

References

1. GOST 17071-91. Fusel oil. Specifications. 01.01.91. (Rus.)
2. Application 4403830 Germany. Verfahren fur die Verwertung von Fuseloren. M. Shulte-Hotte, 1995.
3. Pat. 2120470 Russia, IPC⁶ C 10 L 1/00. Motor fuel. T.L.Krylova, 1998. (Rus.)
4. Pat. 2106391 Russia, IPC⁶ C 10 L 1/00. Composition of hydrocarbon fuel. L.S.Kuznecova, 1998. (Rus.)
5. Pat. 4762529 USA, IPC⁴ C 10 L 01/02; C 10 L 01/10; C 10 L 01/00; C 10 L 01/23; C 10 G 01/00; F 23 B 07/00. Novel fuel for use energy generating processes. J.G.Schulz. — Publ. 1988.
6. Golovin G.S., Gorlov E.G., Borovkova O.A.(1995). Improving the quality of water-coal suspensions from Kansk-Achinsk Basin coals by barothermal treatment // Int. Symp. Coal Fired Power Gener., Environ. and Publ. Accept. (Draft. Doc.). Ankara, pp. 207.
7. Pat. 4787915 USA, IPC⁴ C 10 L 001/32. Metod of varying rheology characteristics of novel coal derived fuel systems. Edmond G., Meyer, Lee G. Meyer, Gerald F. Cavaliere. 1988.
8. Golovin G.S., Gorlov E.G., Lapidus A.L. (1994). Ecologically pure production of alcohol-water-coal suspensions on the base of brown coals of Kansk-Achinsk basin. *Solid Fuel Chemistry*, (3), pp. 3–8. (Rus.)
9. Takeshi S., Masayoshi S., Masahiro S. (1985). Single droplet combustion of coal-methanol slurry. *Fuel*. 64 (2), pp. 163–166.
10. Tarkovskaja I.A. (1981), Oxidized coal. — Kiev : Naukova dumka, 198 p. (Rus.)
11. Junya N., Kazuhiko K., Masao S. (1989), Relation of viscosity characteristics in cwm to coal rank, *J. Chem. Eng. Jap.*, 22 (2), pp. 162–167.
12. Elomrani M., Brunello J., Nomine M. (1989). Preparation des melanges charbon-eau: effet de la nature du charbon et amelioration de la qualite des suspensions par action sur les proprietes des particules, *Powder Technol.*, 57 (4), pp. 223–234.
13. Sukyuki M., Njenre Kekajsi (1990). Zeta potential for fine coal dust in an aqueous suspension, *J. Fuel Soc. Jap.*, 69 (9), pp 806–812.
14. Makarov A.S., Degtjarenko T.D., Tretinnik V.Ju. (1991). Effect of the nature of the solid phase on the formation of coal-water slurry, *Fiz.-him. mehanika i liofil'nost' dispersnyh system*, (22), pp. 70–77. (Rus.)

Received April 3, 2013

УДК 628.49

**Жук Г.В., докт. техн. наук, Пятничко А.И., канд. техн. наук,
Крушиневич С.П., канд. техн. наук, Федоренко Д.С.**

Институт газа НАН Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: hen_zhuk@ukr.net

Перспективы метаногидратных технологий в Украине

Определены перспективы развития гидратных технологий в Украине: транспорт природного газа в виде гидратов, длительное хранение природного газа в гидратном состоянии, добыча природного газа из его природных гидратных месторождений. Исследован положительный зарубежный опыт в развитии гидратных технологий. Проведены предварительные расчеты экономической эффективности транспорта гидратов природного газа, показывающие на 18–25 % более низкие эксплуатационные затраты по сравнению с транспортом газа в сжиженном виде. Создан экспериментальный стенд, позволяющий получать в лабораторных условиях гидраты метана и диоксида углерода, и проведены первые эксперименты. Библ. 16, рис. 7, табл. 3.

Ключевые слова: гидрат метана, транспортировка природного газа, добыча метана, альтернативные источники топлива, извлечение и хранение диоксида углерода.

Газовые гидраты представляют собой прозрачные кристаллики без цвета и запаха, скопления которых похожи на снег или рыхлый лед. Гидраты существуют благодаря энергетически благоприятной геометрии решетки, в которой молекулы газа удерживаются в полости гидратного каркаса из молекул воды слабыми вандерваальсовыми связями.

Гидраты метана представляют собой комплексы вида $\text{CH}_4 \cdot p(\text{H}_2\text{O})$, где $p = 5,75$, то есть на одну молекулу метана приходится в среднем около 6 молекул воды [2]. По данным Геологической службы США за 1999 г., в мировом океане находится огромный запас природных газогидратов, который в эквиваленте составляет $10^{18} - 10^{19}$ м³ метана.

В мире проблему природных газогидратов изучают относительно недавно – около 20 лет. Правительством США в связи с принятием «Акта об исследовании гидратов» в 2001 г. было выделено более 50 млн долл. на научно-исследовательские работы в этой области. К исследованиям присоединились Япония, Канада, Корея, Индия и другие страны. Однако промышленных технологий добычи метана из газогидратов до сих пор не существует.

Значительно дальше продвинулись исследования в области перевозки природного газа в виде гидратов. Японскими компаниями на основе разработанной технологии получения гидратных гранул создана и успешно внедрена такая цепочка: производство гранул – транспортировка автомобильным транспортом – использование газа для получения электроэнергии (отопления) [3]. Обоснована также морская перевозка природного газа в виде гидратов от месторождения до потребителя [4, 5].

Перспективным представляется захоронение диоксида углерода, обладающего парниковым эффектом, в виде гидратов [6]. В последние годы правительства Австралии, Канады, Японии, Норвегии, Республики Корея, Великобритании и США, а также Европейская Комиссия осуществляли значительное финансирование и активно способствовали развертыванию крупных проектов для демонстрации технологий улавливания и хранения диоксида углерода (Carbon Capture and Storage – CCS). К апрелю 2010 г. государственные вложения составляли 26,6–36,1 млрд долл. Правительства обязались запустить до 2020 г. от 19 до 43 масштабных проектов депонирования диоксида углерода.

В настоящее время Украина крайне заинтересована в развитии газогидратных технологий в указанных выше направлениях. Добыча метана из природных газовых гидратов позволит за-

местить значительную часть импортных поставок природного газа, а в дальнейшем вовсе от них отказаться. Транспортировка природного газа в виде гидратов актуальна как альтернатива его перевозки в жидким состоянии при конкурентоспособной стоимости такой перевозки.

Добыча метана из природных гидратов

В результате исследований, проведенных в 1990-х гг. Институтом геологических наук НАН Украины в соответствии с Постановлением Кабинета Министров Украины 22.11.1993 № 938 «О поисках газогидратного сырья в Черном море и создании эффективных технологий его добычи и переработки», в Черном море обнаружены три зоны гидратообразования с оценочными запасами метана 50–60 трлн м³. По их оценкам, одна из многослойных структур может дать только с одного горизонта 40–60 млрд м³ газа при коэффициенте добычи 10 %.

Прогнозируемые технологии добычи метана из его гидратов основаны на нарушении термодинамического равновесия в системе метан – вода – гидрат метана вследствие локального повышения температуры, снижения давления, добавления активного третьего компонента (жидкость или газ).

Первые два пути из-за отсутствия замкнутого (локализованного) пространства весьма затратны: разность температуры и давления с окружающей средой необходимо будет постоянно поддерживать, причем затраты на это, вероятно, превысят энергетическую выгоду от получаемого метана.

Подача метанола в скважину была экспериментально опробована для увеличения добычи газа за счет разложения гидратов на Мессоях-

Давление, МПа

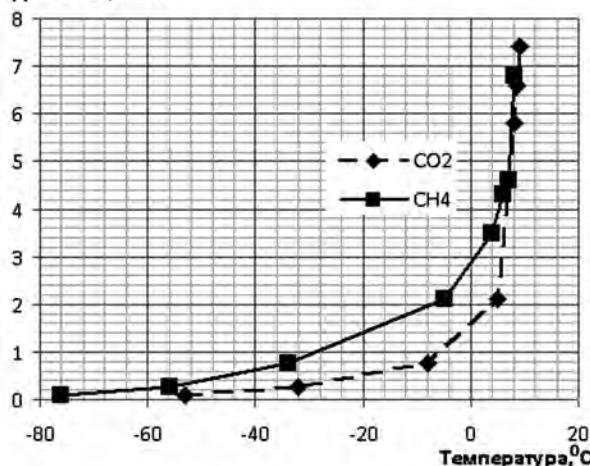


Рис.1. Равновесные кривые образования гидратов CO₂ и CH₄.

Таблица 1. Термоплота диссоциации гидратов CO_2 и CH_4 (кДж/моль)

Источник данных	CO_2	CH_4
[8]	–	54,2
[2]	59,9	60,67
[9]	68,9	–
[10]	–	64,5

ском месторождении [1]. Дебет скважины был увеличен, но технологические расходы превысили экономический эффект от добывчи метана. Многие ученые считают метод замещения метана в гидратах углекислотой наиболее перспективным [7].

Для замещения молекул метана в гидратной композиции на молекулы углекислого газа есть все условия: термодинамические, энергетические, структурные. В диапазоне температур морской воды от 0 до 8 °C гидраты диоксида углерода образуются при меньшем давлении, чем гидраты метана (рис.1). Термоплота диссоциации гидратов метана приблизительно равна термоплоте диссоциации гидратов углекислого газа (табл.1), то есть процесс замещения не требует значительного дополнительного подвода тепла.

Транспортировка природного газа в гидратном состоянии

Технология переведения природного газа в гидратное состояние разработана в большей степени, нежели добывчи метана из природных гидратов. Успешно проведены опытно-промышлен-

ные испытания гидратной технологии получения капсул (пеллет), состоящих из гидратов метана и воды, создано производство гидратных капсул производительностью по метану 0,7 т/сут [3], проведены оценки стоимости гидратного способа транспортировки природного газа [5].

Согласно разработанной технологии [3], газ перерабатывают в газовые гидраты, 1 т которых содержит около 160 ст. м³ метана. Природный газ очищают от CO_2 и H_2S и при взаимодействии его с водой получают гидраты в виде гранул. Гранулы хранят в бункере и перевозят по морю в контейнерах при температуре -20 °C. В порту назначения гранулы разгружают в бункер и по мере надобности перегружают в цистерны высокого давления, в которых перевозят ко входу в газовую магистраль. Перед заливкой в магистраль производят регазификацию гидратов путем диссоциации (распада) под воздействием внешнего нагрева.

Процесс получения гидратных капсул (пеллет) состоит из следующих этапов: 1) генерация гидратных капсул в составе водяной пульпы путем борботирования газа и перемешивания с отводом тепла. Состав: гидраты – 10 %, вода – 90 %. Условия: 5,5 МПа, 277 К; 2) отделение капсул от воды в колонне (рис.2), получение пеллет (рис.3). Состав: гидраты – 75 %, вода – 25 %. Условия: 5,5 МПа, 277 К; 3) замораживание пеллет. Состав: гидраты – 75 %, лед – 25 %. Условия: 0,1 МПа, 253 К.

Гидратные капсулы транспортируются по морю при следующих условиях: давление – до 0,5 МПа, температура – 253 К, что соответствует температуре наибольшей устойчивости гидратов метана. При температуре ниже точки замерзания воды гидраты составляющих природного газа могут храниться при давлении, близком к атмосферному, то есть значительно ниже равновесного (так называемая «самоконсервация» гидратов) (рис.4).

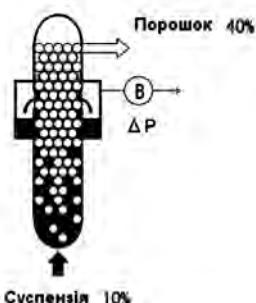


Рис.2. Процесс отделения капсул от воды.



Рис.3. Внешний вид гидратных капсул в контейнере.

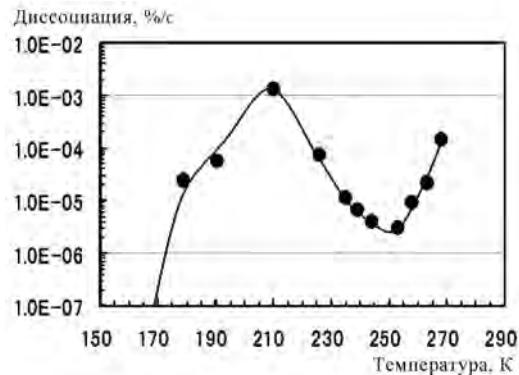


Рис.4. Зависимость скорости диссоциации гидратов от температуры. Минимум диссоциации соответствует 253 К (-20 °C) [3].

Самоконсервацию гидратов принято объяснять образованием на поверхности гидратных частиц в начальный момент их диссоциации ледяного покрытия, которое препятствует последующему выделению газа из гидратов [9, 10]. Образование льда при диссоциации гидратов подтверждается экспериментами, но сам механизм формирования ледяного покрытия остается малопонятным. Один из предложенных и теоретически обоснованных в рамках равновесной термодинамики механизмов самоконсервации гидратов предусматривает, что диссоциация гидратов при температурах ниже 273 К может протекать через промежуточные метастабильные фазы (переохлажденную воду, кубический лед) [11]. Например, при температуре 253 К (-20°C) диссоциация гидратов за 14 сут составляет 0,25 %, при 268 К (-5°C) за то же время — 10 % [3].

Японская компания Mitsui реализовала пилотный проект снабжения газом (1000 ст. $\text{m}^3/\text{сут}$) небольшой газотурбинной электростанции мощностью 280 кВт. Технология получения гидратных гранул аналогична описанной выше. При этом исходный метан берут в терминале жидкого газа, используя запасенный в нем холд в технологических целях образования гидратов. Перевозят гранулы в контейнерах 5 т под давлением 0,5 МПа, используя их также в качестве сосудов регазификации. Для проведения процесса регазификации утилизируют тепло выхлопных газов турбин. Также был реализован проект по снабжению газом жилого комплекса (10 семей) в объеме 20–40 ст. $\text{m}^3/\text{сут}$ в контейнерах емкостью 0,4 т, в котором в качестве источника тепла для диссоциации гидратов используют тепловой насос.

Расходы на транспортировку природного газа в гидратном состоянии состоят из капитальных и эксплуатационных затрат на следующих этапах: производство гидратов и их хранение в порту отправки; собственно транспортировка по морю; хранение гидратов в порту приемки и регазификация природного газа.

Чисто энергетические затраты на производство и регазификацию гидратов природного газа (NGH) могут быть оценены, исходя из удельной теплоты гидратообразования метана, которая, по данным источников [2, 8, 10], составляет 50–60 кДж/моль. В переводе в другие единицы энергетические затраты составляют 1 кВт·ч/кг метана, что несколько больше, чем теоретические затраты при сжижении метана (LNG) (0,4 кВт·ч /кг). Производство LNG сопряжено с охлаждением и хранением продукта при температуре -162°C , в отличие от -20°C

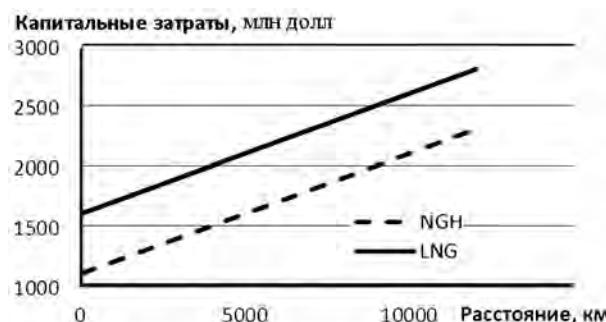


Рис.5. Приблизительные капитальные затраты для разных способов транспортировки природного газа.

для гидратной технологии, что сопряжено с гораздо большими технологическими затратами.

Оценка стоимости транспортировки природного газа в гидратном состоянии проводилась разными авторами, начиная с расчетов, проведенных в 1995 г. Норвежским научно-технологическим университетом [4]. Исследователи оценивали капитальные затраты по транспортировке NGH как меньшие на 12–26 %, чем аналогичные затраты по LNG, в зависимости от объемов и дальности перевозок (рис.5).

При транспортировке гидратов по Черному морю в порт приемки на территории Украины наиболее близким является расчет капитальных затрат [4], проделанный для объемов 4 млрд ст. $\text{m}^3/\text{год}$ и расстояния 5500 км (табл.2). При транспортировке того же объема, например, из Поти в Феодосию (620 км) расходы на перевозку существенно снижаются.

По данным H. Kanda (Япония) [5], экстраполированным для данного примера, эксплуатационные расходы составляют, долл./1000 m^3 : на производство — 70, на транспортировку — 26; на регазификацию гидратов — 18; итого — 114. Это на 18–25 % ниже, чем для LNG, по данным того же автора.

Сравнение данных по LNG и NGH является не совсем корректным, так как жидкий метан как объект перевозок природного газа используют давно и в масштабах, сравнимых с трубопроводным транспортом [12], а технологии NGH только разрабатываются. Тем не менее, нельзя не признать перспективность перевозок NGH, в частности, для Украины.

Таблица 2. Капитальные затраты технологий транспорта LNG и NGH

Этап	LNG, млн долл. (%)	NGH, млн долл. (%)	Разница, млн долл. (%)
Производство	1489 (56)	955 (48)	534 (36)
Перевозка	750 (28)	560 (28)	190 (25)
Регазификация	438 (16)	478 (24)	-40 (-9)
Итого	2677 (100)	1995 (100)	684 (26)

Перевозки природного газа в виде NGH гораздо более экологически чисты и безопасны по сравнению с его перевозкой в сжиженном состоянии. При повреждении судна (резервуара хранения природного газа) со сжиженным газом происходит быстрый переход его в газообразное состояние. Это чревато взрывами и пожарами, а также массовыми отравлением и удушьем. Особенно опасным является прохождение танкеров через узкие проливы Босфор и Дарданеллы при транспортировке LNG из государств Персидского залива в Черное море. Гидратные капсулы выделяют метан медленно из-за эффекта самоконсервации, и подобная авария не повлечет экологической катастрофы.

Экспериментальное оборудование

Началом изучения газовых гидратов в Украине следует считать работы Клименко А.П. [13] и Смирнова Л.Ф. [14]. Экспериментальные исследования гидратов проводились в Одесском институте низкотемпературной техники и энергетики [15] (гидраты фреонов) и Кировоградском национальном техническом университете [16] (гидраты диоксида углерода). Гидраты метана (природного газа) на специальном оборудовании в Украине не исследовались.



Рис.6. Гидратный стенд СГ-16:100.

С целью исследования процессов образования и диссоциации гидратов углеводородных соединений, входящих в состав природного газа, был создан гидратный стенд СГ-16:100 (рис.6).

Стенд состоит из рабочей камеры, холодильного агрегата, заправочного блока и измерительной аппаратуры. Рабочая камера представляет собой вертикально расположенный на стальной раме стальной цилиндр диаметром 108 мм и высотой 525 мм. Отверстия на торцах цилиндра оборудованы фланцами с вентилями для подачи в объем рабочей камеры жидкости и газа. Конструкция рабочей камеры рассчитана

Таблица 3. Результаты газового анализа проб природного газа, % (об.)

Компонент	Проба 1	Проба 2
CH ₄	92,89	93,5
CO ₂	0,47	0,59
C ₂ H ₆	3,22	3,26
C ₃ H ₈	0,86	0,86
iC ₄ H ₁₀	0,06	0,09
nC ₄ H ₁₀	0,12	0,14
i-C ₅ -nC ₅	следы	следы
H ₂ O	0,54	0,56

на давление до 10 МПа. Камера оснащена окнами из оргстекла и нержавеющей капсулой температурного датчика. Внутри рабочей камеры вентиль подачи газа заканчивается форсункой, через которую осуществляют барботаж газа.

Холодильный агрегат состоит из компрессора, трубопровода, змеевика и электронного реле. Он позволяет получить на испарителе температуру до -26 °C. Для измерения, регистрации и регулирования температуры рабочей камеры создан оригинальный прибор терморегулирования, включающий в себя электронный датчик температуры и реле. Датчик температуры помещен в капсулу (см. выше). Проверка правильности показателей датчика осуществляется термопарой, спай которой расположен в той же капсule. Точность измерения температуры составляет 0,1 °C. Прибор терморегулирования позволяет устанавливать нижнюю и верхнюю температуры функционирования холодильного цикла. Подключение к компьютеру позволяет также фиксировать кривую изменения температуры капсулы во времени.

В результате проведения экспериментов установлены термодинамические условия образования и диссоциации гидратов для конкретного состава природного газа. В качестве газа использован природный газ, состав которого приведен в табл.3 по результатам хроматографических исследований. Пробы природного газа

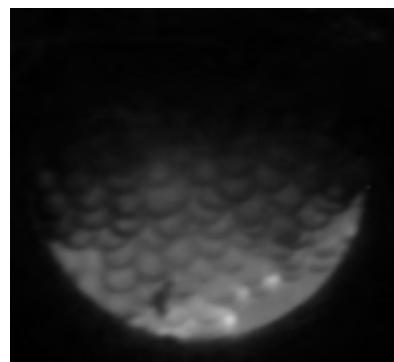


Рис.7. Гидраты природного газа, полученные на опытном стенде.

анализировали в лаборатории Института газа НАН Украины на газовом хроматографе Agilent 6890 N. Образцы газа вводили непосредственно в хроматограф.

Для данного состава природного газа получены гидраты. Форма гидратов — скопления сфер диаметром 2–3 мм (рис.7).

Использование NGH вместо LNG с целью резервирования газа, покрытия пиковых нагрузок в энергетике, обеспечения газом удаленных от сетей потребителей и т.д. позволит исключить затраты на дорогое криогенное оборудование. В Украине производство NGH с минимальными энергетическими затратами может быть создано на ГРС газотранспортной системы.

Выводы

Имеется положительный зарубежный опыт автомобильных перевозок природного газа в виде гидратов и использования их для децентрализованной выработки тепловой и электрической энергии.

Морской транспорт природного газа в гидратном состоянии может составить конкуренцию трубопроводному транспорту и транспорту LNG. При этом расширяется круг потенциальных экспортёров газа в Украину.

Собственное производство NGH, кроме как на основе использования холода LNG-терминала, может быть также создано на ГРС газотранспортной системы Украины за счет утилизации энергии холода дроссельных или детандерных циклов.

В Институте газа НАН Украины начаты и будут развиваться исследования процессов образования NGH и их замещения гидратами диоксида углерода в природных газогидратных месторождениях.

Список литературы

1. Макогон Ю.Ф. Природные газовые гидраты : распространение, модели образования, ресурсы // Рос. хим. журн. — 2003. — № 3. — С. 70–79.
2. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. — М. : Химия, 1980. — 296 с.
3. Shigeru Watanabe, Shinji Takahashi, Hiroshi Mizubayashi. A demonstration project of NGH land transportation system // Proc. VI Intern. Conf. on Gas Hydrates (ICGH 2008). — Vancouver, British Columbia, Canada, 6–10 July 2008.
4. Gudmundsson, J.S., Hveding, F. and Borrehaug, A. (1995): Transport of Natural Gas as Frozen Hydrate, Proc. 5th International Offshore and Polar Engineering Conf., The Hague, June 11–16, Vol. 1, p. 282–288.
5. Kanda H. Economic study on natural gas transportation with natural gas hydrate (NGH) pellets // XXIII World Gas Conf., Amsterdam, 2006. — <http://igu.dgc.dk/html/wgc2006/pdf/paper/add10399.pdf>
6. Бондаренко Б.И., Пятничко А.И., Жук Г.В. Гидратное хранение углекислого газа // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2011. — № 3. — С. 52–54.
7. Nago A., Nieto A. Natural gas production from methane hydrate deposits using CO₂ clathrate sequestration : State-of-the-art review and new technical approaches. — Hindawi Publishing Corporation : Journal of Geological Research, Vol. 2011, Article ID 239397, 6 p.
8. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. — М. : Недра, 1992. — 236 с.
9. Грайсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. — Новосибирск : Наука, 1985. — 94 с.
10. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. — М. : Недра, 1974. — 206 с.
11. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Поденко Л.С. и др. Метастабильные состояния газовых гидратов при давлениях ниже давления равновесия лед — гидрат — газ // Криосфера Земли. — 2011. — Т. 15, № 4. — С. 80–83.
12. Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Криогенные комплексы производства и отгрузки СПГ, его приема, хранения и регазификации в системе международной торговли // Техн. газы. — 2010. — № 3. — С. 2–19.
13. Клименко А.П. Клатраты. — Киев : Наук. думка, 1989. — 73 с.
14. Смирнов Л.Ф. Технологическое использование газовых гидратов // Сб. науч. тр. Гос. газов. концерна «Природные и техногенные газовые гидраты». — М., 1990. — С. 137–165.
15. Смирнов Л.Ф. Экспериментальное исследование процессов образования гидратов фреона 12 // Холодил. техника. — 1973. — № 2. — С. 28–34.
16. Клименко В.В., Скрипник А.В. Экспериментальное исследование плавления льдогазгидратных капсул // Холодил. техника і технологія. — 2010. — № 5. — С. 54–57.

Поступила в редакцию 20.02.13

**Жук Г.В., докт. техн. наук, П'ятничко О.І., канд. техн. наук,
Крушневич С.П., канд. техн. наук, Федоренко Д.С.**

Інститут газу НАН України, Київ
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: hen_zhuk@ukr.net

Перспективи метаногідратних технологій в Україні

Визначено перспективи розвитку гідратних технологій в Україні: транспорт природного газу у вигляді гідратів, тривале зберігання природного газу в гідратному стані, видобуток природного газу з його природних гідратних родовищ. Досліджено позитивний закордонний досвід у розвитку гідратних технологій. Проведено попередні розрахунки економічної ефективності транспорту гідратів природного газу, що показують на 18–25 % нижчі експлуатаційні витрати порівняно з транспортом газу в зрідженому вигляді. Створено експериментальний стенд, що дозволяє отримувати в лабораторних умовах гідрати метану та діоксиду вуглецю, проведенні перші експерименти. Бібл. 16, рис. 7, табл. 3.

Ключові слова: гідрат метану, транспорт природного газу, видобуток метану, альтернативні джерела палива, вилучення та зберігання діоксиду вуглецю.

Zhuk H.V., Doctor of Technical Science, Pyatnichko A.I., Candidate of Technical Science, Krushnevich S.P., Candidate of Technical Science, Fedorenko D.S.

The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine, Kiev
39, Degtjarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: hen_zhuk@ukr.net

Prospects of Methane Hydrate Technologies in Ukraine

Perspectives of the hydrate technologies development in Ukraine were determined: transportation of natural gas in the form of hydrates, long-term storage of natural gas in hydrate state, natural gas production from its hydrate deposits. Extraction of methane from natural gas hydrates will replace a significant part of imports of natural gas. Hydrate transportation is also relevant as an alternative to transport it in a liquid state at a competitive cost. Positive international experience in the development of hydrate technology was investigated. USA intensified their explorative activity in methane hydrates natural deposits since Methane Hydrate Research and Development Act was adopted in 2001. Japan, Canada, Korea, India followed them. However, the industrial technology of methane extracting from hydrates still no exist. In Black Sea near Ukraine three zones of hydrate formation were found with estimated reserves of 50–60 trillion cubic meters of methane. Scientists considered the method of methane hydrates substitution by carbon dioxide as the most promising. Much further advanced research was in the field of transportation of natural gas in the form of hydrates. Japanese companies were succeeding in technology for hydrate pellets production, its transportation by road and using for electricity (heating) production. Hydrate pellets transported by sea under the conditions: pressure is up to 0,5 MPa, the temperature of 253 K, which corresponds to a temperature of maximum stability of methane hydrates. The researchers estimate the capital cost of transportation to the NGH as smaller 12–26 % than similar costs for LNG, depending on the size and distance of transport. Our preliminary calculations of cost-effective transport of natural gas hydrate to Ukraine showing 18–25 % lower operating costs compared to gas transport in liquefied form. At the Gas Institute of NAS of Ukraine experimental facility was created allows laboratory generation of methane and carbon dioxide hydrates. The experimental stand consists of a working chamber, the cooling unit, filling unit and the

measuring equipment. The facility is designed for pressures up to 10 MPa and temperature to -26°C . The experiments established the thermodynamic conditions of hydrate formation and dissociation for the specific composition of natural gas. Hydrates were obtained as clusters of spheres with a diameter of 2–3 mm. Domestic production of natural gas hydrate with minimal energy consumption can be created on gas distribution stations of transmission system. *Bibl. 16, Fig. 7, Table 3.*

Key words: methane hydrate, transport of natural gas, methane extraction, alternative fuel sources, carbon dioxide capture and storage.

References

- Makogon Ju.F. (2003). Natural gas hydrates: distribution, formation models, resources.. *Rossijskij Chimicheskij Zhurnal*, (3), pp. 70–79. (Rus.)
- Byk S.Sh., Makogon Ju.F., Fomina V.I. (1980). Gas Hydrates, Moscow : Himija, 296 p. (Rus.)
- Shigeru Watanabe, Shinji Takahashi, Hiroshi Mizubayashi (2008). A demonstration project of NGH land transportation system. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). — Vancouver, British Columbia, Canada, 6–10 July 2008. — Vancouver, 2008.
- Gudmundsson, J.S., Hveding, F. and Borrehaug, A. (1995). Transport of Natural Gas as Frozen Hydrate, Proc. 5th International Offshore and Polar Engineering Conference, The Hague, June 11–16, Vol. 1, pp. 282–288.
- Kanda H. (2006). Economic study on natural gas transportation with natural gas hydrate (NGH) pellets. The 23rd World Gas Conference, Amsterdam, . — <http://igu.dgc.dk/html/wgc2006/pdf/paper/add10399.pdf>
- Bondarenko B.I., Pjatnichko A.I., Zhuk H.V. (2011). Hydrate storage of carbon dioxide. *Energotechnologii i resursosberezheniye*, (3), pp. 52–54. (Rus.)
- Nago A., Nieto A. Natural gas production from methane hydrate deposits using CO₂ clathrate sequestration : State-of-the-art review and new technical approaches. — Hindawi Publishing Corporation : *Journal of Geological Research*, Vol. 2011, Article ID 239397, 6 pages.
- Istomin V.A., Jakushev V.S. (1992). Gas hydrates in nature. — Moscow : Nedra, 236 p. (Rus.)
- Grojsman A.G. (1985). Thermophysical properties of gas hydrates. — Novosibirsk : Nauka, 94 p. (Rus.)
- Makogon Ju.F. (1974). Natural gas hydrates. — Moscow : Nedra, 206 p. (Rus.)
- Mel'nikov V.P., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M., Shalamov V.V. (2011). Metastable states of gas hydrates at pressures below the equilibrium pressure of ice – hydrate – gas. *Kriosfera Zemli*. 15 (4), pp. 80–83. (Rus.)
- Lavrenchenko G.K., Kopytin A.V. (2010). Cryogenic systems of production and shipment of LNG, its reception, storage and regasification in the international trading system. *Tehnickeskie gazy*, (3), pp. 2–19. (Rus.)
- Klimenko A.P. (1989). Clathrates. — Kiev : Naukova dumka, 73 p. (Rus.)
- Smirnov L.F. (1990). Technological use of gas hydrates // Collection of scientific works of the State Gas Concern «Prirodnye i tehnogennye gazovye gidraty», Moscow, pp. 137–165. (Rus.)
- Smirnov L.F. (1973). Experimental study of the formation of hydrates Freon 12. *Holodil'naja tekhnika*, (2), pp. 28–34. (Rus.)
- Klimenko V.V., Skripnik A.V. (2010). Experimental study of melting of ice-gas hydrates capsules. *Holodil'naja tekhnika i tehnologija*. (5), pp. 54–57. (Ukr.)

Received February 20, 2013

Подписывайтесь на журнал
«Энерготехнологии и ресурсосбережение» (индекс 74546)
на 2014 г. по Сводному Каталогу агентства
«УКРИНФОРМНАУКА»

По вопросам организации подписки обращайтесь по адресам:

в Украине

Агентство «Укринформнаука»
ул. Владимирская, 54, комн. 144
Киев-30, 01601
тел. / факс +38 (044) 239-64-57
моб. +38 (050) 154-77-83
e-mail: innovation@nas.gov.ua

в России

Компания «Информнаука»
вед. специалист
Перова Ольга Александровна
тел.: 8(495) 787 38 73
факс: 8(499) 152 54 81
e-mail: perova@viniti.ru