

ВОДНЫЕ ПУТИ, ГИДРОТЕХНИЧЕСКИЕ СООРУЖЕНИЯ И ПОРТЫ

УДК 622.279.72(075.8):550.8

А. Е. Воробьев,
д-р техн. наук, профессор,
Российский университет дружбы народов

ОСНОВЫ МЕХАНИЗМА ЭФФЕКТИВНОГО ПРИМЕНЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ДОБЫЧЕ АКВАЛЬНЫХ ГАЗОГИДРАТОВ

BASES OF THE MECHANISM OF EFFECTIVE APPLICATION OF INDUSTRIAL NANOTECHNOLOGIES AT PRODUCTION OF AQUATIC GAS-HYDRATES

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. В целом механизм формирования газогидратных залежей определяется многими, зачастую стохастическими факторами: 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 и др. Знание кинетики и морфологии образования залежей газогидратов будет способствовать разработке более эффективных технологий их освоения, что обусловлено различным их строением. Различные виды газогидратных залежей, а также их перемешивание при формировании с илом и илистыми частицами будет предопределять возможные количественные параметры и основные режимы промышленных технологий их разработки.

Various mechanisms of formation of gas hydrates and corresponding to them industrial technologies of receiving methane from them are considered. Various types of nanoparticles by means of which it is expedient to conduct development of gaseous-hydrate deposits are presented. So, in general the mechanism of formation of gaseous-hydrate deposits is defined by many – often stochastic factors: intensity of generation and features of migration of hydrocarbons, composition of gas, degree of gas saturation and a mineralization of waters, the lithologic characteristic of a section, structure of the porous environment, the thermodynamic mode of a section of the containing breeds, a geothermal gradient in a zone of hydrate formation and in the spreading breeds, etc. The knowledge of kinetics and morphology of formation of deposits of gas hydrates will promote development of more effective technologies of their development that is caused by their various structures. Different types of gaseous-hydrate deposits and also their hashing when forming with silt and oozy particles will predetermine possible quantitative parameters and the main modes of industrial technologies of their development.

Ключевые слова: аквальные залежи, газогидраты, возникновение чрезвычайных ситуаций, механизм.
Key words: aquatic deposits, gas hydrates, emergency occurrence, mechanism.

Введение

Наблюдаемый в настоящее время повсеместный переход к широкому применению промышленных нанотехнологий является одним из важнейших направлений эффективного мирового научного и технологического развития. В частности, в 2000 г. мировой рынок нанопродукции оценивался в 2,6 млрд долл. США, а в 2014 г. он достиг значения более 25 млрд долл. США [1].

Кроме этого, в 2003 г. в мире было зарегистрировано 8600 патентов на изобретения в области нанотехнологий и наноматериалов (в 1976–2003 г.г. на США приходилось свыше 60 % таких патентов). В 2003 г. из 8600 этих патентов в странах «Большой восьмерки» на США приходилось 5228 патентов, Японию — 926, Германию — 684, Канаду — 244 и Францию — 183 [1]. В свою очередь, в США наибольшее количество патентов на изобретения в области нанотехнологий и наноматериалов используют такие компании, как IBM, Intel и L'Oreal.

Для поддержки и развития наноиндустрии в США была одобрена и действует с 2000 г. программа развития нанотехнологических исследований «Национальная Нанотехнологическая Инициатива». В течение 2001–2005 гг. расходы на эту программу только со стороны государства превышали 4 млрд долл., а число ученых занятых в ней превысило 100 000 человек, причем частные инвестиции в нанотехнологии примерно в 10 раз превысили правительственные.

В Европейском Союзе программа развития нанотехнологий включает множество проектов, направленных на установление лидирующих позиций на ряде критических направлений, начиная с разработки микроантенн и микроустройств, и заканчивая разработкой микророботов, способных восстанавливать больные человеческие органы. В 2007 г. на тематическое направление «Нанонауки, наноматериалы и новые технологии» в ЕС было выделено 3,5 млрд евро.

В Японии с 1999 г. действует японская «Национальная программа работ по нанотехнологии». В Китае пятилетний план 2001–2005 гг. включал выделение 300 млн долл., позволив выйти на мировой уровень разработок.

Развитие и становление наноиндустрии в Российской Федерации определяется следующими стратегическими документами [2]:

— Концепцией развития в Российской Федерации работ в области нанотехнологий на период до 2010 года (одобрена Правительством Российской Федерации 18 ноября 2004 г. № МФ-П7-6194).

— Федеральной целевой программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» (постановление Правительства Российской Федерации № 613 от 17 октября 2006 г.). Реализация стратегической цели этой Программы включает 2 этапа: первый этап — 2008–2011 гг., второй этап — 2012–2015 гг.

— Президентской инициативой «Стратегия развития наноиндустрии» (№ Пр-688 от 24 апреля 2007 г.).

— Федеральной целевой программой «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы» (постановление Правительства Российской Федерации № 498 от 2 августа 2007 г.).

— Программой развития наноиндустрии в Российской Федерации до 2015 года (одобрена Правительством Российской Федерации 4 мая 2008 года ВЗ-П7-2702) (далее — Программа).

— Концепцией долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года (Утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации № 1662-р от 17 ноября 2008 г.).

Основное содержание

Различные **наноструктуры** имеют размеры в пределах от одной десятой части нанометра ($0,1 \text{ нм} = 1 \text{ \AA}$, т.е. одного Ангстрема, — единицы длины порядка, равного размеру одного атома) до 100 нм ($0,1 \text{ мкм} = 10^{-7} \text{ м}$) [3], [4]. Благодаря таким своим размерам наноструктуры «подчиняются» прежде всего законам квантовой природы и поэтому проявляют свойства, принципиально отличающиеся от тех, что описаны в терминах традиционной физики, химии, механики и биологии [5].

Наночастица — это квази-нульмерный (0D) нанообъект, у которого все характерные линейные размеры имеют один порядок величины [6]. Формальными признаками наночастиц являются их преимущественно сферическая форма (рис. 1) и значения размеров — от 1 до 250–300 нм.

Если в структуре наночастицы наблюдается ярко выраженное упорядоченное расположение атомов (или ионов), то такие наночастицы называют **нанокристаллитами** [7], [8]. В связи с этим в группу наночастиц относят весьма разнородные по химическому строению и физическим свойствам частицы (см. таблицу).



Рис. 1. Наночастица

Классификация наночастиц [9]

Вид наночастиц	Разновидности (примеры)
Углеродные наночастицы	Фуллерены Цельноуглеродные наночастицы
Кремнеземные наночастицы	Аэросил
Дендримеры	Полиамидоамин Полилизин
Липосомы	Малые однослойные липосомы Большие однослойные липосомы Многослойные липосомы
Полимерные мицеллы	Полиаспартат- <i>b</i> -полиэтиленгликоль Поликапролактон- <i>b</i> -метоксиполиэтиленгликоль
Полимерные биodeградируемые наночастицы	<i>Синтетические</i> Полиметилметакрилат Полиметилцианакрилат и др. Гамма-полиглутаминовая кислота Полилактид Поли(лактид-ко-гликолид) <i>Натуральные</i> Хитозан Альбумин Желатин Агароза
Квантовые точки	Селенид кадмия Теллурид кадмия Фосфид индия Арсенид индия
Металлические наночастицы	Золото Серебро
Суперпарамагнитные частицы	Оксид железа
Перфторуглеродные наночастицы	Наночастицы, состоящие из жидкого перфторуглеродного ядра, покрытые липидным монослоем

Наличие наноструктур и наночастиц, обладающих принципиально особыми свойствами, обуславливает необходимость разработки соответствующих промышленных технологий в различных сферах человеческой деятельности.

В настоящее время под термином «**нанотехнология**» подразумевают создание и использование различных материалов, устройств и систем, структура которых регулируется в нанометровом масштабе, т.е. в диапазоне размеров атомов, молекул и надмолекулярных образований [10]–[12]. В соответствии с этим нанотехнологии предполагают контролируемое регулирование свойств объектов на молекулярном и надмолекулярном уровне (1–100 нм), определяющих большинство фундаментальных параметров и свойства физических объектов, на основе целенаправленного манипулирования их атомами и молекулами [13]–[15].

Выбор основных инвестиционных наноприоритетов в большинстве развитых странах мира обусловлен прежде всего получением наибольшей финансовой отдачи. В Российской Федерации одним из важных приоритетов nanoиндустрии является сфера недропользования (среды которой, с учетом существенного вклада в ВПП 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 [16].

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 [17].

Хотя основным структурным элементом газовых гидратов являются элементы наноразмерности — это кристаллическая ячейка, состоящая из молекул воды, внутри которой и размещена молекула газа [18]. Структура гидратов подобна структуре льда, но отличается от последней тем, что молекулы газа расположены внутри кристаллических решеток (рис. 2), а не между ними.

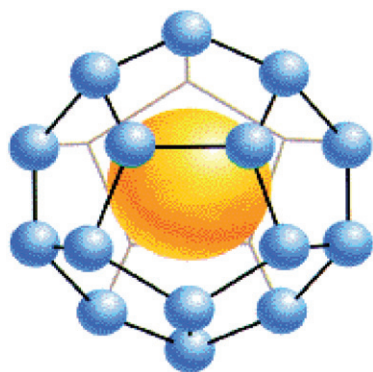


Рис. 2. Упаковка метана в газогидратах

Способностью образовывать газовые гидраты обладают все гидрофобные газы и легколетучие органические жидкости (Ar , N_2 , O_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$, H_2S , Cl_2 , галогенопроизводные углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$ и т.д.), а также некоторые гидрофильные соединения — CO_2 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ацетон) и SO_2 [18], [19].

К настоящему времени разработаны два принципиально разных механизма, по-своему объясняющие образование газовых гидратов [15]:

1. Механическое вхождение молекулы CH_4 в полость кристалла воды.

2. Донорно-акцепторное образование газовых гидратов.

Каждый из этих механизмов образования газогидратов предполагает и 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 механизму образования газовых гидратов к практическому использованию в настоящее время предлагается три основных способа добычи газа из аквальных гидратосодержащих залежей, а также их комбинация:

- 1) депрессионный (предусматривающий понижение давления ниже равновесного давления);
- 2) тепловой (обусловленный нагревом гидратов выше равновесной температуры);
- 3) химический.

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

В частности, к настоящему времени были получены следующие новые наночастицы и наноматериалы [2], [20]:

- неионные коллоидные растворы наночастиц металлов;
- анионоподобные высококоординационные аквахелаты нанометаллов;
- 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 $2200\text{\AA}$ [21]. К тому же эти растворы довольно стабильны в течение 3 месяцев [22].

В работе [22] показано, что коллоидные растворы фуллеренов являются типичными гидрофобными гидрозолями, в которых частицы имеют поверхностный отрицательный заряд. Сами частицы имеют, преимущественно, сферическую форму [23]. В этой же работе сообщалось, что получены коллоидные растворы с концентрацией фуллеренов C_{60} вплоть до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, которые являются стабильными в течение 12–18 месяцев. Причем эти растворы коагулируют при добавлении к ним электролитов.

В настоящее время синтезирован еще один водный молекулярно-коллоидный раствор (C_N FWS) по меньшей мере одного гидратированного фуллерена (описанный в статье [24]).

Минимальный размер кластерных частиц в таких растворах составляет $34\text{\AA}$, а сами частицы представляют собой агрегаты, состоящие из 13 молекул фуллерена C_{60} , причем каждая из них окружена 20–24 молекулами H_2O [25].

В целом фуллерены представляют собой шарообразные сетчатые полые молекулы, в которых число атомов углерода (N) может быть различным, начиная с 60 (с диаметром $\sim 10\text{\AA}$). Наиболее распространенным, изученным и типичным представителем фуллеренов является C_{60} [23].

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 [23]. 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 C_N окружена сферической сеткой, состоящей из адсорбированных молекул воды, связанных между собой водородными связями [23].

Как было показано в статье [25], количество молекул воды ($m + n$), адсорбированных на поверхности каждой молекулы фуллерена C_{60} , равно или больше 20.

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

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

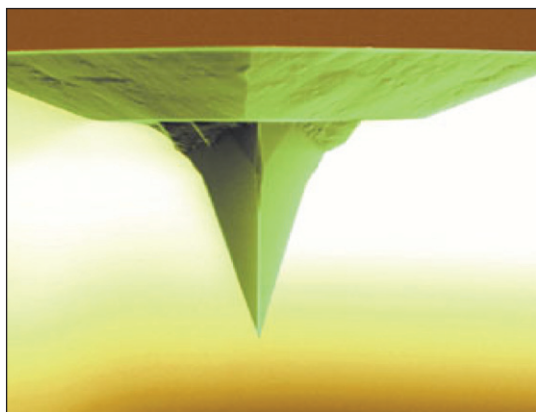


Рис. 3. Вариант шипа наночастицы

В дальнейшем была установлена 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.

Наноструктуры, которые выглядят как морские ежи (рис. 4), довольно легко формируются электрохимическим методом [26]. Основным материалом для их строительства является полистирол.

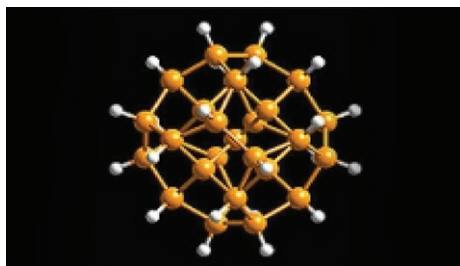


Рис. 4. Наноеж

Микросфера полистирола составляет основу, на которой полупроводниковый оксид цинка посредством нанопроводов образует трехмерную поверхность. В результате получаются полые, сферической формы структуры с торчащими во все стороны шипами (которые выглядят почти как морские ежи).

Однако для последующей эффективной разработки залежей газогидратов имеет важное значение механизм их возникновения и формирования уже не как отдельной частицы-клатрата. Так, в целом механизм формирования газогидратных залежей определяется многими, зачастую

стохастическими факторами [27]: 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 (рис. 5).

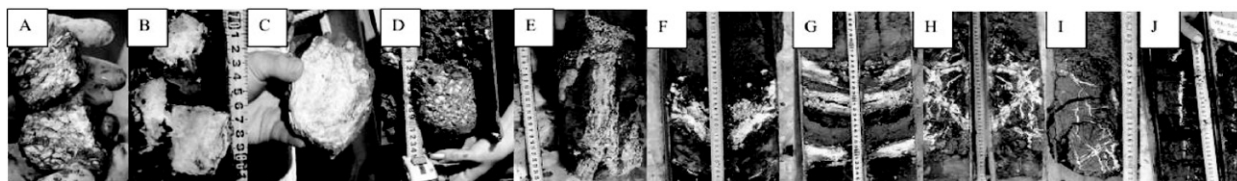


Рис. 5. Различные виды газовых гидратов (белое) озера Байкал [28]:

A — порфировидные; *B, C* — 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

Выводы

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.

Список литературы

1. Киселев В. Н., Рубвальтер Д. А., Руденский О. В. Инновационная политика в области нанотехнологий: опыт США и ЕС.
2. <http://www.allbest.ru>.
3. Алексенко А. Г. Нанотехнология как основа новой научно-технической революции / А. Г. Алексенко // Наука и технологии в промышленности — 2004. — № 3, 4. — С. 56–61.
4. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля // Nanotechnology News Network, 2005.
5. Рынок нано: от нанотехнологий — к нанопродуктам. — М.: БИНОМ. — 2011. — 319 с.

6. Губин С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // URL: <http://magneticliquid.narod.ru/authority/437.htm>.
7. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. Физматлит, 2010.
8. Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов, 2006. УРСС.
9. Разновидности наночастиц. URL: <http://prostonauka.com/nano/nanotehnologii-v-biologii-i-medicine/nanomaterialy/nanochasticy>.
10. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. Машиностроение, 2007.
11. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии, 2005. УРСС.
12. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам // Сборник статей под редакцией П. П. Мальцева. — М.: Техносфера, 2005.
13. Нанотехнологии в электронике // Под ред. Ю. Чаплыгина. — М.: Техносфера, 2005.
14. Рамбиди Н. Г., Березкин А. В. Физические и химические основы нанотехнологий. Физматлит, 2008.
15. Хавкин А. Я. Наноявления и нанотехнологии в добыче нефти и газа / Под ред. член-корр. РАН Г. К. Сафаралиева — Ижевск: ИИКИ, 2010. — 692 с.
16. Воробьев А. Е. Наноявления и нанотехнологии при разработке нефтяных и газовых месторождений. / А. Е. Воробьев, В. П. Малюков. — М.: РУДН, 2009. 106 с.
17. Воробьев А. Е. Аквальные залежи газогидратов: ресурсы и инновационные технологии освоения. / А. Е. Воробьев, Г. Ж. Молдабаева, Е. С. Орынгожин, Е. В. Чекушина — Алматы: КазНТУ, 2013. — 403 с.
18. Дядин Ю. А. Газовые гидраты / Ю. А. Дядин, А. Л. Гущин // Соросовский образовательный журнал, 1998. — № 3, — С. 55–64
19. Сергеев Г. Б. Нанохимия. — М.: МГУ, 2009.
20. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности, 2008. УРСС.
21. Andrievsky G. V. et al. On the Production of an Aqueous Colloidal Solution of Fullerenes // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1995. — P. 1281–1282.
22. Andrievsky 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.
23. Водный молекулярно-коллоидный раствор по меньшей мере одного гидратированного фуллерена // Патент RU 2213692.
24. Andrievsky G. V. Studies of aqueous colloidal solutions of fullerene c60 by electron microscopy // G. V. Andrievsky, V. K. Klochkov, E. L. Karyakina, N. O. Mchedlov-Petrosyan. Studies of aqueous colloidal solutions of fullerene c60 by electron microscopy. // Chem. Phys. Lett. — 1999. — P. 392–396.
25. Andrievsky G. V. FWS-molecular-colloid systems of hydrated fullerenes and their fractal clusters in water solutions. / G. V. Andrievsky, V. K. Klochkov, L. I. Derevyanchenko — The Electrochemical Society Interface (195-th Meeting, May 2–6, 1999, Seattle, Washington).
26. Ежи и наноструктуры. URL: <http://youege.com/vysokie-texnologii/ezhi-i-nanostruktury>.
27. Макогон Ю. Ф. Природные газовые гидраты: распространение, модели формирования, ресурсы / Ю. Ф. Макогон // Российский химический журнал. — 2003. — Т. 47. — № 3. — С. 70–79.
28. Клеркс Ж. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал / Ж. Клеркс, Т. И. Земская, Т. В. Матвеева // Докл. РАН — 2003. — Т. 393. — № 6. — С. 822–826.