

*ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСВОЕНИЯ
ПРИРОДНЫХ МЕТАНОГИДРАТОВ*

**М.Г. ИВАНОВ, Г.М. ЧУДАКОВ, И.А. ТЕРЕЩЕНКО, А.В. ПОЛЯКОВ,
М.С. СТЕПАНОВ, Н.Д. ХАНИЮЧЕНКО**

*Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2.
электронная почта: geriatr-kgmu@mail.ru*

С ежегодным ростом потребления углеводородного сырья повышаться и интерес к нетрадиционным источникам топлива. Газогидраты морей и океанов - источник углеводородов будущего. Общее количество природного газа в гидратном состоянии превышает 230 залежей, а их мировые запасы составляют по разным источникам от $1,8 \cdot 10^5 \text{ км}^3$ до $7,6 \cdot 10^9 \text{ км}^3$, это на несколько порядков превышает суммарные ресурсы традиционных месторождений природного газа. Для дальнейшей жизнедеятельности человечества актуальными станут проблемы освоения соответствующих технологий добычи, рационального использования и экологии. Над проблемами разведки и освоения газогидратов работают во Франции, Германии, США; но особенно активны Канада и Япония. В ряде стран приняты программы исследования и освоения природных газогидратов. В США на изучение гидратов выделяют 1,2 миллиарда долларов для 15 научных лабораторий. И все же многие вопросы промышленного освоения газогидратов пока остаются не решенными.

Ключевые слова: газогидраты, метаногидраты, залежи газогидратов, промышленное освоение газогидратов.

По мере истощения традиционных природных энергетических ресурсов промышленность стремится освоить другие нетрадиционные источники, например, такие как метаногидратный, шахтный и сланцевый газы. Сравнительно давно исследуются и осваиваются газы угольных месторождений. Добыча нетрадиционного сланцевого газа из низкопроницаемых коллекторов и сланцевых формаций в значимых масштабах осуществляется пока только в США из-за высокой стоимости технологий освоения этих ресурсов и негативных экологических последствий для территорий их освоения.

В связи с чем, работы, связанные с расширением исследований газогидратов, приобретают особую актуальность.

Одновременно расширились исследования газогидратов, которые по сравнению с другими нетрадиционным источникам газа имеют крупные залежи, но пока еще не достаточно изучены (рис. 1).

Впервые газогидрат сернистого газа (SO_2) получен английским исследователем Дж. Пристли в 1777 г. путем барбатирования через воду при атмосферном давлении и температуре близкой к 0°C . Спустя 33 года, английский химик Г. Дэви аналогичным путем для хлора получил желтоватый кристаллический осадок и четко идентифицировал его как гидрат хлора, впервые применив термин - «гидрат». Известно, что изучением свойств гидрата хлора в 1823г. занимался и английский физик М. Фарадей.



Рисунок 1 Изучение метаногидрата

Отдавая приоритет Дж. Пристли, можно отметить, что исследованием газогидратов занимаются 240 лет. К 1888 году П. Виллар в лаборатории получил гидрат метана вместе с гидратами других легких углеводородов (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и N_2O) (Рисунок 1) [5]. В то время изучение газогидратов происходило стихийно, а сами гидраты не находили практического применения. За 129 лет наука, зная удивительно полезных свойствах природных газогидратов, оказалась не в состоянии использовать их для практической деятельности.

Целью данной работы является привлечение внимания молодых исследователей к всестороннему изучению природных газогидратов и ускорения освоения промышленной добычи их залежей. Для этого необходимо решить задачи:

- более полно изучить свойства газогидратов;
- исследовать процессы образования гидратов в газоносном пласте в условиях многолетнемерзлого грунта и Мирового океана;
- исключить возможные природные опасности и стратегические риски;

- научиться решать экологические и климатические проблемы;
- установить принципиальные особенности обнаружения, разведки и разработки месторождений газогидратов;
- изучить экологические и климатические проблемы освоения гидратов на суше и в акватории и др.

В развитии изучения гидратов просматриваются три этапа: с 1777г. по 1934г. (157 лет) - академический, с 1934 г. по 1965 г. (31 год) - индустриальный, начиная с 1965 г. (52 года) - энергоэкологический.

Если до 1900 г. 16 авторов опубликовали 25 работ, то за первый этап изучения гидратов опубликовано 55 работ, за второй – 151, а с 1965 г. по 2009 г. после того, как были открыты многие природные газогидраты, интерес к ним резко возрос, количество опубликованных работ насчитывает более 9 тысяч.

На первом этапе исследования газогидраты ещё не использовались в промышленности, но и не осложняли технологические процессы того времени (Рис. 2). Этот этап отмечен чисто академическими работами по изучению свойств газогидратов [5]:

- в 1884 г. Розебум предложил формулу состава гидрата хлора $8\text{H}_2\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$;
- установлено, что гидраты образуются при определенных давлениях и температурах, исследована зависимость образования газогидратов от давления и температуры и получены фазовые диаграммы;
- исследованы гидраты большинства газов и газовых смесей, определен состав гидратов.



Рисунок 2 Осложнение в газопроводах

Второй этап имел ярко выраженное прикладное направление и в течение тридцать лет сопровождался стремительным развитием газодобывающей промышленности.

В 1934 г. американский специалист Е.Г. Хаммершмидт [7] опубликовал результаты обследования газопроводов США, работа которых осложнялась формированием пробок в зимнее время. Предполагалось, что ледяные пробки образуются из конденсатной воды. Опираясь на лабораторные исследования, Гаммершмидт показал, что твердые пробки состоят из гидрата транспортируемого газа (Рис. 2) и предложил использовать ингибиторные добавки для предупреждения гидратообразования в промысловых газопроводах.

Для борьбы с техногенными гидратами в технологических процессах пересмотрели условия обращения с газами при их добыче, транспортировке, хранении и промышленной переработке. В результате были разработаны методы предупреждения гидратообразования. Например, стали применять ингибиторы, гликоли, спирты и поверхностно активные вещества. Изучение этих вопросов продолжают до настоящего времени.

Важным этапом в развитии исследований стала работа академика Никитина, где он в 1936 г. представил газогидраты как структурные соединениями молекул газа встроенных в отдельные полости, образованные молекулами воды за счет водородных связей (Рис. 3). Так, при переходе в метаногидратное состояние удельный объем воды увеличивается до 1,26, превышая ее значение 1,09 при замерзании, и связывает 182 объема метана.

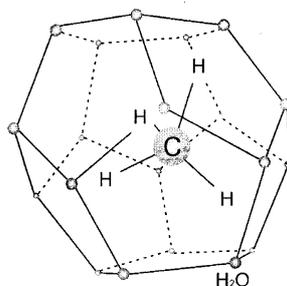


Рисунок 3 Структура газового гидрата метана

Пауэлл в своих работах в 1948 году уточняя специфические свойства газогидратов [6] использовал термин «клатраты» (от латинского слова *clat(h)ratus* - «закрытый решёткой»). Химическая (клатратная) природа газогидрата была раскрыта в процессе рентгеноструктурных и нейтронографических исследований в 1950-1960 гг. Первые термодинамические модели газогидратов разработали в 1956-1962 гг. нидерландский физик Я. Ван дер Ваальс и английский физик Р. Баррер с сотрудниками [5] по аналогии с теориями мономолекулярной адсорбции с использованием статистической термодинамики.

В 1949-54 гг. на основе рентгеноструктурного анализа были выявлены две клатратные структуры кристаллов: I и II типов, а спустя 45 лет – в 1994 г., была выявлена и структура «Н» [5]. К настоящему времени выявлено более десяти структур газогидратов, существующих при различных давлениях и температурах. Молекулы метана формируются водными каркасами кубической структуры I или II типов. Большая часть новых структур выявлена группой ученых института неорганической химии Сибирского отделения РАН. Присутствие газогидратов в природных условиях, закономерности их образования и разложения в земной коре имеют фундаментальное значение для изучения геологических явлений в целом.

Первое предположение о существовании газогидратных залежей в районах вечной мерзлоты сделано в Канаде в 1943 г. Д. Катцем, профессор Мичиганского университета. Однако реальность такой идеи у многих вызывала сомнения, так как эта идея не подтверждалась доказательствами формирования газогидратных залежей в пористых средах и бурением скважин в охлажденных пластах.

В 1946 г. [5] профессором МИНХиГП им. И.М. Губкина И. Н. Стрижовым было сделано аналогичное заявление о распространении залежей газогидратов на суше и в акваториях. Для доказательства он приводит результаты экспериментальных исследований условий образования гидратов природного газа в пористой среде, выполненные им на кафедре «Разработки газовых

месторождений» и опубликованных в журнале «Газовая Промышленность» [5]. Спустя 17 лет И.Н. Стрижов представил в качестве доказательства существования газогидратных скоплений в охлажденных пластах Мархинскую скважину глубиной 1850 м, пробуренную в Якутии в 1963 г., вскрывшую разрез пород с температурой 0 °С на глубине 1450 м.

Полученные результаты убедительно показали возможность образования гидратов в пористых средах, в фактических кернах и явились обоснованием существования газогидратных залежей в недрах земли. Результаты экспериментальных исследований образования и разложения гидратов в фактических кернах были доложены на научной конференции молодых нефтяников в Москве в апреле 1965 г. и отмечены первой премией.

В начале 1960-х гг. советские академики А.А. Трофимук и И.В. Черский представили геологические аспекты газогидратов на суше и в акваториях. Природные скопления газогидратов было обнаружено экспедицией ВНИИгаза (А.Г. Ефремова, 1972 г.). Исследования, связанные с открытием газогидратных залежей в осадочном чехле земной коры, были выполнены В. Г. Васильевым, Ю. Ф. Макогоном, Ф. А. Требиным, А. А. Трофимуком и Н. В. Черским [6]. К середине 80-х годов в Западно-Сибирском бассейне было открыто более 60 других месторождений газогидратов. Суммарные запасы этих месторождений составляли 22 трлн. м³ (22 тыс. км³) или одну треть мировых запасов газа.

Благоприятные термобарические [1] условия для образования газогидратов существуют на суше в области распространения многолетнемерзлых пород и на площади Мирового океана. Скопления природных газогидратов образуются в толще пород области многолетней мерзлоты. Глубина пород составляет 400 - 800 м, а в некоторых случаях превышают 1000 м. В морской среде обитания гидраты начинают образовываться на глубине примерно в 1200 м при температуре +2 °С. Глубже 1500 м образования гидратов не происходит, так как температура осадка слишком высокая, около - +16 °С. Ниже указанной границы существует свободный газ и вода. В Черном море залежи газовых гидратов были найдены и глубже 1500 м, что говорит об уникальности этого водоема.

Природные кристаллогидратные залежи метана CH_4 сосредоточены как на материках (3%), так и на площадях Мирового океана (97%). Пока нет конкретных представлений о состоянии скоплений газогидратов в залежах, которые по масштабам запасов и условиям залегания можно было бы рассматривать как промышленные месторождения. Для разведки и обнаружения залежей газовых гидратов применяют косвенные и прямые методы поисков. Достоверную информацию о наличии газогидратов в недрах обеспечивают только прямые методы, то есть визуальное наблюдение донных пробоотборников поднятых из зон возможного газогидратообразования или в фактических кернах из скважин [1]. Большинство проявлений при поиске газогидратов в условиях Мирового океана зафиксированных геофизическими и геохимическими методами носят косвенный характер. Скопления газогидратов, обнаруженные косвенными методами, считаются перспективными, если их отложения имеют гидратонасыщенность выше 20-30% (Рисунок 4).



Рисунок 4 - Керны с видами образования природных газовых гидратов:

- а - массивный слой гидрата;
- б - заполнение больших и маленьких трещин;
- в - заполнение пористого пространства проницаемой породы

Газовые гидраты начинают рассматриваться как потенциальный источник топлива. Общее количество природного газа в гидратном состоянии превышает 230 залежей, а их мировые запасы по различным оценкам составляют по разным источникам от $1,8 \cdot 10^5 \text{ км}^3$ до $7,6 \cdot 10^9 \text{ км}^3$, это на несколько порядков превышает суммарные ресурсы традиционных месторождений природного газа (Рисунок 5) [1].



Рисунок 5 Горение метаногидрата

Над разведкой и освоением газогидратов работают во Франции, Германии, США; но особенно активны Канада и Япония. В ряде стран приняты программы исследования и освоения природных газогидратов.

В США на изучение гидратов выделяют 1,2 миллиарда долларов для 15 научных лабораторий [1, 2]. И все же многие вопросы промышленного освоения газогидратов пока остаются не решенными.

В Японии планировали начать экспериментальную добычу метана возле своих островов, во впадине Нянхай, начиная с 2007 года. Вопросы промышленного освоения месторождений газогидратов обсуждаются уже многие годы и предлагаются разные способы освоения. Однако существующие технологии позволяют добывать газ из газогидратов только на суше.

В июле 2009 года на озере Байкал была развернута широкомасштабная научно-исследовательская экспедиция. 16 июля в ходе погружения глубоководного аппарата «Мир-2» в районе подводного вулкана «Санкт-Петербург» на глубине 1400 метров были обнаружены массивные холмы, сложенные из газогидратов, поднимающиеся над поверхностью дна и уходящие в толщу донных отложений, слегка присыпанные рыхлыми осадками

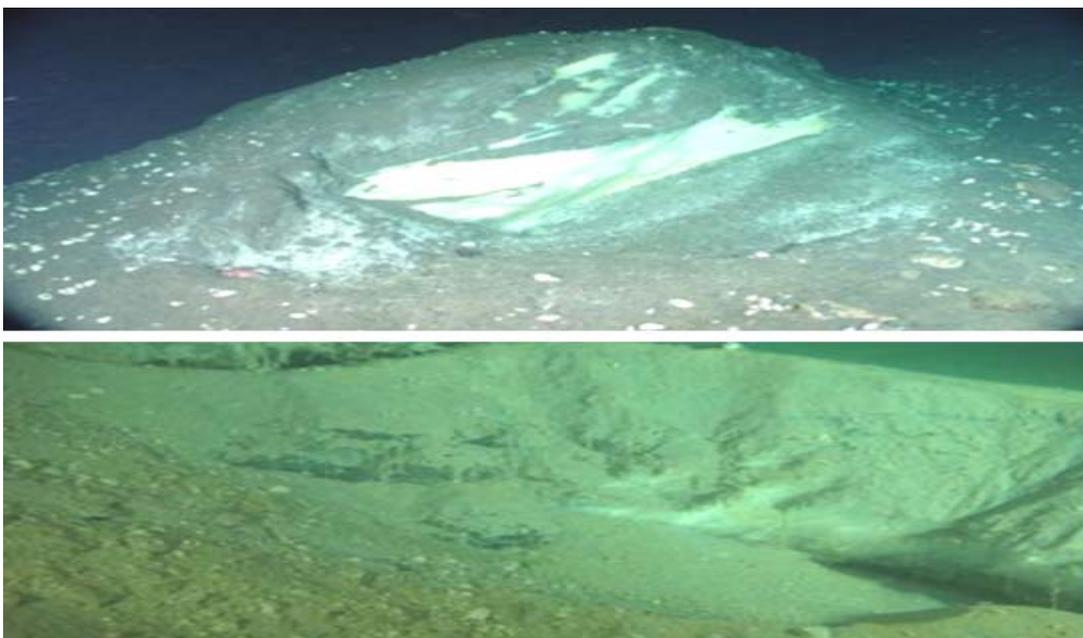


Рисунок 6 - Газогидратные залежи,
обнаруженные 16.07.2009г. на дне озера Байкал

Условия образования газогидратов на озере Байкал идеальны - непрерывно поставляемый грязевым вулканом метан, пресная вода, низкие температуры (3-4 °С) и высокое давление (~ 10 МПа). Общая толща газогидратов на Байкале составляет 200 – 220 м. По предварительным оценкам запасы газогидратов на дне Байкала близки к 1,4 трлн. м³ в эквиваленте природного газа. По экологическим причинам Байкальские газогидраты могут использоваться только для исследования, а не промышленной разработки.

Аквальные газогидратные залежи стабильны только при строго определенных условиях: глубине залегания под дном воды; низких пластовых температурах воды; плотности и составе природного газа; различных гидратообразующих компонентах; пористости отложений или коэффициенте гидратонасыщения; коэффициенте расширения при разложении гидратов метана и площади залежей.

Важным свойством является эффект самоконсервации газовых гидратов - покрытие поверхности гидрата защитной пленкой при атмосферном давлении и отрицательной температуре 268 К или ниже. Эта особенность гидратов позволяет хранить их долгое время в лабораториях с целью изучения свойств.



Рисунок 7 - При изучении газогидратов применяли аппарат «Мир-2»

Методически, большая часть приведенных выше и других оценок геологических ресурсов газогидратов выполнена на тех же теоретических основах, что и для природного газа. Если ориентироваться только на площади с высокой гидратонасыщенностью газогидратов, подтвержденными прямыми методами поиска, то их ресурсы тоже будут завышены ($10^{14} - 10^{15} \text{ м}^3$), так как они основаны на многих допущениях.

Расчеты геологических ресурсов газогидратов определяют произведением площади гидратосодержащих отложений (S), их мощности (h), пористости (n), степени емкостного заполнения пористости газогидратов (p) и коэффициента расширения метана при разложении газогидрата (E)

$$Q = S h n p E, \text{ м}^3 \quad (1)$$

В 1995 г. Г. Д. Гинзбург, В. А. Соловьев [4] определили глобальные геологические ресурсы метана в газогидратах в интервале $2,5 \cdot 10^{16} - 7,6 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$ [4]. Для сравнения - начальные ресурсы природного газа в мире $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$, текущие $\sim 2,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$.

Если применить заниженные значения входящих в формулу (1) величин, то, получив огромные ресурсы газогидратов, можно прийти к пониманию как экономические показатели добычи и риски будут влиять на экологические последствия освоения. Для этого необходимо продолжить изучение свойств газогидратов и технологию их добычи.

Рассматриваются три базовых способа добычи природного газа путем разложения метаногидратов за счет [1]: снижения давления, нагревания и подачи ингибиторов гидратообразования:

1 способ предусматривает снижение давления в скважине до уровня, достаточного для разложения гидратов;

2 способ предусматривает нагрев до температуры, при которой происходит разложение гидратов;

3 способ предусматривает подачу ингибиторов, таких как метанол, что приводит к изменению значения равновесных параметров. В результате гидраты разлагаются и выделяется метан.

Впервые технология получения природного газа из метаногидратов опробована на Мессояхском месторождении (на полуострове Таймыр). Это месторождение было обнаружено в 1968 г. и в январе 1970 г. введено в промышленную разработку. Для "расплавления" газогидратов применили депрессионный способ добычи, заключающийся в искусственном снижении пластового давления посредством откачки воды из скважины. На это приходится тратить много энергии, из-за чего значительная часть добываемого газа используется на месте, а сам газ получается весьма дорогим. За сорок лет эксплуатации на Мессояхском месторождении добыто 12,5 млн. м³ газа [4]. Объем добычи за 2009 г. составили 213 тыс. м³. Согласно оценки, сделанной до начала добычи, запасы Мессояхского месторождения были равны 79 млн. м³ газа, из которых одна треть содержалась в гидратах, перекрывающих зону свободного газа.

Этот же способ применяли на северо-западе Канады [2] в 1998-2008 гг. японско-канадская группа ученых при участии специалистов из США, Германии и Индии. На экспериментальной буровой станция Mallik из глубины около 1000-1200 м за 6 дней зимой 2008 г добыли 13 тыс. м³ природного газа.

В Японии сумели получить природный газ из метаногидрата на дне Тихого океана с глубины 1,3 километра. Газогидраты залегают под морским дном в Японском море на расстоянии около 135 км от побережья страны. Залежи

оцениваются в 600 млн. т (более 1 трлн. м³) природного газа. Пробная добыча длилась 6 недель. Всего было добыто 120 тыс. м³ природного газа.

Если не считать Мессояхского месторождения, наиболее изученными является научно-исследовательская станция на Аляске [5]. В 1972 г. на разведочной скважине были подняты гидратосодержащие образцы в герметизированных керноотборниках. По градиентам давления и температуры рассчитывали толщину зоны стабильности гидратов в районе Прудо Бей - Кипарук Ривер.



Рисунок 8 Опытная установка по добыче гидрата метана на Аляске

В Черном море газогидраты были обнаружены экспедициями Министерства геологии и Академии наук СССР в конце 80-х годов [1, 2]. В 90-е годы и начале текущего десятилетия исследования в этой области также проводились украинскими и болгарскими учеными. Полученные в итоге данные имеют приблизительный характер: по различным оценкам, запасы черноморских газогидратов, сосредоточенных, как правило, в нескольких десятках или первых сотнях метров под морским дном, могут составлять от 25 трлн. м³ до 100 трлн м³.

С этого момента выясняется широкое распространение газогидратов в океанах и криолитозоне материков, а также их нестабильность при повышении температуры и понижении давления и ударов. Газовые гидраты начинают рассматриваться как потенциальный источник топлива. По различным оценкам, запасы земных углеводородов в гидратах составляют от $1,8 \cdot 10^5$ км³ до $7,6 \cdot 10^9$ км³ [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксельрод Разведка и опытная эксплуатация месторождений газогидратов - 2009. - С. 98.

2. И.Е. Баланюк, А.Н. Дмитриевский. Газогидраты морей и океанов - источник углеводородов будущего. Издание: ООО ИРЦ Газпром, М., 2009 г., 416 с.

3. К. Бородин. В Японии начат 1-й в мире эксперимент по добыче метаногидратов. // energo-news.ru 2012.

4. Г.Д. Гинзбург, В.А. Соловьев О количественной оценке субмаринных газовых гидратов // Геология и минеральные ресурсы Мирового океана. - СПб: ВНИИОкеангеология, 1995. - С. 190-198.

5. Ф. А. Кузнецов, В. А., Истомина, Т. В. Родионова. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований. // Российский химический журнал, т. 48, № 3, 2003, С. 5-18.

6. Ю. Ф. Макогон. Природные газовые гидраты: распространение, модели образования, ресурсы. // Российский химический журнал, т. 48, № 3, 2003, С.70 - 79.

7. E.G. Hammerschmidt, 1934. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. Ind. Eng. Chem. 26:851-855.

REFERENCES

1. Akselrod Razvedka i opytная ekspluatatsiya mestorozhdeniy gazogidratov - 2009. - S. 98.

2. I.E. Balanyuk, A.N. Dmitrievskiy. Gazogidraty morey i okeanov - istochnik uglevodorodov budushchego. Izdanie: ООО IRTs Gazprom, M., 2009 g., 416 s.

3. K. Borodin. V Yaponii nachat 1-y v mire eksperiment po dobyche metanogidratov. // energo-news.ru 2012.

4. G.D. Ginzburg, V.A. Solovev O kolichestvennoy otsenke submarinnykh gazovykh gidratov // Geologiya i mineralnye resursy Mirovogo okeana. - SPb: VNIIOkeangeologiya, 1995. - S. 190-198.

5. F. A. Kuznetsov, V. A., Istomin, T. V. Rodionova. Gazovye gidraty: istoricheskiy ekskurs, sovremennoe sostoyanie, perspektivy issledovaniy. // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal, t. 48, № 3, 2003, S. 5-18.

6. Yu. F. Makogon. Prirodnye gazovye gidraty: rasprostranenie, modeli obrazovaniya, resursy. // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal, t. 48, № 3, 2003, S.70 - 79.

7. E.G. Hammerschmidt, 1934. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. Ind. Eng. Chem. 26:851-855.

PROBLEMS OF INDUSTRIAL DEVELOPMENT OF NATURAL METANOGIDRAT

**M.G. IVANOV, G.M. CHUDAKOV, I.A. TERESHCHENKO, A.V. POLYAKOV,
M.S. STEPANOV, N.D. KHANYUCHENKO**

*Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya st., Krasnodar, Russian Federation, 350072;
e-mail: geriatr-kgmu@mail.ru*

With an annual expansion in consumption of hydrocarbonic raw materials to increase also interest in unconventional sources of fuel Gas hydrates of the seas and oceans - a source of hydrocarbons of the future. The total quantity of natural gas in a hydrate condition exceeds 230 deposits, and their world reserves constitute on different sources from 1,8 105 km³ to 7,6 109 km³, it on several orders exceeds total resources of traditional natural gas fields. For further activity of mankind problems of development of appropriate technologies of production, rational use and ecology will become urgent. Work on problems of investigation and development of gas hydrates in France, Germany, the USA; but Canada and Japan are especially active. In a number of the countries programs of a research and development of natural gas hydrates are adopted. The USA allocates 1,2 billion dollars for 15 scientific laboratories for studying of hydrates. And still many questions of industrial development of gas hydrates remain not solved so far.

Key words: gas hydrates, metanogidrat, deposits of gas hydrates, industrial development of gas hydrates