DOI: 10.17117/na.2015.12.02.111

<http://ucom.ru/doc/na.2015.12.02.111.pdf>

Поступила (Received): 30.12.2015

Левицкий И.Н., Силинский А.В., Гульков А.Н. Использование газовых гидратов в различных технологиях (обзорная статья)

Levitckii I.N., Silinskii A.V., Gulkov A.N.
Using of gas hydrates in different technologies (review article)

В статье представлена обзорная информация о возможных направлениях использования газовых гидратов, а также о перспективности исследования различных газогидратных технологий. Проанализированы 42 российских и зарубежных литературных источника за последние 40 лет

Ключевые слова: газовые гидраты, технологии использования гидратов, перспективы технологий

The article reviews possible lines of research of gas hydrates and perspectives of gas hydrate technologies. The authors analyzed 42 literature sources published in Russia and abroad in the last 40 years

Key words: gas hydrates, gas hydrate technologies, perspective of technologies

Левицкий Игорь Николаевич

Лаборант

Дальневосточный федеральный университет
г. Владивосток, о. Русский, б. Аякс, 10

Levitckii Igor Nikolaevich

Laborarian

Far Eastern federal university
Vladivostok, Russky Island, Ajax st., 10

Силинский Андрей Витальевич

Лаборант

Дальневосточный федеральный университет
г. Владивосток, о. Русский, б. Аякс, 10

Silinskii Andrei Vitalievich

Laborarian

Far Eastern federal university
Vladivostok, Russky Island, Ajax st., 10

Гульков Александр Нефедович

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой

Дальневосточный федеральный университет
г. Владивосток, о. Русский, б. Аякс, 10

Gulkov Alexander Nefedovich

Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department

Far Eastern federal university
Vladivostok, Russky Island, Ajax st., 10

Газовые гидраты – кристаллические соединения, образующиеся при определенных условиях из воды и газа [34, 37]. В настоящее время уделяется огромное научное внимание их изучению, причем не только в качестве нетрадиционного источника энергии (Норвежский университет естественных и технических наук, г. Тронхейм; Национальная лаборатория Ок-Ридж, штат Теннесси, США; и др. [1, 26, 35]) Несмотря на то, что проблематика газовых гидратов изучена недостаточно, возможность их применения в различных технологиях очень перспективна и очевидна.

В статье авторы попытались аккумулировать ключевую информацию из различных источников и проанализировать результаты использования газогидратов в различных технологиях.

Конечно, говоря о газовых гидратах, нельзя не упомянуть об их первостепенном предназначении. Различные источники оценивают потенциальный запас газовых гидратов как крупнейший углеводородный резерв планеты [30, 33, 34, 35, 36], составляющий от $2 \cdot 10^{14}$ до $7,6 \cdot 10^{18}$ м³ [25, 40]. Высокая удельная концентрация газа (до 160 м³ метана в 1 м³ гидрата [5, 35, 40]), неглубокое залегание [34], а также, как уже отмечалось выше, высокая распространенность позволяют рассматривать газовые гидраты как возможный источник энергии. Анализ экономической эффективности их добычи показал [30, 34, 36, 42], что из-за проблемы повышения стоимости добычи «традиционного» газа [36], гидраты могут конкурировать с уже используемыми источниками энергии.

Нефтегазовая промышленность зачастую сталкивается с проблемой закупорки трубопроводов из-за накопления на их стенках газогидратных отложений [6, 16, 32]. Более того, транспорт нефти в глубоководных районах, а также местах вечной мерзлоты финансово затратен из-за необходимости подогрева нефти для исключения образования парафинистых и газогидратных отложений [32].

Рациональным решением этой проблемы может послужить технология перевода нефтепродуктов (и газов) в газогидратную суспензию при помощи специальных охладительных устройств, а после перекачки – возврат этой смеси в первоначальное состояние [16, 32, 39].

В зарубежной литературе подобный метод носит название «Cold flow» и описан во многих научных работах [2, 3, 6, 7, 8, 11, 12, 16, 27]. К числу ученых, внесших наибольший вклад в разработку данной технологии, можно отнести Джона Гудмундссона (Gudmundsson Jon Steinar) и Дауга Тернера (Doug Turner).

Примечательно, что этим способом можно сохранить попутный газ, зачастую утилизирующийся в местах добычи [11, 23].

Свойство газогидратов концентрировать большие объемы газа позволяют рассматривать их как способ хранения различных газов [34]. Анализ работы Томаса Брауна и Чарльза Тейлора [26] показал, что термобарические условия существования газовых гидратов весьма велики [5, 26, 34, 40], что, в свою очередь, делает возможным организацию специализированных газогидратных хранилищ [8, 22, 23, 26, 31, 35, 36].

Другим аспектом хранения газов в виде гидратов является возможность перевода извлечённого из атмосферы углекислого газа в гидратную форму для непосредственного хранения и дальнейшего захоронения в глубоководных зонах, что может стать решением проблемы глобального потепления и уменьшение так называемого «парникового эффекта» [35, 36, 37].

В связи с растущей потребностью в пресной воде, рассматриваются все больше способов опреснения морской воды [39].

Одним из самых перспективных является газогидратный метод. Этот метод основан на способности некоторых углеводородных газов (пропан, циклопропан, бутан, изобутан, этилен, фреон-31, фреон-40 и др.) при определенных

температуре и давлении образовывать при взаимодействии с водой соединения клатратного типа (газогидраты) общей формулы $M \cdot nH_2O$ (M – молекула гидратобразующего газа), с их последующей сепарацией от смеси и последующим плавлением [31, 36, 38].

В зависимости от природы газа и условий проведения процесса, газогидраты образуются из 46 молекул воды и 6 (газогидраты I) или 8 молекул (газогидраты II) газа [34, 38].

В настоящее время нерациональное использование и сжигание попутного нефтяного газа (ПНГ) наносит значительный ущерб экономике. По данным Минприроды в России ежегодно сжигается в факелах до 30-35% ПНГ. Сжигание попутного нефтяного газа приводит к ухудшению экологической обстановки в нефтепромысловых районах по причине выделения углекислого газа и твердых продуктов сгорания в окружающую среду. Также теряется большая часть ценного сырья. Одним из вариантов энергоэффективной утилизации попутного газа является его разделение на отдельные компоненты с помощью процесса образования газовых гидратов [11, 23, 41].

Этот метод основан на выборочном поглощении газов из многокомпонентных газовых смесей при образовании газовых гидратов. По причине невысокого давления и температуры 273-288 К, соответствующим образованию гидратов низших углеводородов, процесс разделения является безопасным, экологичным и эффективным по сравнению с другими методами газоразделения [41].

Стоит отметить, что к разделению многокомпонентных смесей можно отнести газогидратную технологию деминерализации шахтных вод, описанную в диссертации Елисеева В. Ф [33].

Таким образом данный метод разделения многокомпонентных газовых и жидких смесей крайне перспективен.

Технологические и производственные процессы в наше время зачастую требуют создание и поддержание высокого давления (до нескольких тысяч атмосфер). Также создание давления подобной величины может быть востребовано при изучении физических свойств разных веществ [29, 35].

Такое давление может быть получено путем разложения гидратов природных газов в ограниченном объеме, что подробно описано в представленных литературных источниках [3, 5, 15, 36, 37].

Способность таких газов, как, например, фреон, образовывать твердые соединения с водой (газовые гидраты) предоставляет возможность использования технологии концентрирования растворов любых элементов, в том числе радиоактивных [5, 9, 21, 27].

Сущность процесса заключается в ступенчатом разложении газового гидрата, содержащего инертные радиоактивные газы, например, радон, ксенон, и последующем их отделении от фреона, который, в свою очередь, подается опять на образование газовых гидратов [5, 9].

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что газовые гидраты применяются в самых различных технологиях. Они могут стать не только достойной заменой традиционным источникам энергии, но и решить проблемы

хранения и транспорта различных газов, опреснения воды, разделения многокомпонентных смесей, повышения давления природных газов и переработки жидких радиоактивных отходов.

Дальнейшие исследования физико-химических свойств газовых гидратов могут существенно расширить область возможного их применения в различных технологических процессах.

Список используемых источников:

1. Amin R., Win T., Kalpakci B. A Novel Approach for Treatment and Transport of Waxy Crude Oils in Single, Bare Subsea Flowlines, Phase I: Initial Demonstration. SPE Paper 62947, ATCE, Dallas, Texas. 2000. P. 9.
2. Andersson V., Gudmundsson J.S. Transporting Oil and Gas Hydrate Slurries. 14th International Conference on Slurry Handling and Pipeline Transport, Hydrotransport 14, Maastricht, The Netherlands. 1999.
3. Andersson V. Flow Properties of Natural Gas Hydrate Slurries. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, NTNU, Trondheim, December. 1999. P. 156.
4. Bergflodt L. Influence of Crude Based Surface Active Components and Synthetic Surfactants on Gas Hydrate Behaviour. Department of Chemistry, University of Bergen. 2001.
5. Besnard G. Thermodynamics and Kinetics Studies of Formation and Decomposition of Clathrate Hydrates of Methane, Carbon Dioxide and Their Mixtures using a Differential Heat Flux Calorimeter. Rice University, Houston, TX, USA. 1997.
6. Bott T.R., Gudmundsson, J.S. Deposition of Paraffin Wax from Kerosene in Cooled Heat Exchanger Tubes. 1977. Vol. 55, 381.
7. Camargo R., Palermo T. Rheological properties of hydrate suspensions in an asphaltenic crude oil. Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates. Yokohama. 2002.
8. Chapoy A., Mohammadi A.H., Richon D., Tohidi B. Gas solubility measurement and modeling for methane-water and methane-ethane-n-butane-water systems at low temperature conditions. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, Norwegian University of Science and Technology, 7491 Trondheim, Norway. 2002.
9. Feneyrou G. Elucidation of the Formation and Decomposition of Clathrate Hydrates of Natural Gases through Gas Solubility Measurements. Rice University, Houston, TX, USA. 1996.
10. Lapshin V.D., Gulkov A.N., Minaev A.N., Morozov A.A., Andrey M. Hydrocarbon hydrate-containing suspension for associated petroleum gas pipeline transport. Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference, 2015. P. 27.
11. Larsen R., Lund A., Andersson V., Hjartho, K.W. Conversion of Water to Hydrate Particles. SPE Paper 71550, ATCE, New Orleans, Louisiana. 2001. P. 5.
12. Leporcher E.M., Peytavy J.L., Mollier Y., Sjoblom J., Labes-Carrier C. Multiphase Transportation – Hydrate Plugging Prevention Through Crude Oil Surfactants. SPE, ATCE. New Orleans. Louisiana. 1998.
13. Levik O.I. Thermophysical and Compositional Properties of Natural Gas Hydrate. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, NTNU, Trondheim, September. 2000. P. 164.
14. Levik O.I., Monfort, J.P., Gudmundsson J.S. Effects of the Driving Force on the Composition of Natural Gas Hydrates. 4th International Conference on Gas Hydrates. Yokohama. Japan. 2002. P. 5.
15. Mork M., Gudmundsson J.S. Hydrate Formation Rate in a Continuous Stirred Tank Reactor: Experimental Results and Bubble-to-Crystal Model. 4th International Conference on Gas Hydrates. Yokohama. Japan. 2002. P. 6.
16. Moses G.A. Cold Flow in long-distance subsea pipelines. NTNU, Department of Petroleum engineering and applied geophysics. 2013.
17. Rodda G. On the problems of assessing the World water resources. Geosci and water resource environment data model. Berlin: Heidelberg. 1997. P. 14–32.
18. Servio P., Englezos P. Measurement of dissolved methane in water in equilibrium with its hydrate. Eng. 47. 2002. P. 87–90.
19. Servio P., Englezos P. Morphology of methane and carbon dioxide hydrates formed from water. Environmental and Energy Engineering, 2003, 49 (1), 269-276 p.
20. Sletfjerdin E., Gudmundsson J.S. Friction Factor in High Pressure Natural Gas Pipelines from Roughness Measurements. International Gas Research Conference. Amsterdam. 2001.
21. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd Edition; CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC: Boca Raton, FL, USA, 2008.

22. Sloan E.D., Koh C.A., Sum A.K. *Workshop notebook on Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*. Colorado School of Mines, Golden, CO, USA, 2009.
23. Taylor C.E., Kwan J.T. *Advances in the Study of Gas Hydrates*. Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, NY, USA, 2004.
24. Taylor C.E., Link D.D., English, N. Methane hydrate research at NETL: Research to make methane production from hydrates a reality. *J. Pet. Sci. Engineering* 56. 2007. P. 186–191.
25. Thakur N.K., Sanjeev R. *Exploration of Gas Hydrates: Geophysical Techniques*. Springer. 2013.
26. Thomas D. B., Charles E. T., Mark P. B. *Rapid Gas Hydrate Formation Processes: Will They Work?* National Energy Technology Laboratory (NETL). U.S. Department of Energy (DOE). 2010. Vol. 626.
27. Turner D.J. *Clathrate hydrate formation in water in oil dispersions*. PhD dissertation. Colorado School of Mines. Golden. Colorado. 2005.
28. Vlasenko V.S., Slesarenko V.V., Gulkov A.N., Lapshin V.D. Preparation of arctic oil and gas condensate deposit formation fluid for storage and transport in the form of hydrocarbon hydrate-containing dispersed system. *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference -January, 2015*. P. 1863.
29. Welander P., Vincent T.L. *Designing and optimizing gas/liquid reactions for: Environmental processes/chemical reactions/heat transfer*. Brochure from Exhibition at the Chem Show, New York, NY, USA, 1999.
30. Бабаев А. Ш. Перспективы использования природного гидрата метана как источника энергии // *Геология, география и глобальная энергия*. 2012. № 1 (44). С. 20-28.
31. Бык С.Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. *Газовые гидраты* // М.: Химия. 1980.
32. Гульков А.Н., Лапшин В.Д., Соломенник С.Ф. О транспортировке нефти из месторождений, расположенных в вечной мерзлоте // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. М.: Горная книга, 2014. № 4. С. 7-13.
33. Елисеев В.Ф. *Разработка газогидратной технологии деминерализации шахтных вод*. Диссертация. М., 1992.
34. Истомин В.А., Якушев В.С. *Газовые гидраты в природных условиях*. СПб.: Недра, 1992. С. 234.
35. Истомин В.А., Якушев В.С. *Направления современных исследований газовых гидратов* // *Газохимия*. 2009. С. 56-63.
36. Колесов Д., Ронова И., Талис А. Газовые гидраты – объект исследования и применения // *Наноиндустрия*. 2010. № 1. С. 20-23.
37. Королева В. Н. *Экологические аспекты газогидратных технологий*. М.: МГГУ, 2000.
38. Мосин О.В. *Физико-химические основы опреснения морской воды* // *Сознание и физическая реальность*. 2012. № 1. С. 19-30.
39. Падченко Л.А., Падченко М.М. *Технология производства ледогазогидратных блоков с целью транспортировки и хранения углеводородных газов* // *Труды нефти и газа имени И.М. Губкина*. 2012. № 4 (269). С. 90-98.
40. Разгонова С.А., Щербакова К.П., Голохваст К.С. *География газовых гидратов (краткий обзор)* // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. М.: Горная книга, 2013. № 3. С. 152-170.
41. Семенов А.П., Винокуров В.А., Иванов Е.В., Гуцин П.А. *Исследование процесса разделения метан-пропановых смесей газогидратным методом с использованием уникальной установки* // *Территория нефтегаз*. 2009. №8. С.48-51.
42. Шацкая А.А., Ходченко А.А. *Анализ экономической эффективности использования газогидратных технологий* // *Успехи в химии и химической технологии*. ТОМ XXVIII. 2014. № 10. С. 94-96.