



УДК 621.6

## ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ БЕЗОПАСНОЙ ТРАНСПОРТИРОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ВИДЕ ГАЗОВОГО ГИДРАТА

### INNOVATIVE METHODS OF SAFE TRANSPORTATION OF NATURAL GAS IN THE FORM OF GAS HYDRATE

**Смолякова Олеся Евгеньевна**

студент,  
Дальневосточный федеральный университет  
Olesi01@bk.ru

**Smolyakova Olesya Evgenievna**

Student,  
Far Eastern Federal University  
Olesi01@bk.ru

**Аннотация.** Рост мирового спроса на энергетическое сырье практически безвариантно создает не только потребность развития сектора альтернативной энергетики, а также – потребность усовершенствования и оптимизации существующих технологий добычи, переработки и транспортировки. Природный газ является одним из основных энергетических ресурсов, а также химическим сырьем. С каждым годом возрастает потребность в разработке экономически эффективных и бесперебойных систем поставки газа от малых и средних месторождений. В различных условиях транспортировка по трубопроводам или в сжиженном виде нецелесообразна в связи с нерентабельностью, следовательно, существует необходимость поиска альтернативного способа транспорта и хранения газа. Данная статья посвящена обзору современных безопасных методов транспортировки природного газа с применением газогидратных технологий.

**Ключевые слова:** природный газ, транспорт газа, газовый гидрат, газогидратные пеллеты.

**Annotation.** The growth of global demand for energy raw materials practically invariantly creates not only the need for the development of the alternative energy sector, but also the need to improve and optimize existing technologies for extraction, processing and transportation. Natural gas is one of the main energy resources, as well as chemical raw materials. Every year there is an increasing need to develop cost-effective and uninterrupted gas supply systems from small and medium-sized fields. In various conditions, transportation by pipelines or in liquefied form is impractical due to unprofitability, therefore, there is a need to find an alternative method of transportation and storage of gas. This article is devoted to the review of modern safe methods of natural gas transportation using gas hydrate technologies.

**Keywords:** natural gas, gas transportation, gas hydrate, gas hydrate pellets.

Природный газ является одним из основных энергетических ресурсов, а также химическим сырьем. Как правило, природный газ транспортируется по трубопроводам или на судах в виде сжиженного природного газа (далее СПГ). Известно, что из-за дороговизны заводов системы транспортировки СПГ были приняты только для очень крупных газовых месторождений [1].

Следовательно, существует необходимость поиска альтернативных способов транспорта и хранения газа. Таким, на перспективу, является транспортировка в газогидратном виде.

Газовые гидраты – это клатраты, которые образуются из 2-х фаз, одна из которых – вода (или ее агрегатные состояния), а вторая фаза – индивидуальный газ или многокомпонентная смесь газов. Гидраты могут удерживать большое количество газа: в идеальном случае, при нормальной температуре и давлении, один кубический метр гидрата метана состоит из 0,8 м<sup>3</sup> воды, заключающей в себе до 164 м<sup>3</sup> газа метана (около 110 кг) [2, 3].

Стабилизация газогидратных структур обеспечивается за счет Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения. Так, газовые гидраты образуют многие газы, летучие органические жидкости, а также их двойные и многокомпонентные смеси (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, и -C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, галогенпроизводные углеводородов C1-C4, линейные и циклические простые эфиры, кетоны и т.д.).

Кристаллический каркас газогидратов может быть представлен в виде комбинации разделяющих граней полиэдрических полостей, вершины которых заняты атомами кислорода молекул воды, а края образованы водородными связями. Углы между водородными связями может варьироваться от 90° до 120°, но в большинстве случаев они близки к тетраэдрическим углам. Структура газовых гидратов полиэдрических полостей и кристаллографические параметры каркасов гидратов представлены на рисунке 1 и в таблице 1, соответственно.

Природный газ в основном состоит из легких углеводородов с небольшим присутствием неуглеводородных примесей. Компоненты природного газа, такие как метан CH<sub>4</sub>, этан C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, пропан C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, сероводород H<sub>2</sub>S являются первичными гидратообразователями структур типа KC- I и KC- II. Углеводороды C<sub>5</sub>+ не образуют газогидраты.

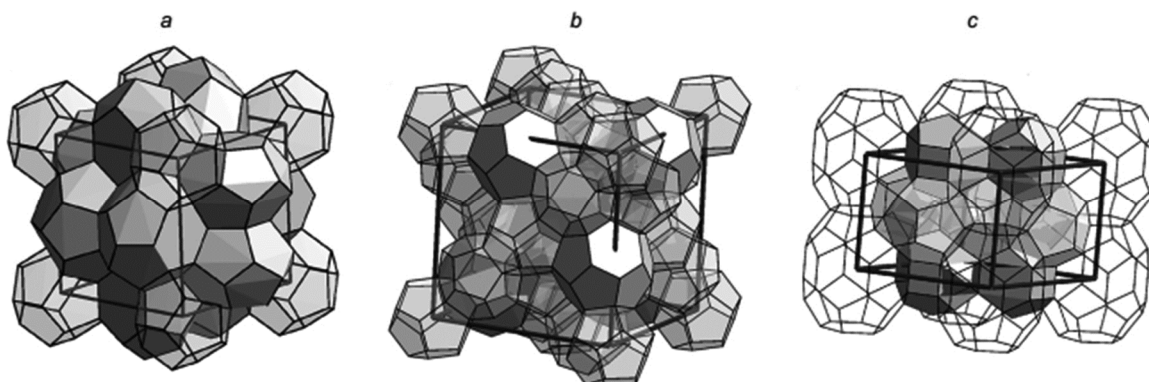
В зависимости от состава газовой смеси, компоненты которой участвуют в процессе гидратообразования, могут образовываться как простые, так и смешанные газовые гидраты, которые описываются следующими стехиометрическими уравнениями (1 – для простых газогидратов; 2 – для смешанных):



$$M \cdot nH_2O, \tag{1}$$

$$M_1 \cdot M_2 \cdot \dots \cdot M_i \cdot nH_2O, \tag{2}$$

где  $M, M_1, M_2, \dots, M_i$  – молекулы гидратообразователя;  $n$  – гидратное число, для КС-I  $n = 5,75 \dots 7,67$ , для КС-II  $n = 5,75 \dots 17$ .



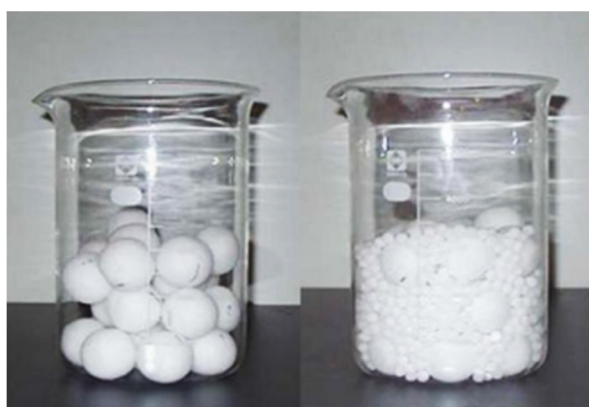
**Рисунок 1** – Схематичные изображения структур газовых гидратов [4, 5]: а) кубическая I (КС-I); б) кубическая II (КС-II); в) гексагональная III (ГС-III)

**Таблица 1** – Характеристика наиболее часто встречающихся структур газовых гидратов [6, 4]

Структура	Элементарная ячейка			Размер гостевой молекулы, Å	Некоторые примеры гостевых молекул
	Кристаллографическая группа	Формула	Параметры, Å		
КС-I	$Pm\bar{3}n$	$6 T \cdot 2 D \cdot 46 H_2O$	$a = 12,0$	4,3–5,8	$H_2S, CH_4, CO_2, C_2H_6, Xe$
КС-II	$Fd\bar{3}m$	$8 H \cdot 16 D \cdot 136 H_2O$	$a = 17,1$	3,5–4,2, 5,8–7,2	$Ar, Kr, O_2, N_2, SF_6, C_3H_8$
ГС-III	$P6/mmm$	$E \cdot 2 D' \cdot 3 D \cdot 34 H_2O$	$a = 12,3, c = 10,2$	7,2–9,0	$CH_4, Xe$

Перспективность применения данной технологии обуславливается простотой транспортировки газа в виде газогидратных пеллет (гранул/таблеток) более низкими затратами и безопасностью в сравнении с известными способами транспортировки в компримированном и сжиженном видах. Повышение эффективности транспортировки гидратов обеспечивается путем регулирования и совмещения разных размеров пеллет. Данный способ позволяет хранить газогидраты при атмосферном давлении.

Технология производства газогидратных пеллет такова: полученный гидрат в порошковом состоянии с помощью скребков попадает в таблетирующее устройство, где под прессом приобретает различные размеры и форму как показано на рисунке 2.



**Рисунок 2** – Газогидратные пеллеты (диаметр 5 и 20 мм) [7]

Гранулы твердого газа – экономичный и перспективный способ хранения и транспортировки этого углеводорода. Для транспортировки требуются температуры в районе минус 15–20 градусов и атмосферное давление. В таком виде он может перевозиться в обычном холодильнике. На месте при оттаивании – газ выделяется и поступает к месту использования.



Хранение и транспортировка природного газа в клатратных гидратах является многообещающей благодаря ряду преимуществ:

- процесс образования клатратного гидрата является экологически безопасным, так как для синтеза используются только вода и природный газ (а также промоторы при необходимости);
- метан хранится в соответствующей молекулярной форме;
- умеренные условия температуры и давления, требуемые для процессов производства и хранения;
- высококомпактный способ хранения с относительно высоким содержанием энергии на единицу объема;
- безопасный способ хранения благодаря невзрывоопасной природе гидратов.

Технология гидратов природного газа является самым безопасным вариантом хранения и транспортировки. Природный газ, хранящийся в гидратах, может высвободиться невзрывоопасным образом и может быть легко локализован даже в случае воспламенения, в отличие от традиционных способов хранения природного газа. При диссоциации гидратов высвобождается вода и газ, образующаяся вода уменьшает взрывной характер газа, в отличие от СПГ или КПГ (компримированный природный газ), которые подвержены взрыву при воспламенении. Одно и то же гидратообразующее вещество можно использовать несколько раз. А значит, снижаются выбросы в окружающую среду.

На сегодняшний день известны следующие методы производства искусственных гидратов природного газа [8]:

- механическое перемешивание жидкой фазы и газовой;
- перемешивание посредством барботажа газовой фазы в жидкую;
- мелкодисперсное распыление водяной струи в атмосфере газа.

Имеются предпосылки для разработки методов непрерывного синтеза газогидратов, не требующих высоких энергозатрат в технологическом цикле производства. Однако, все разработанные методы на данный момент предполагают многостадийное производство конечного продукта.

Основным недостатком большинства динамических методов, основанных на перемешивании фаз, является малая скорость гидратообразования, что ведет к низкой производительности установок и, как следствие, к повышению энергозатрат. Для интенсификации процесса возможно комбинирование методов, а также применение дополнительных физических воздействий на процесс гидратообразования.

Немецкие ученые Gregor Rehder и др. предложили непрерывную схему получения газового гидрата, основанную на принципе механического перемешивания с использованием формовочных прессов. Схема состоит из реактора непрерывного перемешивания (далее CSTR), устройств дегидратации, гранулирования, охлаждения. Авторы отметили, что внедрение газогидратных технологий в промышленность требует непрерывности процесса и малой энергозатратности, потому для больших объемов производств подходит именно реактор CSTR, но обязательно в сочетании с другими способами для ускорения процесса гидратообразования. Сам же способ непрерывного перемешивания используют только в лабораторных исследованиях как самый простой [9].

М. Педченко и Л. Педченко в своем патенте предложили грануляцию гидратов уже после охлаждения, для повышения плотности, стабильности и механической прочности гидратных пеллет (на основе эффекта «самоконсервации») и предложили технологическую схему опытного производства и гранулирования газогидратных пеллет производительностью 20 тыс. м<sup>3</sup> газа/сутки (140 тонн в сутки гидрата). Авторы считают, что их метод может быть использован для промышленного получения газогидратов.

Перспективной в нашей стране, но недостаточно исследованной газогидратной технологией является способ получения газогидратов при термоциклировании в стандартных условиях (без воздействий извне), запатентованный Семеновым М.Е. [10].

Главная особенность изобретения – использование естественного холода, поэтому технология подходит для использования только в пределах районов Арктики.

Ученые из Тюменского института криосферы Земли разработали способ получения газовых гидратов при помощи диоксида кремния. Ингредиенты перемешивают, порошок диоксида кремния облепляет каждую молекулу H<sub>2</sub>O. На выходе получается сухая вода. В реакторе в нее нагнетают газ, замораживают и получают газовый гидрат. Газ, который непосредственно нужен конечному потребителю, выделяется при таянии гидрата. Превращение происходит в десятки раз быстрее и эффективнее, чем с использованием воды в жидком виде. [11]

Данная технология даже не потребует строительства отдельной инфраструктуры, под нее можно адаптировать уже существующую базу. Особенно востребован гранулированный газ будет в условиях вечной мерзлоты и других областях, в которых сложно строить трубопроводы.

В таблице 2 приведен сравнительный анализ приведенных способов получения газогидратов по основным критериям, определенным исходя из необходимости внедрения технологии в промышленность. Наиболее важным для промышленности критерием сравнения является возможность обеспечения непрерывности процесса.

Кроме того, важно понимать, что внедрение технологии в промышленность следует осуществлять только после ее успешного практического применения на пилотных установках.



Таблица 2 – Сравнительный анализ рассмотренных способов получения газогидратов

Критерии	Способы получения газогидратов			
	Непрерывное перемешивание	Непрерывное перемешивание + барботаж	Распыление фаз	Термоциклирование при статических условиях
Скорость синтеза	Низкая	Высокая	Высокая	Высокая
Непрерывность процесса	+	+	– Остановки из-за закупоривания	– Требуется загрузка льда в реактор
Увеличение площади межфазного взаимодействия	Низкое	Высокое	Высокое	Высокое
Простота устройства	Сложная конструкция	Сложная конструкция	Простая конструкция (за счет отсутствия подвижных элементов)	Простая конструкция (за счет отсутствия подвижных элементов)
Эффективность при масштабировании	Низкая	Высокая	Сравнительно высокая	Низкая

Способ транспорта природного газа в виде газогидратных пеллет обладает достаточными преимуществами в связи со сравнительно низкими затратами и энергопотреблением при определенных условиях объема продукта и транспортного расстояния.

Современный научно-технический уровень позволяет использовать данную технологию, однако все еще существует ряд проблем, которые предстоит решить перед ее внедрением на предприятиях отрасли.

Некоторыми из них являются:

- длительный индукционный период;
- низкая скорость роста;
- невысокая степень перехода воды в газовый гидрат.

Учитывая все вышесказанное, можно сделать вывод о необходимости более глубокого изучения процесса синтеза гидратов, а также оптимизации существующих способов их получения.

#### Список литературы:

1. Kim K., Kang H., Kim Y. Risk Assessment for Natural Gas Hydrate Carriers: A Hazard Identification (HAZID) Study // *Energies*. – 2015. – № 8. – P. 3142–3164. [Electronic resource]. – URL : <https://www.mdpi.com/1996-1073/8/4/3142>
2. Семенов М.Е., Портнягин А.С., Шиц Е.Ю. Получение синтетических гидратов природного газа из льда в закрытых реакторах при термоциклировании // *Наука и образование*. – 2017. – № 3. – С. 76–81.
3. Cheng Z., Wang S., Xu N. Quantitative analysis of methane hydrate formation in size-varied porous media for gas storage and transportation application // *Fuel*. – 2021. – № 301. – P. 121021.
4. Manakov A.Y., Stoporev A.S. Physical chemistry and technological applications of gas hydrates: topical aspects // *Russian chemical reviews*. – 2021. – № 90(5). – P. 566–600.
5. Structural and Mechanical Stability of Clathrate Hydrates Encapsulating Monoatomic Guest Species / K. Xu [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – № 347. – P. 118391.
6. E. Dendy Sloan Jr., Carolyn A. Koh, Carolyn A. Koh. *Clathrate Hydrates of Natural Gases* : Book – 3rd Edition. – Boca Raton : CRC Press/Taylor & Francis Group, 2008. – 721 p.
7. Nakai S. Development of natural gas hydrate (NGH) supply chain // *Proc. of the 25th world gas conferences*. – 2012. – P. 4–8.
8. Гошовский С.В., Зурьян А.В. Обзор технологий искусственного получения газогидратов // *Геология и полезные ископаемые мирового океана*. – 2019. – № 1(15). – С. 97–114.
9. Rehder G., Eckl R., Elfgem M. Methane Hydrate Pellet Transport Using the Self-Preservation Effect: A Techno-Economic Analysis // *Energies*. – 2012. – № 5(12). – P. 2499–2523.
10. Патент РФ 2714468 С1, 17.02.2020. Способ получения гидратов из природного газа и льда / Патент России № 2714468. 2020 / М.Е. Семенов, А.С. Портнягин, Е.Ю. Шиц.
11. URL : <https://tm-courier.ru/2023/02/09/a-u-nas-snezhnyj-gaz-a-u-vas>

#### List of references:

1. Kim K., Kang H., Kim Y. Risk Assessment for Natural Gas Hydrate Carriers: A Hazard Identification (HAZID) Study // *Energies*. – 2015. – № 8. – P. 3142–3164. [Electronic resource]. – URL : <https://www.mdpi.com/1996-1073/8/4/3142>



2. Semenov M.E., Portnyagin A.S., Schitz E.Yu. Obtaining synthetic natural gas hydrates from ice in closed reactors by thermocycling // *Science and Education*. – 2017. – № 3. – P. 76-81.
3. Cheng Z., Wang S., Xu N. Quantitative analysis of methane hydrate formation in size-varied porous media for gas storage and transportation application // *Fuel*. – 2021. – № 301. – P. 121021.
4. Manakov A.Y., Stoporev A.S. Physical chemistry and technological applications of gas hydrates: topical aspects // *Russian chemical reviews*. – 2021. – № 90(5). – P. 566–600.
5. Structural and Mechanical Stability of Clathrate Hydrates Encapsulating Monoatomic Guest Species / K. Xu [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – № 347. – P. 118391.
6. E. Dendy Sloan Jr., Carolyn A. Koh, Carolyn A. Koh. *Clathrate Hydrates of Natural Gases* : Book – 3rd Edition. – Boca Raton : CRC Press/Taylor & Francis Group, 2008. – 721 p.
7. Nakai S. Development of natural gas hydrate (NGH) supply chain // *Proc. of the 25th world gas conferences*. – 2012. – P. 4–8.
8. Goshovsky S.V., Zuryan A.V. Review of technologies of artificial production of gas hydrates // *Geology and Mineral Resources of the World Ocean*. – 2019. – № 1(15). – P. 97–114.
9. Rehder G., Eckl R., Elfgen M. Methane Hydrate Pellet Transport Using the Self-Preservation Effect: A Techno-Economic Analysis // *Energies*. – 2012. – № 5(12). – P. 2499–2523.
10. Patent of the Russian Federation 2714468 C1, 17.02.2020. Method of obtaining hydrates from natural gas and ice / Russian patent № 2714468. 2020 / M.E. Semenov, A.S. Portnyagin, E.Yu. Schitz.
11. URL : <https://tm-courier.ru/2023/02/09/a-u-nas-snezhnyj-gaz-a-u-vas>