

# Основные принципы эффективного применения промышленных нанотехнологий при добыче аквальных газогидратов

**А.Е. Воробьев**  
заведующий кафедрой<sup>1</sup>  
fogel\_al@mail.ru

<sup>1</sup>кафедра Нефтепромысловой геологии, горного и нефтегазового дела РУДН, Москва, Россия

**В данной статье рассмотрены различные механизмы образования газовых гидратов и соответствующие им промышленные технологии получения из них метана. Представлены разнообразные типы наночастиц, посредством которых целесообразно вести разработку газогидратных залежей.**

**Материалы и методы**  
Аналитические методы.

**Ключевые слова**  
газогидраты, механизм образования, принципы разрушения, нанотехнологии, наночастицы

Выбор основных инвестиционных наноприоритетов в большинстве развитых странах мира обусловлен, прежде всего, получением наибольшей финансовой отдачи. В Российской Федерации одним из важных приоритетов наноиндустрии является сфера недропользования, в которой, с учетом существенного вклада в ВВП РФ, особое значение имеет нефтегазовая отрасль.

Необходимо отметить, что освоение (разработка) выявленных к настоящему времени значительных объемов природных газогидратов (прежде всего — аквальных залежей), содержащих около  $15000 \cdot 10^{12} \text{ м}^3 \text{ CH}_4$ , сдерживается их довольно не устойчивым состоянием, обуславливающим возможное быстрое (взрывное) разрушение их массивов, что существенно осложняет и даже препятствует применению промышленных технологий их разработки [3].

При этом, традиционно эффективность возможной промышленной добычи аквальных газогидратов, как правило, определяется только давлением, температурой, солевым (ионным) составом морских (океанических) вод, параметрами придонных течений, наличием и характеристиками различных дисперсных частиц, характеристиками и свойствами включенных газов и некоторыми другими факторами обычной размерности [4].

Хотя основным структурным элементом газовых гидратов являются элементы, обладающие наноразмерностью — кристаллические ячейки, состоящие из молекул воды, внутри которых и размещены молекулы газа [5]. При этом структура гидратов подобна структуре льда, но отличается от последней тем, что молекулы газа расположены внутри кристаллических решеток (рис. 1), а не между ними.

Способностью образовывать газовые гидраты обладают все гидрофобные газы и легколетучие органические жидкости ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ , галогенопроизводные углеводородов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  и т.д.), а также некоторые гидрофильные соединения ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (ацетон) и  $\text{SO}_2$ ) [5,9].

К настоящему времени разработаны 2 принципиально разных механизма, по своему объясняющие образование газовых гидратов [13]:

- механическое вхождение молекулы  $\text{CH}_4$  в полость кристалла воды;
- донорно-акцепторное образование газовых гидратов.

Каждый из этих механизмов образования газогидратов предполагает принципиально разные технологии их освоения:

- механистический — базирующийся на основе повышения температуры и снижения давления, а также с использованием различных ингибиторов;
- донорно-акцепторный (дипольный) — соответствующие ему наноразмерные технологии.

Так, согласно механистическому подходу образования газовых гидратов к практическому использованию в настоящее время предлагается 3 основных способа добычи газа из аквальных гидратосодержащих залежей (рис. 2):

- депрессионный (предусматривающий понижение давления ниже равновесного давления);
- тепловой (обусловленный нагревом гидратов выше равновесной температуры);
- химический;
- комбинации методов.

Что касается разработки промышленных технологий освоения газогидратных залежей по донорно-акцепторному механизму, то в этом случае для разрушения газогидратной ячейки более приемлемым является использование различных наночастиц.

В частности, к настоящему времени были получены следующие новые наночастицы и наноматериалы [12]:

- неионные коллоидные растворы наночастиц металлов;
- анионоподобные высококоординационные аквахелаты нанометаллов;

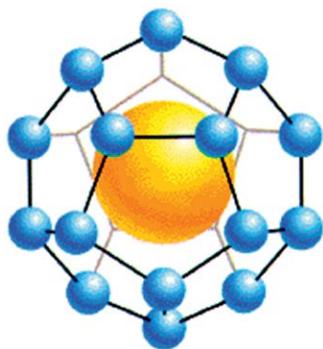


Рис. 1 — Упаковка метана в газогидратах

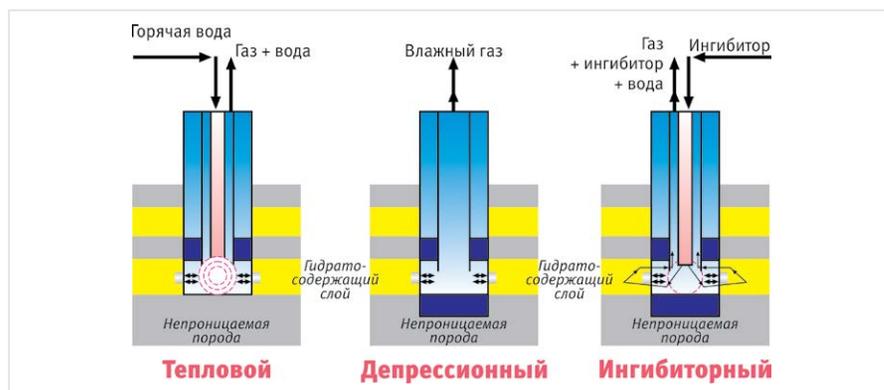


Рис. 2 — Основные известные методы добычи газа из газовых гидратов [1]

- гидратированные наночастицы биогенных металлов;
- гидратированные и карботированные наночастицы биогенных металлов;
- электрически заряженные коллоидные наночастицы металлов;
- электрически нейтральные и электрически заряженные металлические наночастицы в аморфном состоянии;
- структурированные агломераты наночастиц;
- наногальванические элементы;
- энергоаккумулирующие металлические наноматериалы.

Кроме этого, необходимо отметить, что к настоящему времени промышленным методом уже созданы мелкодисперсные водные коллоидные растворы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , содержащие частицы с размерами менее 0,22 мкм 2200 Å [15]. К тому же эти растворы довольно стабильны в течение 3-х месяцев [2].

В работе [14] показано, что коллоидные растворы фуллеренов являются типичными гидрофобными гидрозолями, в которых частицы имеют поверхностный отрицательный заряд. Сами частицы имеют, преимущественно, сферическую форму [2].

В этой же работе сообщалось, что получены коллоидные растворы с концентрацией фуллеренов  $C_{60}$  вплоть до  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, которые являются стабильными в течение 12–18 месяцев. Причем эти растворы коагулируют при добавлении к ним электролитов [2].

В настоящее время синтезирован еще один водный молекулярно-коллоидный раствор (CNFWS), по меньшей мере, одного гидратированного фуллерена [17].

Минимальный размер кластерных частиц в таких растворах составляет 34 Å, а сами частицы представляют собой агрегаты, состоящие из 13 молекул фуллерена  $C_{60}$ , причем каждая из них окружена 20–24 молекулами  $H_2O$  [16].

В целом, фуллерены представляют собой шарообразные сетчатые полые молекулы, в которых число атомов углерода (N) может быть различным, начиная с 60 с диаметром ~10 Å. Наиболее распространенным, изученным и типичным представителем фуллеренов является  $C_{60}$  [2].

Известны молекулы фуллеренов  $C_n$ , содержащие 70, 76, 82, 84 и до 240 атомов углерода. Очевидно, что чем большее число атомов углерода содержится в молекуле фуллерена, тем больше по размеру является и сама молекула [2].

При этом с увеличением N фуллерены становятся менее доступными и более

редкими, однако основные физико-химические свойства у них достаточно близки, в результате в водных растворах они ведут себя одинаково, и закономерности формирования коллоидных растворов фуллеренов, независимо от N, также одинаковы.

Символ @ в их формуле означает, что сферическая молекула фуллерена CN окружена сферической сеткой, состоящей из адсорбированных молекул воды, связанных между собой водородными связями [2].

Необходимо также отметить, что количество молекул воды (m+n), адсорбированных на поверхности каждой молекулы фуллерена  $C_{60}$ , равно или больше 20 [16].

Нами было установлено, что для последовательного (не взрывного) промышленного разрушения клатратных соединений — газогидратов (с целью эффективного извлечения содержащегося там метана) целесообразно подавать к ним наночастицы в составе неактивных гидродинамических струй в количестве, соответствующему запланированному количеству разрушаемых ячеек (клатратов) газогидратов.

В этом случае довольно значимым аспектом является создание необходимых условий для повторного использования этих наночастиц: путем их механического сбора (всасыванием, центрифугированием и т.п.), либо сбора на основе их магнитных свойств или вследствие наличия у них электрического заряда и т.д.

В соответствии с этой идеологией первоначально предполагалось подавать и использовать для этого наночастицы практически любой формы. Первоначально главным являлась их соразмерность с разрушаемыми ячейками клатратов — газовых гидратов.

В дальнейшем была установлена явно выраженная зависимость эффективности разрушения газогидратов от формы наночастиц: в частности, от наличия у наночастиц различных шипов (рис. 3). При перемещении сферической частицы, обладающей шипами, вдоль поверхности ячейки (клатрата) газогидратов происходит периодическое поднятие и опускание острия шипа, что приводит к разрушению кристаллической ячейки и высвобождению молекулы метана.

Для эффективного обеспечения процесса разрушения ячейки клатрата, с включенной в нее молекулой метана важным также представляются оптимальные параметры (их длина, расстояние между ними и др.) шипов (рис. 4).

Наноструктуры, которые выглядят как морские ежи (рис. 5), довольно легко

формируются электрохимическим методом [6]. Основным материалом для их строительства является полистирол. Микросфера полистирола составляет основу, на которой полупроводниковый оксид цинка посредством нанопроводов образует трехмерную поверхность. В результате получают полые, сферической формы структуры, с торчащими во все стороны шипами, которые выглядят почти так же, как морские ежи.

В ходе проведенных нами исследований было установлено несколько довольно существенных аспектов.

Во-первых, полученная в составе гидродинамической струи потенциальная энергия рабочего инструмента — наночастицы — обеспечивает перемещение по поверхности газогидратов на весьма короткое расстояние. И, следовательно, осуществляет разрушение довольно небольшого количества ячеек — клатратов.

Но для разрушения ячеек газогидратов наночастицами может быть использована не только энергия гидродинамического потока. В настоящее время существуют различные подходы к созданию самоходных микро- и наноразмерных актюаторов.

Например, в качестве наномоторов могут использоваться специально сконструированные органические молекулы, имеющие спиральную структуру [11]. В работе голландских ученых такие органические молекулы имели правовинтовую структуру.

Как и в обычных моторах, в них имеется ротор и статор, роль которых играют различные фрагменты молекул, а функцию оси вращения выполняет двойная связь C=C [11]. Эти молекулярные наномоторы и облучали ультрафиолетом (длина волны 365 нм). Под действием облучения спиральность молекулы изменялась с правосторонней на левостороннюю, и мотор приводился в действие.

А во-вторых, гидродинамический поток (в составе которого перемещается рабочий инструмент — наночастица) не обладает должной (необходимой) функцией управления.

Для повышения точности и надежности управления необходима разработка и использование других методов, основанных на более чувствительных физических явлениях.

Так, была предложена модель асинхронного электродинамического наномотора, который производит вращающий момент благодаря вращающемуся электромагнитному полю [10].

Такое взаимодействие «вращающее поле — электрический диполь (ротор)», стабилизирует положение ротора [10].



Рис. 3 — Вариант шипа наночастицы



Рис. 4 — Схема для расчета параметров шипов наноежа

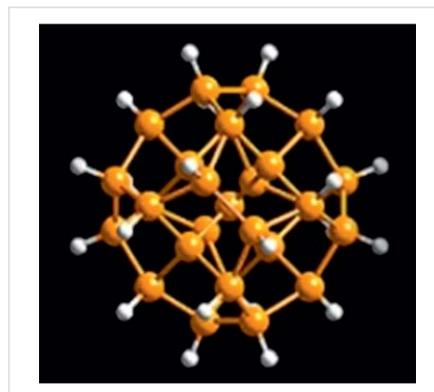


Рис. 5 — Наноеж

Электрическое поле генерируется благодаря прямоугольным импульсам, посылаемым на статор, что дает возможность прямого компьютерного управления наномотором. Также возможно прецизионное управление частотой вращения ротора.

Такой мотор состоит из ротора длиной 1 мкм и диаметром 100 нм [10]. При этом подобный наномотор развивает момент усилия в  $10^{-15}$  Н/м.

Однако для последующей эффективной разработки залежей газогидратов имеет важное значение и механизм их возникновения и формирования (уже не как отдельной частицы-клатрата, а как залежи в целом).

Так, в целом механизм формирования газогидратных залежей определяется многими — зачастую стохастическими факторами [8]: интенсивностью генерации и особенностями миграции углеводородов, составом газа, степенью газонасыщенности и минерализации вод, литологической характеристикой разреза, структурой пористой среды, термодинамическим режимом разреза вмещающих пород, геотермическим градиентом в зоне гидратообразования и в подстилающих породах, фазовым состоянием гидратообразователей и др.

Знание кинетики и морфологии образования залежей газогидратов будет способствовать разработке более эффективных технологий их освоения, что обусловлено различным их строением.

Очевидно, что различные виды газогидратных залежей (порфировидные, массивные, грануловидные, жилы, прожилки и т.д.), а также их перемешивание при формировании с илом и илистыми частицами будет предопределять возможные количественные

параметры и основные режимы промышленных технологий их разработки.

#### Итоги

Результаты выполненных экспериментов показывают, что наиболее эффективно осуществлять освоение газогидратных залежей посредством нанотехнологий.

#### Выводы

Различные виды газогидратных залежей (порфировидные, массивные, грануловидные, жилы, прожилки и т.д.), а также их перемешивание при формировании с илом и илистыми частицами будет предопределять возможные количественные параметры и основные режимы промышленных технологий их разработки.

#### Список используемой литературы:

1. Басниев К.С., Кульчицкий В.В., Щebetов А.В., Нифантов А.В. Способы разработки газогидратных месторождений // Газовая промышленность. 2006. № 7.
2. Патент RU 2213692. Водный молекулярно-коллоидный раствор, по меньшей мере, одного гидратированного фуллерена.
3. Воробьев А.Е., Малюков В.П. Наноявления и нанотехнологии при разработке нефтяных и газовых месторождений. М.: РУДН, 2009. 106 с.
4. Воробьев А.Е., Молдабаева Г.Ж., Орынгожин Е.С., Чекушина Е.В. Аквазные залежи газогидратов: ресурсы и инновационные технологии освоения. Алматы: КазНТУ, 2013. 403 с.
5. Дядин Ю.А., Гуцин А.Л. Газовые гидраты

// Соросовский образовательный журнал. 1998. № 3. С. 55–64.

6. Ежи и наноструктуры. Режим доступа: <http://youege.com/vysokie-tekhnologii/ezhi-i-nanostruktury> (дата обращения 19.02.2015).
7. Клеркс Ж., Земская Т.И., Матвеева Т.В. и др. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал. Доклад РАН, 2003. Т. 393. №6. С. 822–826.
8. Макогон Ю.Ф. Природные газовые гидраты: распространение, модели формирования, ресурсы // Российский химический журнал. 2003. Т. 47. № 3. С. 70–79.
9. Сергеев Г.Б. Нанохимия. МГУ, 2009.
10. Свидиненко Ю. Систематический обзор существующих проектов наноактюаторов. Режим доступа: [http://www.microbot.ru/modules/Static\\_Docs/data/2\\_Nanotechnology/2\\_Basic\\_Technologies/\\_Actuators/031202\\_svidinenko\\_nanoactuator\\_rewiev/index.htm](http://www.microbot.ru/modules/Static_Docs/data/2_Nanotechnology/2_Basic_Technologies/_Actuators/031202_svidinenko_nanoactuator_rewiev/index.htm) (дата обращения 19.02.2015)
11. Ученые продемонстрировали принцип работы молекулярных наномоторов. Режим доступа: <http://persona.rin.ru/news/63902/f/uchenye-prodemonstrirovali-princip-raboty-molekuljarnyh-nanomotorov> (дата обращения 19.02.2015)
12. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. УРСС, 2008.
13. Хавкин А.Я. Наноявления и нанотехнологии в добыче нефти и газа. Под ред. Член-корр. РАН Г.К. Сафаралиева. М.-Ижевск: ИИКИ, 2010. 692 с.

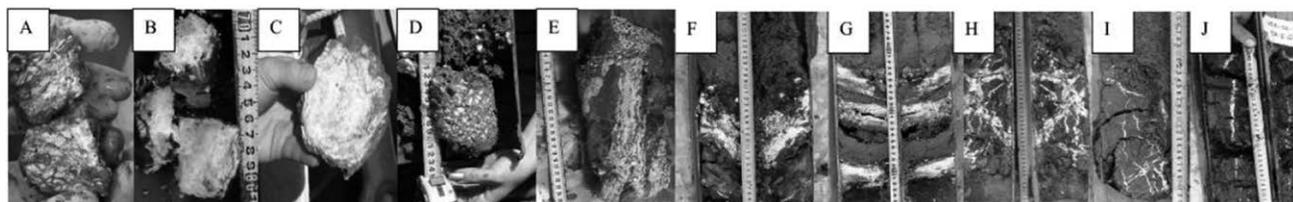


Рис. 6 — Различные виды газовых гидратов (белое) озера Байкал [7]:  
 А — порфировидные; В, С — массивные; D — скопления гранул; E — гранулы и вертикальные слои-жилы;  
 F — слои и гидрат в виде цемента между ними (серый осадок между белыми слоями); G — слои;  
 H, I, J — жилы и прожилки различного залегания

## Basic principles for effective use of industrial nanotechnology during aquatic gas hydrates production

UDC 622.276

#### Author:

Aleksandr E. Vorob'ev — head of department<sup>1</sup>; [fogel\\_al@mail.ru](mailto:fogel_al@mail.ru)

<sup>1</sup>Department of petroleum geology, mining and oil and gas business of Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russian Federation

#### Abstract

The article describes the various process of gas hydrates generation and corresponding to it industrial methane production technology of these. Presents a variety of types of nanoparticles which make effectually the development of gas hydrate deposits.

#### Materials and methods

Analytical methods.

#### Results

The results of the experiments show that the most effective implementation of the gas hydrate deposits development is nanotechnology.

#### Conclusions

Different types of gas hydrate deposits (porphyritic, massive, pellets, dykes, veinlets, etc.), as well as their mixing

with the formation of sludge and silt particles will determine the possible quantitative parameters and the basic modes of industrial technologies in their development.

#### Keywords

gas hydrates, the formation mechanism, the principles of fracture, nanotechnology, nanoparticles

## References

1. Basniev K.S., Kul'chitskiy V.V., Shchebetov A.V., Nifantov A.V. *Sposoby razrabotki gazogidratnykh mestorozhdeniy* [Ways to develop gas hydrate deposits]. Gas industry, 2006, issue 7.
2. Patent RU 2213692. *Vodnyy molekulyarno-kolloidnyy rastvor, po men'shey mere, odnogo gidratirovannogo fullerene* [Water molecular colloidal solution of at least one hydrated fullerene].
3. Vorob'ev A.E., Malyukov V.P. *Nanoyavleniya i nanotekhnologii pri razrabotke neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy* [Nanophenomena and nanotechnology in the development of oil and gas fields]. Moscow: PFUR, 2009, 106 p.
4. Vorob'ev A.E., Moldabaeva G.Zh., Oryngozhin E.S., Chekushina E.V. *Akval'nye zalezhi gazogidratov: resursy i innovatsionnye tekhnologii osvoeniya* [Aquatic deposits of gas hydrates: resources and innovative technology development]. Almaty: KazNTU, 2013, 403 p.
5. Dyadin Yu.A., Gushchin A.L. *Gazovye gidraty* [Gas hydrates]. Soros Educational Journal, 1998, issue 3, pp. 55–64.
6. *Ezhi i nanostrukturny* [Hedgehogs and nanostructures]. Available at: <http://youege.com/vysokie-tekhnologii/ezhi-i-nanostrukturny> (accessed 19 February 2015).
7. Klerks Zh., Zemskaia T.I., Matveeva T.V. other. *Gidraty metana v poverkhnostnom sloe glubokovodnykh osadkov ozera Baykal* [Methane hydrates in the surface layer of the deep-sea sediments of Lake Baikal]. Report of the Russian Academy of Sciences, 2003, vol. 393, issue 6, pp. 822–826.
8. Makogon Yu.F. *Prirodnye gazovye gidraty: rasprostraneniye, modeli formirovaniya, resursy* [Natural gas hydrates: distribution, pattern formation, resources]. Russian Chemical Journal, 2003, vol. 47, issue 3, pp. 70–79.
9. Sergeev G.B. *Nanokhimiya* [Nanochemistry]. MSU, 2009.
10. Svidinenko Yu. *Sistematicheskii obzor sushchestvuyushchikh proektov nanoaktyuatorov* [A systematic review of existing projects of nanoactuators]. Available at: [http://www.microbot.ru/modules/Static\\_Docs/data/2\\_Nanotechnology/2\\_Basic\\_Technologies/\\_Actuators/031202\\_svidinenko\\_nanoactuator\\_rewiev/index.htm](http://www.microbot.ru/modules/Static_Docs/data/2_Nanotechnology/2_Basic_Technologies/_Actuators/031202_svidinenko_nanoactuator_rewiev/index.htm) (accessed 19 February 2015).
11. *Uchenye prodemonstrirovali printsip raboty molekulyarnykh nanomotorov* [Scientists have demonstrated the principle of the molecular nanomotors]. Available at: <http://persona.rin.ru/news/63902/f/uchenye-prodemonstrirovali-princip-raboty-molekuljarnykh-nanomotorov> (accessed 19 February 2015).
12. Foster L. *Nanotekhnologii. Nauka, innovatsii i vozmozhnosti* [Nanotechnology. Science, innovation and opportunity]. URSS, 2008.
13. Khavkin A.Ya. *Nanoyavleniya i nanotekhnologii v dobyche nefi i gaza* [Nanophenomena and nanotechnology in the production of oil and gas] ed. by corresponding member of RAS Safaraliev G.K. Moscow-Izhevsk: IIKI, 2010, 692 p.
14. Andrievskiy G.V. et al. *Colloidal Dispersions of Fullerene C60 in Water: Some Properties and Regularities of Coagulation by Electrolytes*, The Electrochem. Soc. Interface, 195-th Meeting, Seattle, 1999.
15. Andrievskiy G.V. et al. *On the Production of an Aqueous Colloidal Solution of Fullerenes*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, pp. 1281–1282.
16. Andrievskiy G.V. et al. *FWS — Molecular-colloid systems of hydrated fullerenes and their fractal clusters in water solutions*. The Electrochemical Society Interface (195-th Meeting, May 2–6, 1999, Seattle, Washington) Spring 1999, Abs# 710.
17. Andrievskiy G.V., Klochkov V.K., Karyakina E.L., Mchedlov-Petrosyan N.O. *Studies of aqueous colloidal solutions of fullerene C60 BY electron microscopy*. Chem. Phys. Lett, 1999, issue 300, pp. 392–396.



## СИГНАЛИЗАТОРЫ УРОВНЯ ЖИДКОСТИ ПОПЛАВКОВЫЕ «СУЖ-П-И» (исполнение взрывозащищенное)

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

### ЗАВОД «КРАСНОЕ ЗНАМЯ»



390043, Россия, г. Рязань, пр. Шабулина, 2 а.  
+7 (4912) 938-517. [post@kz.ryazan.ru](mailto:post@kz.ryazan.ru)

Предназначен для сигнализации одного, двух или трёх предельных уровней нефти и нефтепродуктов, а также других технических жидкостей, включая воду, в резервуарах и технологических аппаратах. Сигнализатор обеспечивает предотвращение перетока жидких продуктов, фиксацию предельных уровней, снижение ущерба от аварий и повышение безопасности. Область применения сигнализатора — нефтебазы, технологические аппараты и резервуарные парки нефтеперерабатывающих заводов и производств. Принцип действия — срабатывание контактного устройства (геркона) при достижении чувствительным элементом (поплавком) заданного (контролируемого) уровня продукта. Сигнализатор СУЖ-П-И состоит из модуля преобразователя и преобразователей первичных.

Модуль преобразователя вторичного предназначения для формирования искробезопасного напряжения и коммутации исполнительных устройств, имеет маркировку «[Exia]IIB» и устанавливается вне взрывоопасных зон помещений и наружных установок.

Преобразователи первичные предназначены для сигнализации предельных уровней нефти и нефтепродуктов, имеют два вида конструктивного исполнения: вертикальное и горизонтальное. Преобразователи первичные вертикального исполнения разделяются на разборные и не разборные, и служат для сигнализации одной, двух или трёх точек контроля. Преобразователи первичные имеют маркировку взрывозащиты «0ExiaIIBT5» и могут устанавливаться во взрывоопасных зонах помещений и наружных установок.

