

Witold Warowny*, Maciej Lorenc**

WYKORZYSTANIE ZJAWISKA HYDRATACJI GAZÓW

1. WPROWADZENIE

Hydraty gazów (gazo-hydraty, hydraty klatkowe) są to krystaliczne połączenia międzymolekularne cząsteczek gościa (substancji hydratowoczej) uwięzionych w pustych przestrzeniach sieci krystalicznej wody, zwanej gospodarzem. Gazohydraty tworzy ponad 130 substancji, w tym wszystkie podstawowe składniki gazu ziemnego. W przeszłości hydraty gazów postrzegano, jako utrudnienie eksploatacyjne związane z zawężaniem lub korkowaniem przekroju przepływu gazu lub cieczy, co dotyczyło głównie przemysłu naftowo-gazowniczego. Hammerschmidt na początku lat trzydziestych dwudziestego wieku odkrył, iż hydraty gazu ziemnego nasyconego wodą są przyczyną zatykania się rur gazociągu.

Specyficzne właściwości fizykochemiczne niestechiometrycznych hydratów [1, 3] można wykorzystać do wielu zastosowań. Wśród propozycji technologicznych szerzej omówiono magazynowanie i transport gazu ziemnego pod postacią hydratów oraz separację i oczyszczanie składników z mieszaniny poprzez stan hydratacji. Dyskutowano również możliwość wykorzystania dużych naturalnych złóż hydratów metanu [4], jako potencjalnych źródeł metanu dla przemysłu energetycznego i chemicznego oraz związanego z tym zagrożenia ekologicznego.

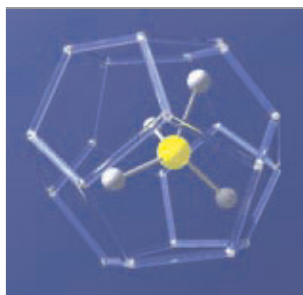
2. WŁAŚCIWOŚCI HYDRATÓW KLATKOWYCH

Hydraty klatkowe (związki inkluzyjne) powstają podczas krystalizacji z roztworów lub w atmosferze gazów w wyniku uwięzienia cząsteczek gościa w sieci krystalicznej gospodarza, w tym przypadku wody. Rozróżnia się trzy typy strukturalne sieci krystalicznej hydratów związane z rozmiarami molekuł gazów hydratowoczych: I (sI), II (sII) i H (sH). Hydraty typu sH wykryto dopiero w 1987 roku, co poszerzyło zakres hydratacji do węglowodorów ciekłych, np. frakcji olejowej o średnicy w zakresie $0,71 \text{ nm} < d < 0,92 \text{ nm}$.

* Politechnika Warszawska

** PGNiG S.A.

Warunkami koniecznymi do tworzenia gazohydratów jest obecność wody, gazów hydratowalnych, wysokiego ciśnienia i niskiej temperatury, a także odpowiednie wymiary i kształt cząsteczek gościa pasujący do klatek danego typu sieci krystalicznej. W określonych warunkach środowiskowych pomocne są również obce zarodki krystalizacji, skład chemiczny wody, dynamika przepływu substratów, dyfuzja, warunki wymiany masy i ciepła, powierzchnia układu i szereg innych czynników mających wpływ na zjawisko hydratacji. Gaz formujący strukturę I (rys. 1) wraz ze wzrostem ciśnienia będzie formował strukturę II a następnie strukturę H. W związku z różną wielkością klatek charakteryzującą poszczególne struktury, stopień wypełnienia ich przez cząsteczki gazu zawiera się pomiędzy 50–95%. Puste klatki hydratu zdarzają się w strukturach I i II natomiast struktura H charakteryzuje się wypełnieniem zarówno dużych jak i małych klatek. Obecność małych cząsteczek takich jak metan ma na celu stabilizowanie dużych heksagonalnych klatek sieci krystalicznej.



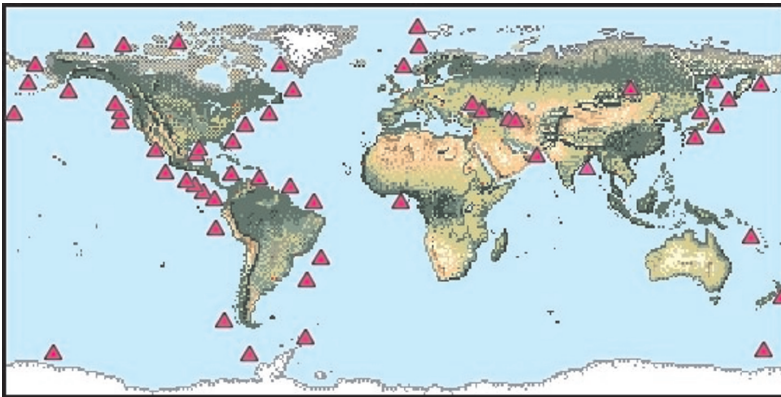
Rys. 1. Uwięziona cząsteczka metanu w klatce sieci krystalicznej wody

Hydraty nie są związkami chemicznymi i można je traktować jako roztwór stały (roztwór gazów rozpuszczonych w krystalicznym ciele stałym utworzonym z wody), to oznacza, że gdy hydraty tworzą się albo dysocjują, wiązania chemiczne wody i substancji hydratowalnej nie są nigdy naruszone. Cząsteczka gazu wewnątrz klatki (rys. 1) ma zadanie stabilizujące sieć krystaliczną wody oddziałując na nią poprzez siły międzycząsteczkowe van der Waalsa. Stąd też tworzenie hydratów może zachodzić w temperaturach znacznie przekraczających temperaturę krzepnięcia wody, tj. 0°C. Wszystkie trzy typy hydratów zawierają 85% wody, dlatego wyglądem i własnościami fizycznymi przypominają lód. Entalpia tworzenia hydratu gazów świadczy o tym, że pomiędzy cząsteczkami istnieją siły odpowiedzialne za wiązanie wodorowe. Poza tym porównując wybrane właściwości fizykochemiczne lodu i hydratu, można zauważyć, że wartości przenikalności cieplnej, stałej dielektrycznej, izotermicznego modułu Younga i prędkości dźwięku są nieco niższe niż dla kryształów czystego lodu [5], co świadczy o niezupełnie krystalicznym charakterze substancji. Hydrat metanu w dotyku sprawia wrażenie ciepłego lodu.

3. NATURALNE POKŁADY GAZOHYDRATÓW

Dotychczasowe informacje o występowaniu gazohydratów pochodzą najczęściej z badań geologicznych i geofizycznych prowadzonych w innym celu, np. morskie badania sejs-

smiczne nowych stref uskokowych, czy badania elektromagnetyczne. Ich występowanie związane jest z obszarami wiecznej zmarzliny oraz sedimentami oceanicznymi. Głębokość zalegania (200 m w obszarze arktycznym do nawet 5000 m na Atlantyku u wybrzeży USA) i temperatura wody zapewniają im termodynamiczną stabilność. Udokumentowane zasoby metanu uwiecznionego w naturalnych pokładach hydratów są dwa razy większe niż zasoby wszystkich paliw kopalnianych i kopalnych na świecie, w przeliczeniu na energię. Spośród wielu prac studialnych i oszacowań tych zasobów, praca Sloana [5] podaje dane dla obszarów zmarzliny od $1,4 \cdot 10^{13}$ do $3,4 \cdot 10^{16}$ m³, a dla sedimentów morskich od $3,1 \cdot 10^{15}$ do $7,6 \cdot 10^{18}$ m³. Lokalizacje naturalnych pokładów hydratów metanu przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Rozmieszczenie zasobów hydratów
(stosownie do U.S. Naval Research Laboratory)

Główne problemy w opracowaniu technologii pozyskania gazohydratów ze źródeł naturalnych związane są z ich trudną (głęboką i podwodną) lokalizacją, często cienkimi i zamulonymi pokładami o konsystencji błota z dużą ilością mułu i wapienia oraz czułością na destabilizację złoża oraz z nietrwałością i silną wybuchowością, co może skutkować katastrofą ekologiczną. Dotychczas nie została jeszcze technicznie opracowana ekonomiczna i bezpieczna technologia eksploatacji złóż hydratowych, pomimo propozycji patentowych. Wiele krajów takich jak USA, Japonia, Wielka Brytania, Norwegia, Indie oraz przedsiębiorstwa międzynarodowe zainteresowane eksploatacją gazohydratów opracowują własne programy badawczo-rozwojowe w celu pozyskania uwiecznionego metanu w hydratách. Generalnie można wyróżnić dwa sposoby pozyskania hydratów:

- 1) wydobyć „lodu hydratowego”,
- 2) uwolnienie gazu uwiecznionego fizycznie w hydratách.

Pierwsza metoda ma znaczenie raczej teoretyczne, ponieważ specjalne urządzenie denne do zbierania hydratów z dna morskiego jest obecnie niewykonalne technologicznie. Druga metoda wykorzystuje znane metody prewencyjne przemysłu naftowo-gazowniczego dające nadzieję na zastosowanie jej w przyszłości, czyli kontrolowana dysocjacja hydratu w złożu poprzez podniesienie temperatury złoża (wtłaczanie do złoża gorącej pary wodnej,

ogrzewanie wysokooporowym przewodem elektrycznym lub zatłaczanie wysokoenergetycznych odpadów z paliwa jądrowego), obniżenie ciśnienia złożowego (dekompresja strefy perforacji), stosowanie inhibitorów lub czynników ekstrakcyjnych zastępujących wodę i następnie transport uwolnionego gazu na powierzchnię morza przez inny odwiert. Następnym etapem będzie transport statkiem pozyskanego gazu w formie skroplonej, sprężonej, w postaci czystego hydratu przeznaczonego do transportu w odpowiednich zbiornikach lub katalityczny reforming metanu do wodoru i tlenku węgla i dalej katalityczna synteza w ciekłe węglowodory na statkach lub platformach wiertniczych. Rozwiązanie powyższe związane jest ze stratą 35% energii hydratu. Z ekonomicznego punktu widzenia największe możliwości ma zagospodarowanie morskich złóż hydratów w strefach uskokowych. W ostatnich latach przeprowadzono liczne eksperymenty, począwszy od modeli komputerowych aż do próbnych odwiertów, pozyskując niezbędne dane dotyczące geologii skał okalających pokłady hydratów oraz samej fizyki złoża hydratowego. Mimo dużego zaangażowania prace prowadzone w tej dziedzinie są ciągle jeszcze pracami koncepcyjnymi, a zagrożenia, jakie się z tym wiążą mocno ograniczają możliwości technologiczne.

Występowanie gazohydratów w złożach naturalnych jest aspektem pozytywnym, jako potencjalne źródło ogromnych ilości metanu, ale jest to też zagrożenie ekologiczne. Metan jest gazem cieplarnianym dwudziestokrotnie mocniejszym niż dwutlenek węgla, dlatego niekontrolowana dysocjacja hydratu nagromadzonego pod powierzchnią akwenu wodnego i na niej oraz wydzielenie metanu do atmosfery napędzają efekt cieplarniany oraz umożliwiają wytwarzanie ogromnej ilości przegrzanej pary wodnej o bardzo wysokim ciśnieniu. Połączone efekty dysocjacji, ruchy osadów i ruchy wody będące następstwem ludzkiej działalnością w rejonie złóż hydratów (na przykład prace wiertnicze) mogą doprowadzić do wyrzucenia gazu na powierzchnię morza, samozapłonu i eksplozji. Znane są wyrwy w dnie morskim Barentsa powstałych w wyniku wybuchowej dysocjacji hydratu. Scenariusz taki może być zagrożeniem morskich badań sejsmicznych, prac wiertniczych, podwodnych instalacji wydobywczych, układaniu rurociągów i może zagrażać statkom.

4. WYKORZYSTANIE WŁAŚCIWOŚCI HYDRATÓW

4.1. Metody prewencyjne w przemyśle naftowo-gazowniczym

Pomimo że znanych jest wiele technologii zapobiegających tworzeniu się hydratów w gazociągach przesyłowych, instalacjach kopalnianych oraz w odwiertach gazowych, zdarzają się jednak niekontrolowane zatrzymania przepływu gazu.

Do najczęściej spotykanych metod prewencyjnych należą:

- 1) osuszanie gazu do wartości poniżej punktu rosy wody w zakresie temperatur eksploatacyjnych,
- 2) podwyższenie temperatury gazu powyżej krzywej hydratacji,
- 3) obniżenie ciśnienia poniżej krzywej tworzenia się hydratów w danej temperaturze,
- 4) stosowanie inhibitorów hydratacji.

Inhibitory ze względu na swoje działanie dzielą się na: inhibitory termodynamiczne obniżające temperaturę powstawania hydratów (najbardziej znane to metanol i glikole), inhibitory kinetyczne ograniczające zarodkowanie oraz wzrost kryształów hydratów w zakresie

wyższego ciśnienia i niższej temperatury, inhibitory dyspersyjne (inaczej dodatki antyaglomeracyjne) oddziałujące na fazę wodną w sposób zapobiegający skupianiu się hydratów. Ponadto istnieje mnóstwo technologii bardziej lub mniej popularnych opierających się na optymalizacji warunków termodynamicznych przepływającego gazu tj. optymalizacja natężenia przepływu w zależności od temperatury gazu, stosowanie zwęzek dławiących w odwiertach gazowych oraz różne techniki ogrzewania rur wydobywczych. Zagadnienia powyższe dotyczące prewencji oraz usuwania hydratów z gazociągów omówiono szerzej w pracach [6, 7].

4.2. Magazynowanie i transport gazu

Objętość właściwa wody wzrasta o 26–32% podczas przejścia w stan hydratu (9% podczas zamiany w lód). Natomiast objętość właściwa gazów podczas tworzenia hydratów zmienia się w tym samym czasie o kilka rzędów wielkości. Właściwości te pozwalają na nowe metody magazynowania i transportu dużych objętości gazu w formie hydratu pod niskim ciśnieniem oraz dają możliwość wytworzenia wysokiego ciśnienia bez stosowania sprężarek. Obecnie duże nadzieje pokłada się w opracowaniu technologii transportu i magazynowania gazu ziemnego z uwagi na przewidywane niskie koszty inwestycyjne tej metody oraz na możliwość skalowania instalacji. Wielkość instalacji przygotowującej hydrat zależy będzie od potrzeb i nie będzie ograniczona technicznie. Fakt ten jest tym bardziej istotny, kiedy bierze się pod uwagę małe nieekonomiczne złoża gazu ziemnego daleko położone od systemu przesyłowego. Technologia ta daje możliwość ulokowania instalacji do produkcji hydratu metanu w kontenerze, co nadaje jej cechy mobilne i może być transportowana samochodem jak zostało to przedstawione na rysunku 3.



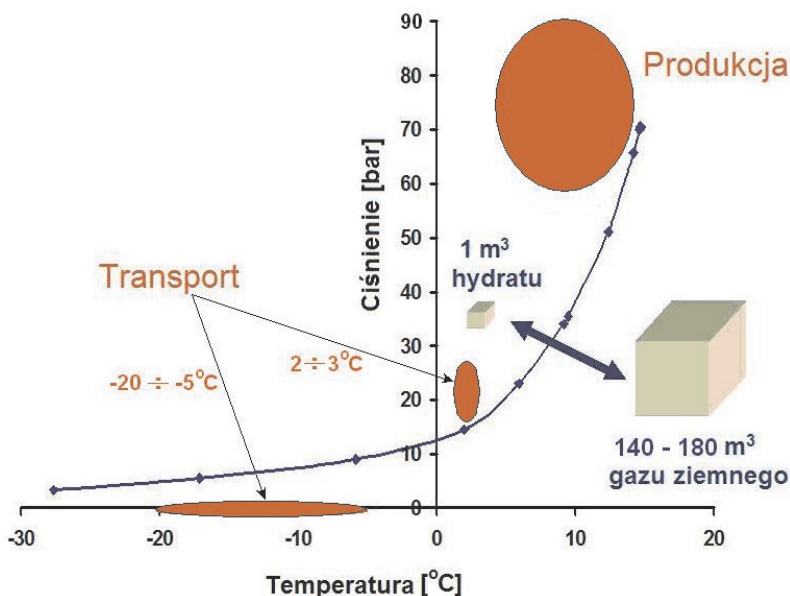
Rys. 3. Transporter kołowy NGH

Magazynowanie i transport gazu ziemnego pod postacią hydratów na statkach lub w zbiornikach jest pomysłem nowym, za którym przemawiają warunki techniczne: mała objętość magazynowa, niskie ciśnienie i temperatura tuż poniżej 0°C. Magazynowanie w postaci hydratów gazu ziemnego omija konieczność kriogenicznego skraplania lub stosowanie wysokich ciśnień. Ilość gazu ziemnego znajdującego się w 1 m³ hydratu przetransformowana na warunki normalne (273 K i 1 bar) wynosi średnio 160–180 Nm³.

Brane są również dwie metody transportu i magazynowania:

- 1) podwyższone ciśnienie w dodatnich temperaturach,
- 2) pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturach nieznacznie poniżej 0°C.

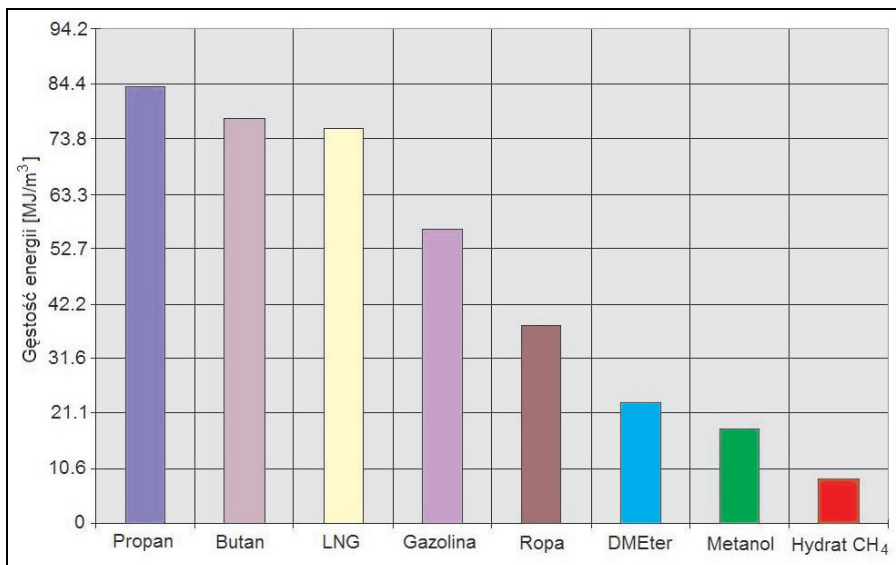
Warunki operacji przedstawiono na rysunku 4. Ze względu na obszar metastabilności tj. obszar zawarty pomiędzy krzywymi dysocjacji i tworzenia (warunki przechowywania są mniej wygórowane niż warunki tworzenia), przewiduje się produkcję hydratu pod wyższym ciśnieniem w temperaturach dodatnich natomiast jego transport pod ciśnieniem atmosferycznym i w obniżonej temperaturze jak na rysunku 4.



Rys. 4. Diagram fazowy z zaznaczonymi obszarami pT dogodnego transportu i produkcji hydratów gazu ziemnego

Można wymienić również wady tej technologii, szczególnie biorąc pod uwagę transport gazu w przeliczeniu na gęstość transportowanej energii (rys. 5) [8]. Nie dyskwalifikuje to jednak tej metody, ponieważ pozostałe czynniki takie jak: tania produkcja i przesył hydratów, niskie wymagania transportowe temperatury i ciśnienia, możliwość łatwej adaptacji istniejących statków do przewozu surowców itd. sprawiają, że rachunek ekonomiczny przemawia za stosowaniem powyższego rozwiązania.

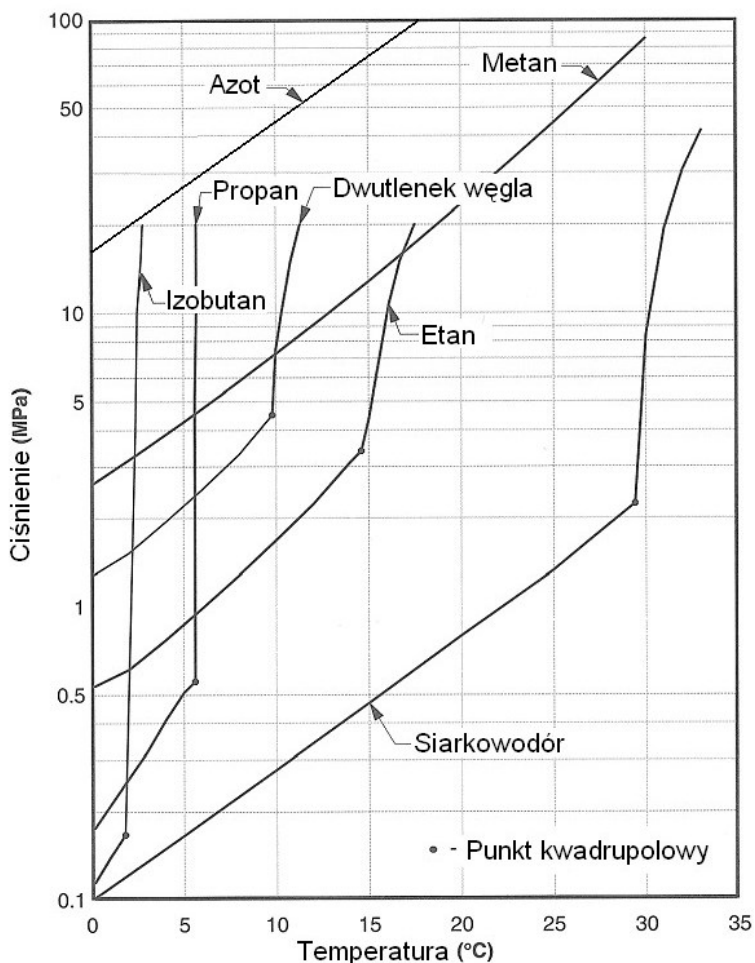
Nie bez znaczenia jest również gaz zrzutowy będący niskociśnieniowym odpadem na platformach wiertniczych pochodzący z odgazowania ropy naftowej lub z innych procesów technologicznych podczas wydobywania i oczyszczania gazu ziemnego. Okazuje się, że wykorzystując technologię hydratową, gaz ten również może zostać ekonomicznie odzyskany i dostarczony na rynek. Transport i magazynowanie gazu ziemnego wykorzystujące zjawisko hydratacji opisano obszernie w pracach [1, 2].



Rys. 5. Gęstość energii w wybranych paliwach

4.3. Separacja składników z mieszaniny gazowej

Porównywalne zaangażowanie badawcze jak w przypadku transportu gazu ziemnego obserwuje się w dziedzinie separacji wybranych składników z mieszaniny gazowej [3]. Różne gazy i ciecze hydratotwórcze tworzą hydraty dla innych wartości parametrów termodynamicznych, co pozwala na separację i wzbogacanie mieszanin. Cechą, która z powodzeniem może być wykorzystana do rozdzielania substancji, jest selektywność powstawania hydratów. Dużą selektywność powstawania hydratów klatkowych można wykorzystać nawet do rozdzielania substancji o podobnych własnościach chemicznych, zazwyczaj substancji bliskowrzących, kiedy standardowy proces oparty o równowagę fazową ciecz-para staje się technologicznie trudny do wykonania. Cięższe izotopy tej samej substancji hydratotwórczej tworzą hydraty łatwiej, np. wzbogacanie wody ciężkim wodorem. Każda substancja ma inne warunki ciśnienia i temperatury tworzenia hydratów wynikające z różnych rozmiarów cząsteczek oraz różnego oddziaływania z cząsteczkami wody. Odpowiednie sterowanie tymi parametrami pozwoli wydzielić jedną lub kilka substancji z mieszaniny. Proces rozdzielania składników mieszaniny polega na wyznaczeniu ich krzywych dysocjacji (i/lub tworzenia hydratów) dla każdego czystego składnika, a następnie wyznaczenie optymalnych parametrów termodynamicznych i kinetycznych. Optymalizacja parametrów termodynamicznych polega na wyznaczeniu ciśnienia i temperatury zawierających się między krzywymi równowagowymi rozdzielanych substancji. Ponadto stosuje się odpowiednie surfaktanty promujące proces hydratacji. Optymalizacja parametrów kinetycznych polega na dostosowaniu odpowiedniej ilości wody w procesie oraz sposobu i szybkości mieszania, a także odpowiedniej konstrukcji reaktora. Na rysunku 6, odmienne przebiegi poszczególnych krzywych równowagowych określają różnice właściwości hydratotwórczych pomiędzy wybranymi substancjami występującymi w gazie ziemnym.



Rys. 6. Krzywe równowagowe hydratacji dla wybranych składników gazu ziemnego [9]

W gazownictwie przewiduje się separację podstawowego składnika gazu ziemnego, jakim jest metan poprzez utworzenie z jego udziałem hydratu, rozdzielenie mechaniczne od pozostałego gazu, a następnie jego dysocjację. Sposób ten zaproponowany został dla gazów zaazotowanych, gdzie istnieje potrzeba rozdzielenia gazu ziemnego od azotu jako składnika obniżającego kaloryczność surowca. Niestety w większości przypadków gaz ziemny zawiera jeszcze inne substancje zanieczyszczające np. dwutlenek węgla czy siarkowodor, o odmiennych właściwościach hydratotwórczych. Szczególnym przypadkiem a zarazem najbardziej obiecującym ze względu na bardzo odmiennie własności hydratotwórcze jest odsiarczanie gazu ziemnego [10]. Obecnie w wielu krajach prowadzone są badania nad zoptymalizowaniem tego procesu pod kątem zastosowania go w przemyśle gazowniczym. Przypuszcza się, iż silna hydratotwórczość siarkowodoru (niskie ciśnienie i temperatura pokojowa) będą miały wyraz w ekonomice procesu, który obecnie realizowany jest na ko-

palniach gazu ziemnego poprzez jedno z najdroższych procesów w przygotowaniu gazu do transportu, tj. odsiarczalnie aminowe i chelatowe. Obecnie usuwanie lub oczyszczanie tych substancji wymaga energochłonnych i dość skomplikowanych technologii.

Nową możliwością daje separacja wodoru od innych substancji gazowych lub wzbogacanie mieszaniny w wodór, szczególnie w przemyśle chemicznym i petrochemicznym. Innym przykładem rozdziału, aczkolwiek nie fazy gazowej, ale ciekłej jest odsalanie wody morskiej oparte o metodę tworzenia się hydratów. Hydraty tworzone w wodzie morskiej wybierają jedynie wodę, pozostawiając sole mineralne w roztworze wodnym. Proces ten pozwala na jednoczesne otrzymanie świeżej wody i stężonego roztworu soli mineralnej czy soli.

4.4. Inne technologie

Unikalne właściwości niestechiometrycznych hydratów wykorzystano w szeregu nowych rozwiązań technologicznych a także, jako surowiec i źródło energii. Poza metodą transportu i magazynowania gazu ziemnego oraz metodami separacji substancji i oczyszczania mieszanin gazowych do bardziej znanych propozycji zastosowań wykorzystujących właściwości hydratów należą: zatłaczanie podmorskie dwutlenku węgla, osuszanie gazu, proszki żywnościowe, magazynowanie wodoru [11] i „zimnej energii”, w technologii papierniczej, wytwarzanie wysokich ciśnień, w zastosowaniach bio-inżynieryjnych i wymianie materii do flory bakteryjnej.

Ekologiczny aspekt badań nad hydratacją dwutlenku węgla realizowany jest poprzez prace nad opracowaniem technologii jego sekwestracji [12] na dnie oceanów, gdzie samistnie pod wpływem obecności wody i otaczających go warunków termodynamicznych będzie tworzył się hydrat. Przeprowadzone eksperymenty wskazują, że już na głębokości 350 m obserwuje się tworzenie hydratów, jednakże dopiero po przekroczeniu głębokości 2750 m ciekły dwutlenek węgla staje się bardziej gęsty niż woda morska i zaczyna tonąć. Warunkami pomyślnej hydratacji CO_2 są oprócz głębokości, stopień zasolenia morza, wielkość bąbelka gazu oraz czas przebywania gazu w odpowiedniej temperaturze i ciśnieniu. Prężność pary wodnej nad hydratami jest niższa niż nad czystą wodą w tej samej temperaturze. Właściwość ta pozwala stworzyć metodę osuszania gazu i metody dyspersji wysoko temperaturowych mgieł. Odsalanie wody było prekursorem produkcji sproszkowanej żywności (rozpuszczalnej lub nierozpuszczalnej). Najczęściej wykorzystuje się technologię hydratową do produkcji proszków żywności z świeżych owoców i warzyw. Opatentowano m.in. proces produkcji żywności z zastosowaniem dwutlenku węgla. Magazynowanie wodoru jest nową technologią istniejącą dopiero od momentu odkrycia hydratu wodoru w 2002 roku. Technologia ta może mieć znaczenie w przyszłości z myślą o magazynowaniu wodoru, jako paliwa, ponieważ może zastąpić dotychczasowe technicznie trudne metody magazynowania (skraplania i sprężania wodoru czy w postaci wodoroków metali). Hydraty gazów poza magazynami masy (gaz ziemny, wodór) mogą być wykorzystane, jako „magazyny zimna” i produkcji energii wykorzystując niższe temperatury. W nocy, kiedy zużycie energii elektrycznej spada do minimum jej nadmiar może być wykorzystany do produkcji hydratów (dostarczanie ciepła), natomiast w dzień zimna energia zostanie odzyskana w endotermicznym procesie topnienia hydratów (pobieranie energii z otoczenia). Wskutek rozkładu hydratów w zamkniętej objętości otrzymuje się ciśnienia rzędu setek a nawet tysięcy

bar. Hydraty propanu i dwutlenku węgla wykorzystuje się do usunięcia wody w technologii wytwarzania papieru. Również wykorzystano hydraty w odwrotnych micelach (woda w emulsjach olejowych) do odwodnienia roztworów protein dla odzyskania i optymalizacji aktywności enzymów. Warto nadmienić także naturalne wykorzystanie hydratu w przyrodzie dotyczące aktywnej wymiany materii w obszarach występowania hydratów, która zapobiega przedostawaniu się metanu do wody i następnie do atmosfery. W warunkach niestabilności hydraty uwalniają słodką wodę, metan, siarkowodór i amoniak, które utleniając się do dwutlenku węgla, siarczanów i azotanów umożliwiają życie bogatej florze bakterii żyjącej w symbiozie z organizmami wyższego rzędu zaopatrując ją w niezbędne substancje odżywcze. Obecne w wodzie jony wapnia tworzą z kwasem węglowym skalę wapienną.

5. PODSUMOWANIE

Wykorzystanie zjawiska hydratacji niestechiometrycznej pozwala na różnorodne zastosowania technologiczne, które wspierane są przez aspekt ekonomiczny. Z drugiej strony ogromne zasoby hydratu metanu w obliczu wyczerpywania się złóż paliw kopalnianych (gazu i ropy naftowej) oznaczają wielką szansę dla ludzkości na zaspokojenie szybko wzrastającego popytu energetycznego. Hydraty mogą być w przyszłości potencjalnym źródłem energii do wykorzystania, ponieważ pozwoli to na utrzymanie dotychczasowych technologii opartych o paliwa węglowodorowe, dlatego trudny technicznie problem eksploatacji złóż hydratów musi być w najbliższym czasie podjęty. Poza tym eksploatacja hydratów na skalę przemysłową zwiększyłaby bezpieczeństwo dostaw gazu i usprawniłaby kierunki dostarczania gazu dla głównych odbiorców, ponieważ lokalizacja hydratów nie pokrywa się z największymi zasobami ropy naftowej i gazu ziemnego. Aktualnie wśród wielu technologii opartych o zjawisko hydratacji obiecująco technicznie i ekonomicznie brzmią technologie transportu i magazynowania gazu ziemnego oraz metody separacyjne. Wraz ze wzrostem konsumpcji energii wzrastać będzie produkcja dwutlenku węgla, a wraz z tym, wzrastać będzie znaczenie technologii sekwestracji tego gazu. Najlepszym rozwiązaniem może okazać się tworzenie jego hydratu na dnie głębokich mórz i oceanów. Wraz z rozwojem technologii wodorowych i ekstremalnych warunków jego magazynowania i transportu koncepcja hydratu wodoru może mieć znaczenie w przyszłości. Zjawisko hydratacji wyznaczyło kolejną drogę w świecie nauki, która prowadzi do lepszego poznania otaczającej nas materii a jednocześnie otworzyło nowe możliwości opracowania bardziej energooszczędnych i tańszych technologii oraz zaspokojenia coraz bardziej energochłonnej ludzkości. Powyższe argumenty owocują coraz większym zainteresowaniem problematyką dotyczącą hydratów klatkowych, a w konsekwencji coraz intensywniejszymi pracami badawczo-rozwojowymi.

LITERATURA

- [1] Warowny W., Lorenc M.: *Hydraty w transporcie i magazynowaniu gazu ziemnego*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, **10**, 24–31, 2006
- [2] Warowny W., Lorenc M.: *Zastosowanie hydratów w transporcie gazu ziemnego*. IX Krajowa Konferencja GAZTERM, Międzyzdroje, maj 2006

- [3] Lorenc M.: *Separacja kwaśnych składników mieszanin gazowych z wykorzystaniem hydratów*. Artykuł wysłany do druku w *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*
- [4] Hefner III R.A.; *The age of energy gases*. International Journal of Hydrogen Energy, **27**, 1–9, 2002
- [5] Sloan Jr, E.D.: *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Marcel Dekker, Inc., 1998
- [6] Lorenc M.: *Hydraty w transporcie gazu*. *Rurociągi*, **1**(47), 3–11, 2007
- [7] Lubaś J.: *Doświadczalno-teoretyczne studium zjawisk powstawania i dysocjacji hydratów gazu ziemnego*. Praca Instytutu Nafty i Gazu, nr 117, Kraków, 2002
- [8] Makogon Y.F., Holditch S.A.: *Gas Hydrates as a Resource and a Mechanism for Transmission*. SPE 77334 2002
- [9] Carroll J.J.: *Natural gas hydrates, a guide for engineers*. Gulf Professional Publishing, 2003
- [10] Lorenc M., Warowny W.: *Odsiarczanie gazu ziemnego metodą hydratacji*. *Nafta Gaz*, **2**, 158–167, 2009
- [11] Robson R.: *New clathrate structure shows promise for H₂ storage*. Fuel Cell Today, (www.fuelcelltoday.com), 2004
- [12] Warzinski R.P., Lynn R.J., Holder G.D.: *The impact of CO₂ clathrate hydrate on deep ocean sequestration of CO₂ – Experimental observations and modeling results*. (warzinsk@net1.doe.gov)