气(LNG)贮

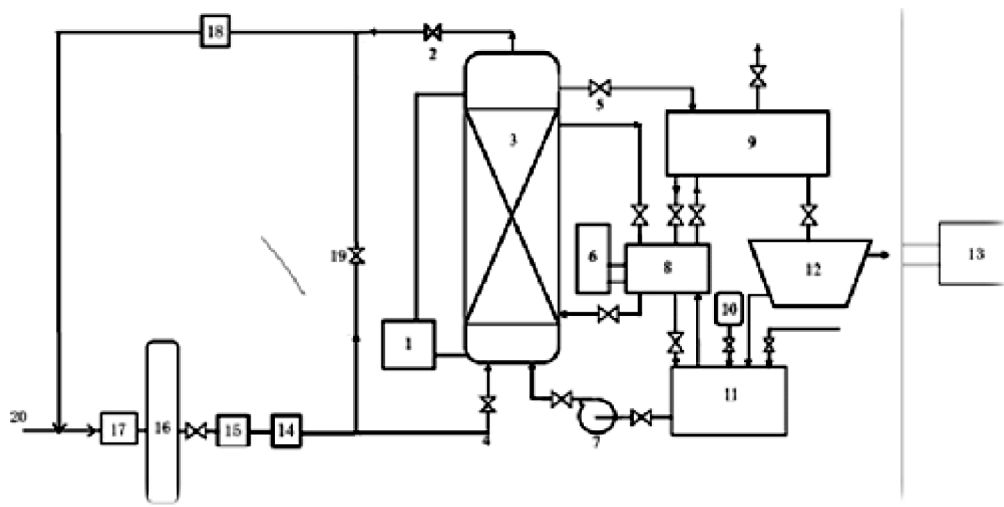
藏和运输更为简便,因而作为新的天然气资源令人注目。NKK公司开发的新技术用天然气作原料工业生产天然气水合物,可大幅度扩大天然气的利用范围。该工艺过程是将水流经管道,使微细天然气泡分散其中,急剧增加与水的接触面积,进而分散有天然气的水经管式换热器冷却,得到天然气水合物。采用丙烷模拟天然气进行的基础实验确认可大幅度提高生产效率。研究结果表明:在 $2\,700\sim 6\,500\text{km}$ 距离上,对于 0.4MTPA 和 1.0MTPA 两种情形,天然气水合物储运均比液化天然气储运的经济性要高 $23\%\sim 27\%$ 。

2.2 国内研究状况

2002年我国开始将天然气水合物的研究列为国家重点研究开发计划,进行资源勘查、开采和运输及实用技术的研究,十多年来取得了显著的成效。国内多家研究机构在天然气水合物方面开展了不同方向的研究,如:水合物传质传热性能及稳定性的研究、形成与分解热动力学边界条件模拟、天然气储运过程中天然气水合物形成机理及抑制机制、天然气水合物制备过程强化的直接接触传热、天然气水合物成核过程的分子动力学模拟等。目前的研究主要集中在中国科学院、中国工程院、石油大学、上海交通大学、中国地质大学、中国科技大学、扬州大学、北京师范大学、天津大学、国家海洋局、广州海洋地质调查局、西南石油大学、北京化工大学等科研单位。十余年来,研究论文、专利等成果方面在国际上有一定影响。如中国科学院广州能源所在天然气水合物方面开展了大量基础研究;青岛海洋地质研究所的天然气水合物模拟实验室也在模拟实验室中合成出了人工可燃冰,并成功地点燃了提取出的气体。从九十年代开始,西安交大和中科院广州能源所都开展了相关研究,主要在实验室规模研究水合物合成条件和本身的性质。中能冰气能源科技(北京)有限公司多年来围绕气相法反应器内固-气流动、传热传质特点,从热力学、动力学角度进行了数值模拟,为反应器设计提供了理论依据,进而提出了液相连续、气相分散的制备流程,相关技术取得了中国发明专利。目前已完成规模中试,建立了具有自主知识产权的成套天然气水合物制备技术,工艺、设备均拥有自主知识产权,形成了完整的研发-设计-制造团队,目前正在开发相应的工艺软件包。

2.3 人工可燃冰制备工艺

经过国内多家科研院所及社会企业的联合攻关,目前,获得国内人工可燃冰行业专家认可的人工可燃冰制备工艺流程如图1所示。



1、工艺变换控制单元;2、节流阀(减压阀);3、新型天然气水合物生产设备——主反应器(鼓泡式反应器);4、高压原料气入口阀;
5、产品排放阀;6、储冷单元;7、电动试压泵(高压水泵);8、箱式风冷冷机组;9、中间储罐;10、添加剂储罐(表面活性剂);
11、储水罐;12、分离器;13、中控保护系统;14、涡街流量计;15、压缩机;16、缓冲罐;17、罗茨鼓风机;18、涡街流量计;
19、沼气压缩支路阀门;20、常压原料气入口

图1 人工可燃冰制备工艺流程

Figure 1 Artificial combustible ice preparation process

常压的原料气通过罗茨鼓风机先进入脱硫罐(缓冲罐),经过脱硫处理后的原料气通过沼气压缩机增压后进入主反应器;实验用水先进入储水罐,再经过电动试压泵增压后进入主反应器;增压后的原料气与高压水流从底部进入主反应器里的螺旋内槽管内部发生水合反应,未参与反应的原料气经节流阀减压后重新回到罗茨鼓风机前准备进行下一轮反应,形成反应系统中的气体循环;未反应的水与生成的 NGH 产品先进入中间储罐稳定后再经过分离装置实现分离,一方面得到天然气水合物产品,另一方面未参与反应的水重新进入储水罐形成反应系统中

的水的循环;装置 6 和 8 分别为储冷单元与制冷单元,制冷剂经制冷机组在主反应器的螺旋内槽管外循环流动,以带走水合反应过程中所产生的热量,实验中所使用的制冷剂为乙二醇水溶液;将添加剂加入到水罐中,实验中使用的表面活性剂为十二烷基硫酸钠;装置 13 为完整反应系统的中控部分,可以对实验装置进行远程的控制,并能为系统的安全与稳定的运行提供保护。

利用上述工艺流程,项目负责方制备了相关专用设备,并分别在四川邛崃、河北威县、山西晋城等地完成了三次中试(图 2),制备的可燃冰产品如图 3 所示。



图2 中试现场设备

Figure 2 Pilot test site facilities



图 3 制备的可燃冰

Figure 3 Prepared combustible ice



图 4 可燃冰燃烧试验

Figure 4 Combustible ice burning test

中试过程中,人工可燃冰含气量最高达到了 1: 220,进一步证实了人工可燃冰工业应用的技术与工艺可行性,与天然可燃冰相比,可以形成各具特色的开发利用方式。

3 人工可燃冰应用方向和技术特征

3.1 低成本、安全性实现天然气运输的优选方向

管道输送是天然气输送的主要方式之一,但其成本高昂,每公里管道的建设成本约为 1 000 万元。LNG/CNG 是天然气运输方式的补充,也因其运输设备投资高、危险性大,被很多区域所限制。人工可燃冰能在常温、常压下实现天然气运输,极大地降低了天然气运输成本。

我国天然气气田大多地理位置偏僻、地形复杂,而众多边际气田、海上气田、煤层气和页岩气等非常规天然气的总资源量也相当高,管道输送难以全面覆盖。将天然气以可燃冰的形式储运到陆地,不仅能满足东南沿海地区对天然气的迫切需求,还能促

进中西部地区、游牧地区的发展,实现区域均衡、可持续绿色发展,大大降低环境保护压力。国外天然气也能以人工可燃冰形式运输到国内,填补天然气供需缺口。

国内尚未大规模开展人工可燃冰远距离运输天然气,但在欧洲一些国家,特别是挪威等国家,已开展了大量的工业化应用,并积累了丰富的运营数据,有力支撑了人工可燃冰储运模式的经济效应。

挪威科学家 Gudmundsson 等人于 1996 年对天然气年产量为 $4 \times 10^{10} \text{ m}^3$,运输距离约为 6 475 km,采用人工可燃冰和 LNG 储运方式的主要费用进行了比较。人工可燃冰技术的总费用比 LNG 的总费用低 26%。Gudmundsson 在 1998 年对其他条件两种运输方式的比较也得到相类似的结果,如图 5 所示。

3.2 内河运输船舶燃料供给的一种有效途径

内河水运作为连结国际、国内两大市场及沿海、内地两个区域的运输纽带,在促进中国经济社会发

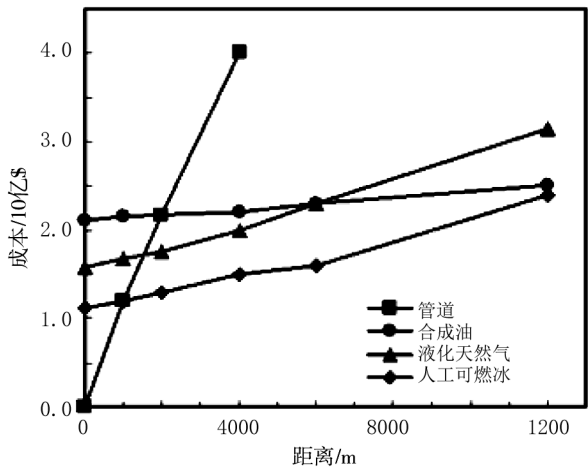


图 5 不同储运方式对比曲线图

Figure 5 Contrast curves of different storage and transportation modes

展中发挥着无可替代的作用。随着中国经济的快速发展,内河水运货运量逐年稳步提升。目前,中国内河船舶动力以轻柴油、船用柴油、重油为主要燃料,据不完全统计,仅长江航道每年的能源消耗量就达到 350 万 t(相当于天然气 400 亿 m³),珠江航道每年的能源消耗量也达到了 50 万 t(相当于天然气 67 亿 m³),随之而来的大量的废油、废气排放和燃油泄漏给沿江流域造成了严重污染。

LNG 作为清洁能源,在 20 世纪 80 年代,就有相关机构研究部署 LNG 在内河运输船舶中的应用。但由于 LNG 自身的危险性,LNG 船舶设备故障,加注 LNG 过程中的人为操作不当,水上交通事故等都有可能造成 LNG 泄露,继而引发 LNG 火灾,对运输船舶及人员、航道及周边社会环境,特别是河道大坝造成危害,因此 LNG 在内河船舶上的推广应用始终没有展开。

人工可燃冰自身的安全性、经济性,成为内河运输船舶用天然气燃料的最佳供给模式,将在中国内河运输发展过程中发挥重要的作用。中国交通运输部发布的《船舶与港口污染防治专项行动实施方案(2015—2020 年)》,对人工可燃冰为内河运输船舶中的使用奠定了充分的政策支持和运营环境基础。

3.3 海岛开发能源及水资源补给的一种可行方式

在中国,有上万个海岛散落在 300 多万 km² 的大海上,目前登记在册的无居民海岛共 6 900 多个,面积都在 500m² 以上。

2011 年,国家海洋局公布了我国首批可开发利用的无居民海岛名录,涉及辽宁、山东、江苏、浙江、福建、广东、广西、海南等 8 个省区,共计 176 个“无人海岛”。然而,海岛上的供水、供电等基础设施问

题尚未有很好的解决办法,上述 176 个岛屿的开发进程非常缓慢。

人工可燃冰既含有天然气,也含有大量的淡水。既能保障岛屿能源供给,还原的淡水可能经过净化处理后,能成为日常生活用水,淡水资源将得到充分利用,能为海岛开发提供有力支撑。

3.4 低浓度瓦斯提纯的重要方式

当瓦斯浓度低于 8% 时,一些煤矿企业一般是直接排空,不仅造成甲烷气体的浪费,而且由于甲烷的温室效应是二氧化碳的 21 倍,造成了严重的环境污染。

由于不同气体形成水合物的条件差异大,因此水合物技术具有天然的气体选择性,能很好地进行气体提纯。利用该特性,将低浓度瓦斯中的甲烷气体以水合物的形式提取出来,达到工业应用的要求,实现变废为宝。这一方式,很大可能将为我国煤炭企业低浓度瓦斯提纯利用创造良好的经济效益和社会效益。

3.5 天然气储存的一种科学方式

为加快天然气供应能力建设,多年来国家和地方政府在天然气调峰、储存等方面出台了不少政策,并配套了一些落实政策的措施和方法,如财政补贴、官网建设等,明确要求天然气生产企业、城市燃气企业、地方企业按照一定比例建设储气设施、完善购买储气服务的信息化体系。

天然气储存方式包括建地下储气库、地面储气罐等。人工可燃冰具有压缩比达到 1: 160 以上,常温、常压存放,任何碰撞、遇明火都不会爆炸的特性,没有大型土建工程要求,是一种非常理想的天然气储存方式。

4 人工可燃冰技术在我国关闭矿井瓦斯资源再利用领域中的应用前景

随着我国能源结构调整的逐步深入,目前我国关闭矿井数量庞大,且大多地处偏远。众多矿井中,特别是山西、贵州、内蒙、新疆等煤层气富集区,采空区(采动区)还储存着大量的瓦斯,各地区浓度差异较大。因资源条件禀赋及社会条件差异,现有瓦斯利用手段,特别是低浓度瓦斯发电技术,都具有一定的缺陷。人工可燃冰技术为关闭矿井瓦斯资源再利用提供了一个可行的利用途径。

4.1 人工可燃冰技术瓦斯提纯的理论与技术基础

煤矿瓦斯的主要成分甲烷、氮气和氧气等均可在一定压力、温度条件下形成水合物,但在相同温度条件下,三种气体生成水合物的相平衡压力有很大的差别。例如 0℃ 时,甲烷水合物相平衡压力为

2. 64MPa,而氮气和氧气水合物相平衡压力分别达到 16. 01MPa 和 12. 10MPa,远大于甲烷水合物相平衡压力。

水合物法分离煤层气是利用相同条件下,煤层

气中的主要成分 CH₄、N₂ 和 O₂ 生成水合物的温度、压力条件不同而实现选择性分离。

同等温度下,各种不同气体与水结合形成水合物所需压力的实验数据如表 1 所示。

表 1 所需压力的实验数据
Table 1 Experimental data of needed pressures

气体	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i - C ₄ H ₁₀	CO ₂	N ₂	O ₂
生成压力/MPa	2. 64	0. 51	0. 16	0. 12	1. 21	16. 01	12. 10

4. 2 人工可燃冰技术瓦斯提纯的经济可行性

通过热力学计算,针对不同低浓度煤层气在纯水中的相平衡,计算水合物法的提纯效果如下。

0. 25CH₄ + 0. 60N₂ + 0. 15O₂ 在 274. 15K 下经过一级水合分离水合物中甲烷组成可提纯至 78%。

0. 2CH₄ + 0. 64N₂ + 0. 16O₂ 在 274. 15K 下经过一级水合分离水合物中甲烷组成可提纯至 74%。

为进一步增加人工可燃冰技术瓦斯提纯的经济效益,可以加入热力学添加剂来大幅度降低平衡压力,常用的热力学添加剂有四氢呋喃、环戊烷、丙酮、环氧乙烷、四丁基溴化铵等,可以降低反应条件在 0 ~ 15℃,压力在 1MPa 以下。

4. 3 人工可燃冰技术在瓦斯提纯工艺的相关配套技术

人工可燃冰技术完成提纯工艺后,通过脱氧、脱氮、脱水等工艺,可将瓦斯制备成 CNG 或 LNG,进行外输,适用于偏远地区关闭矿井的瓦斯气体再利用。

对于靠近在运行煤矿或城镇的关闭矿井,电力需求相对明确,且矿井资源禀赋可观,周边电网系统能消纳富余电力,可考虑在瓦斯提纯后,直接采用低浓度瓦斯转化后发电技术,实现低浓度资源的价值应用。

4. 4 人工可燃冰低浓度瓦斯提纯中试应用状况

由中能冰气能源科技(北京)有限公司牵头负责建设的山西兰花煤炭实业集团有限公司低浓度瓦斯提纯再利用中试项目,位于兰花科创玉溪煤矿。已在生产现场完成了多次联动调试及试生产,即将开展现场规模试验。

该项目将充分利用玉溪煤矿坑道中的低浓度乏风瓦斯,采用人工可燃冰工艺技术,完成甲烷气体提纯合成,并配套后续工艺,实现低浓度瓦斯资源的综合利用。

5 思考与建议

经过国内许多机构对人工可燃冰的应用研

究,人工可燃冰技术的商业应用价值已逐步为能源行业所认识,相信在不久的将来,人们将更多地看到人工可燃冰在天然气储运、分布式能源补给、低浓度瓦斯综合利用等领域的应用场景。特别是人工可燃冰对于各种不同气体的天然提纯性质,在气体分离、提纯等领域也将逐步得到重视,预计很快进入工业化规模化商业应用。

人工可燃冰的开发利用在国外一些发达国家已进入技术成熟和规模化、产业化发展阶段,为我国大力度推动人工可燃冰产业发展提供了很好的技术和应用基础。为加快我国人工可燃冰技术和产业化快速发展,建议:

- ①在国家层面加快顶层设计,制定和完善一系列支撑政策与措施,从资源开发、加工运输、消费应用的上中下游各个环节明确具体的支持办法和方法,为大规模人工可燃冰规模化、产业化、商业化创造良好的环境;
- ②加大科技研发和技术创新力度,建议在一些地区或科研机构设立一些研究方向与内容不同的“我国人工可燃冰技术研发和应用中心”,大力推进“政产学研”相结合的方式,加大人工可燃冰的技术创新和研发力度;
- ③不断推进人工可燃冰的产业化、商业化和资源资本化进程,为我国能源资源转型升级创造一条有效的途径;
- ④需要国家及相关部委、相关地方政府大力支持,建议将我国人工可燃冰开发利用项目列入国家科技部重点研发计划和“十四五”重大科技专项之中,加快开发利用现在与战略研究进程,为未来人工可燃冰开发利用打下坚实的基础。

参考文献:

[1] John J Carroll, 杜建芬. 天然气各组分形成水合物关联式[J]. 天然气工业, 2002, 22(2): 66 - 70.

[2] Arthur D Pelton. Fact Database Development Consortium Project; second year progress report (1 October 2001 to 30 September 2002, A-bridged) [R]. Canada: Ecole Polytechnique de Montreal, 2001.

- [3] Khaled Ahmed Abdel fattah. Evaluation of Empirical Correlations for Natural Gas Hydrate Predictions[J]. Oil and Gas Business, 2004 ,55 (9) :467 –472.
- [4] Sloan E D . Natural Gas Hydrates[J]. Journal of Petroleum Technology, 1991;1414 – 1417.
- [5] John Carroll. Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers[M]. New York: Gulf Professional Co, 2003.
- [6] Sloan E D. Clathrates Hydrates of Natural Gas(2nd Edition) [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1998.
- [7] Marit Mork. Formation Rate of Natural Gas Hydrate – Reactor Experiments and Models[D]. Trondheim Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2002.
- [8] Jeon Y H, Kim N J, Chun W G, Lim S H, Kim C B, Hur B K. A study of the kinetics characteristics of natural gas hydrate[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2006,12(5) :733 – 738.
- [9] Gudmundsson J S, Parlaktuna M, Khokhar A A. Storage of Natural Gas as Frozen Hydrate[J]. SPE Production and Facilities, 1994,9(1) : 69 – 73.
- [10] Gudmundsson J S ,Borrehaug A . Frozen Hydrate for Transport of Natural Gas[C]//Proceeding of the 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates. Toulouse: CEDEX. 1996: 415 –422.
- [11] Mork M , Gudmundsson J S . Hydrate formation rate in a continuous stirred tank reactor, experimental results and bubble – to – crystal model[C]//Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrate, Yokohama, Japan, 2002.
- [12] Gudmundsson J S, Mork M, Graff O F. Hydrate non – pipeline technology[C]//Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrate. Yokohama, Japan, 2002.
- [13] Mork M , Gudmundsson J S . Rate of hydrate formation, experimental results and empirical correlation[C]//13th International Oil Field Chemistry Symposium. Geilo, Norway, 2002.
- [14] Mork M , Gudmundsson J S, Parlaktuna M. Hydrate formation rate in a continuous stirred tank reactor[C]//2001 International Conference on Gas Research. Amsterdam, the Netherlands, 2001.
- [15] Gudmundsson J S, Mork M. Stranded gas to hydrate for storage and transport[C]//2001 International Conference on Gas Research. Amsterdam, the Netherlands, 2001.
- [16] Mork M, Gudmundsson J S. Rate of hydrate formation in subsea pipelines, correlation based on reactor experiments[C]//13th International Oil Field Chemistry Symposium. Geilo, Norway, 2001.
- [17] Gudmundsson J S , Andersson V , Levik O I , Mork M . Hydrate technology for capturing stranded gas[J]. Annals of New York Academy of Science, 2006,912(1) : 403 –410.
- [18] Gudmundsson J S , Andersson V , Durgut I , Levik O I , Mork M. NGH on FPSO slurry process and cost estimate[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. SPE paper 56629, Houston, USA, 1999.
- [19] Gudmundsson J S. Method for Production of Gas Hydrate for Transportation and Storage[P]. US: Patent, 5536893, 1996 –07 – 16.
- [20] Timothy S Collett. Energy resource potential of natural gas hydrates [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11) : 1971 – 1992.
- [21] Atanas Vassilev, Lyobomir Dimitrov. Bulgarian National Program for Gas Hydrates Reseach[J]. Geology and Geophysics, 2013, 46: 425 – 430.
- [22] Ryo Ohmura, Toru Shigetomi, Yasuhiko H Mori. Formation, growth and dissociation of clathrate hydrate crystals in liquid water in contact with a hydrophobic hydrate – forming liquid[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 196(1) :164 – 173.
- [23] 罗承先. NKK 开发成功天然气水合物生产技术[J]. 中国石化, 2003(3) :94 – 94.
- [24] 金翔龙,戴金星,马在田,欧阳自远,秦蕴珊,汪品先,王先彬,周蒂,朱伟林,赵生才.关于开展中国天然气水合物研究的建议[J]. 地球科学进展, 2002, 17(3) :465 – 466.
- [25] 张文玲,李海国,王胜杰,刘芙蓉. 水合物储运天然气技术的研究进展[J]. 天然气工业, 2000, 20(3) : 95 – 97.
- [26] 舒碧芬,郭开华,张奕. 气体水合物生成过程的特性研究[C]//中国工程热物理传热传质学术会议论文集. 江西庐山, 1996: 79 – 83.
- [27] 张世喜, 陈光进, 郭天民. 利用气体水合物技术分离含氢气体混合物[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2004, 28(1) :95 – 97.
- [28] 张世喜, 陈光进, 杨兰英, 等. 含氢气体水合物生成条件的测定和计算[J]. 化工学报, 2003, 54(01) :24 – 28.
- [29] 郑军卫, 史斗. 从文献计量角度看从文献计量角度看国际天然气水合物研发态势[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(6) : 825 – 929.
- [30] 樊栓狮等. 天然气水合物储存与运输技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [31] 陈光进. 气体水合物科学与技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2008.