

## ГИДРАТЫ МЕТАНА – НОВЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ РЕСУРС И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

*Беляев А.М. (СПбГУ, Санкт-Петербург)*

С каждым годом в мире все острее стоит вопрос с топливно-энергетическими ресурсами. К ним относятся полезные ископаемые, используемые для производства энергии: нефть, конденсат, горючий газ, каменные и бурые угли, уран, битуминозные сланцы, торф и др.

Анализ оценки обеспеченности топливно-энергетическими ресурсами показывает, что наиболее дефицитным видом топлива является нефть, ее хватит по разным источникам, на 25—48 лет. Затем через 35—64 года истощатся запасы горючего газа и урана. Лучшее дело с углем, его запасы в мире велики и обеспеченность составляет 218—330 лет. При этом следует учитывать, что в мировой обеспеченности жидкими энергоносителями есть существенные резервы, связанные с продуктивными залежами нефти и газа на шельфе Мирового океана. Достоверные запасы нефти на шельфе оценивались в 45 млрд т, из которых 3/4 приходится на донные отложения Персидского залива. Перспективы России связаны с освоением шельфа арктических морей, где, по оценкам специалистов, содержится свыше 100 млрд т углеводородов в нефтяном эквиваленте [1].

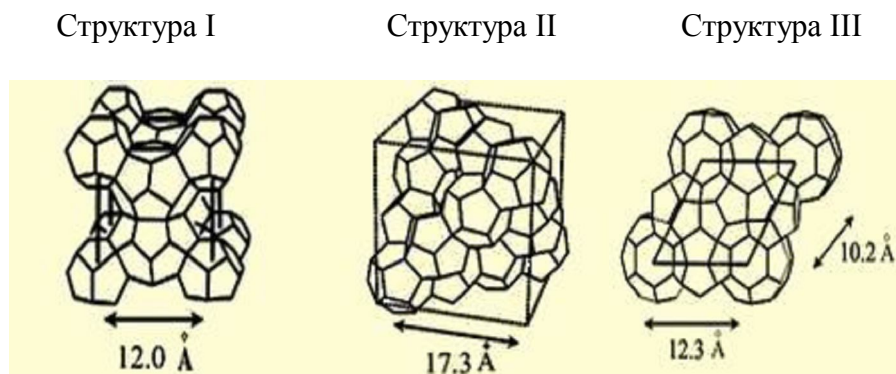
Мировые цены на нефть постоянно растут, а значит, дорожают и бензин, и топливный мазут, и электричество, а следом за ними – и всё остальное без исключения. Эксперты утверждают, что это лишь начало, и предлагают переход на альтернативные энергоносители. В массовом сознании таковыми являются исключительно возобновляемые источники энергии – солнце, ветер, биомасса, морской прибой и т.д. Есть, однако, и ещё один весьма перспективный, хоть и не возобновляемый энергоноситель: метан с морского дна. О его существовании узнали совсем недавно. На морском дне хранятся огромные запасы метана - он находится там в связанном виде – в форме твёрдых гидратов. Ученые утверждают, что нехватка традиционных энергоносителей начнет сказываться уже к концу первой четверти грядущего века и грядет мировой энергетический кризис. Так как, по мнению экспертов наиболее экологичным топливом XXI века будет – газ метан, то, естественно, возрастает интерес к залежам гидратов метана [1].

Большинство природных газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , изобутан и т.п.) образуют гидраты или клатраты - кристаллические структуры, в которых газ находится в окружении молекул воды, удерживаемых вместе низкой температурой и высоким давлением. Имя клатраты было дано Пауэллом в 1948 и происходит от латинского «clathratus», что значит «сажать в клетку». Гидраты газа относятся к нестехиометрическим, т.е. к соединениям переменного состава.

В структуре газогидратов молекулы воды образуют ажурный каркас (так называемую “решетку хозяина”), в котором имеются полости (рис.1). Эти полости могут занимать молекулы газа (молекулы-"гости"). Молекулы газа связаны с каркасом воды ван-дер-ваальсовскими связями. В общем виде состав газовых гидратов описывается формулой  $M \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $M$  – молекула газогидратообразователя,  $n$  – число, показывающее количество молекул

воды, приходящихся на одну молекулу газа ( $n$  может изменяться от 5.75 до 17)[1 - 3]. При этом  $1 \text{ м}^3$  воды может связать до  $220 \text{ м}^3$  метана.

Рис.1.



Гидрат метана напоминает лед, или спрессованный снег, который способен гореть, словно газовая горелка, если его поджечь. Он был известен достаточно давно. Его находили как новообразование в стволах скважин, промысловых коммуникациях и магистральных газопроводах. Отлагаясь на стенках труб, гидраты резко уменьшают их пропускную способность. Для борьбы с образованием гидратов на газовых промыслах вводят в скважины и трубопроводы различные ингибиторы (метилловый спирт, гликоли, 30%-ный раствор  $\text{CaCl}_2$ ), а также поддерживают температуру потока газа выше температуры гидратообразования с помощью подогревателей, теплоизоляции трубопроводов и газоосушкой - очисткой газа от паров воды.

Природные газогидраты, содержащие метан, впервые обнаружили в СССР. В 1965 г. молодой доцент губкинского института Юрий Макагон заявил о возможности существования газогидратных залежей в природе. Полтора года спустя в Заполярье нашли Мессояхское месторождение, где свободный газ находился под пластом газогидратов. Это достижение было зарегистрировано как научное открытие.

Сегодня выявлено более 220 газогидратных залежей. Распространены они так широко, что их освоение могло бы быть доступно большинству стран. Многие страны приняли национальные программы по изучению и освоению этих месторождений.

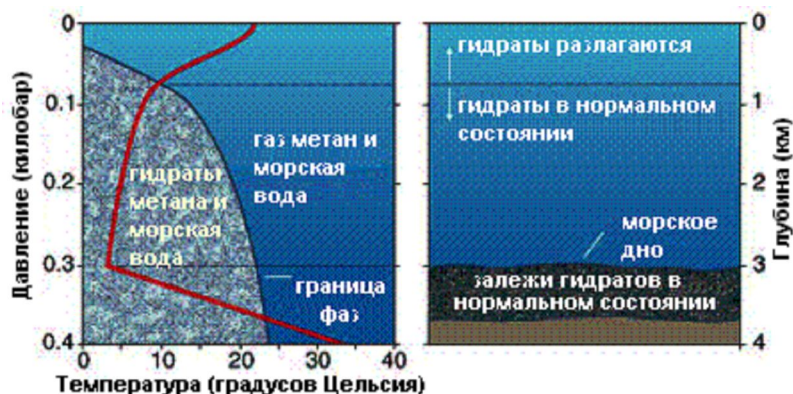
Образование гидратов метана, то есть его соединений с водой, происходит под воздействием высокого давления и низкой температуры – при условиях, характерных для океанских глубин. Физические свойства океанических гидратов метана изучены недостаточно в основном, из-за отсутствия технологий, позволяющих сохранить их для исследования в первоначальном виде после извлечения из гидратной зоны. Они быстро разлагаются на метан и воду.

Месторождения гидратов метана встречаются в виде рассеянных крупинок или тонких пластов. Постоянным спутником и источником образования гидратов метана является так называемый «свободный газ» (Free Gas), который находится под их залежами.

Залежи гидратов метана и сопутствующего им «свободного газа» образуются в пределах верхних 1,5 км отложений морского дна, при этом эшелон глубины 200—800 метров ниже уровня морского дна рассматривается перспективным для их промышленной разработки.

Устойчивость состояния океанических гидратов метана зависит не только от величины давления (глубины залегания) и окружающей температуры, но также от уровня концентрации или растворимости метана в морских отложениях.

Рис. 2.



Давление и температура, необходимые для устойчивого существования в природе гидрата метана (рисунок слева), встречаются в районах вечной мерзлоты и на дне океана. Например, условия континентального шельфа у восточного побережья США обеспечивают возможность для существования в природе гидратов метана в верхних слоях морских отложений (на глубине нескольких сотен метров) и практически на всех глубинах, за исключением прибрежных (рисунок 2, справа). Однако твердый гидрат не образуется до тех пор, пока концентрация метана не превысит концентрацию насыщения. Только в определенных участках донных отложений концентрация метана настолько высока, что он начинает проникать в пустоты между частицами породы [1 - 3].

На континентах также существуют условия для образования газогидратов. Однако в континентальных породах меньше воды и меньше порового пространства, в котором формируются газогидраты. Кроме того, температура пород при тех же давлениях намного выше, чем в осадках океанов и морей, в связи с наличием геотермического градиента – роста температуры на 2-3° С с каждой сотней метров глубины. Достоверно известно о наличии газогидратов в Якутии, в зоне вечной мерзлоты, где присутствуют минусовые температуры на глубинах 100 и более метров. Газогидраты образуются на границе мерзлых и талых пород, где достаточно воды и метана, а давление и температура соответствуют необходимому уровню [4]. Залежи гидратов метана в районах вечной мерзлоты были обнаружены в Западной Сибири и на Аляске.

Метангидраты могут довольно долго существовать в условиях низких давлений и при более высокой температуре, но обязательно отрицательной — в этом случае они находятся в метастабильном состоянии, их существование обеспечивает эффект самоконсервации — при разложении метангидраты покрываются ледяной коркой, что мешает дальнейшему разложению.

При увеличении мощности осадков в море и погружении или уменьшении мощности мерзлоты, гидрат метана распадётся и на небольшой глубине образуется газовый резервуар, из которого газ может прорваться на поверхность. Такие взрывы наблюдаются в тундре и иногда в морях.

Экспериментально установлено, что внутригрунтовые гидратные накопления образуют характерные криогидратные текстуры: массивные (преимущественно в песчаных грунтах), порфировидные (в супесчано-суглинистых грунтах) и линзовидно-шлировые (в глинистых грунтах) [2].

Одним из основных и наиболее эффективных методов обнаружения залежей гидратов метана сегодня является акустическое зондирование отложений морского. Порождаемая взрывом звуковая волна проходит через толщу воды или части земной коры, отражается от различных геологических структур и возвращается с информацией об их свойствах и особенностях. Если, например, скорость волны, проходящей через породу, резко возрастает, значит, в этом месте мягкая структура превратилась в твердую, и произошло это под воздействием гидрата метана.

С конца 70-х годов в рамках международных океанологических программ начались целенаправленные исследования океанического дна на поиски газогидратов. Для того чтобы рентабельно осваивать месторождения природных газогидратов, необходимо разработать принципиально новые технологии в области разведки и добычи. Осуществить подобные прорывы могут лишь индустриально развитые страны, ориентированные на долгосрочное увеличение потребления природного газа. В этой связи в 1995-1999 гг. в рамках программы обеспечения энергетической безопасности в ряде зарубежных стран (США, Япония, Германия, Великобритания, Южная Корея, Индия) открыли финансирование национальных научно-технических программ по разведке и освоению прибрежных ресурсов природного газа в гидратосодержащих отложениях. В итоге были обнаружены многочисленные свидетельства наличия газогидратов в придонной части осадочной толщи океанов, преимущественно вдоль восточной и западной окраин Тихого океана, а также восточных окраин Атлантического океана.

Основные направления поиска газовых гидратов в России сейчас сосредоточены в Охотском море и на озере Байкал [5]. Однако наибольшие перспективы обнаружения залежей гидратов с промышленными запасами связаны с Восточно-Мессояхским месторождением в Западной Сибири. На основе анализа геолого-геофизической информации сделано предположение о том, что газалинская пачка находится в благоприятных для гидратообразования условиях с запасами ~500 млрд м<sup>3</sup>.

В марте 2000 г. российско-бельгийская экспедиция обнаружила уникальное месторождение газовых гидратов в пресноводных придонных отложениях оз. Байкал, на глубине нескольких сотен метров от поверхности воды [5].

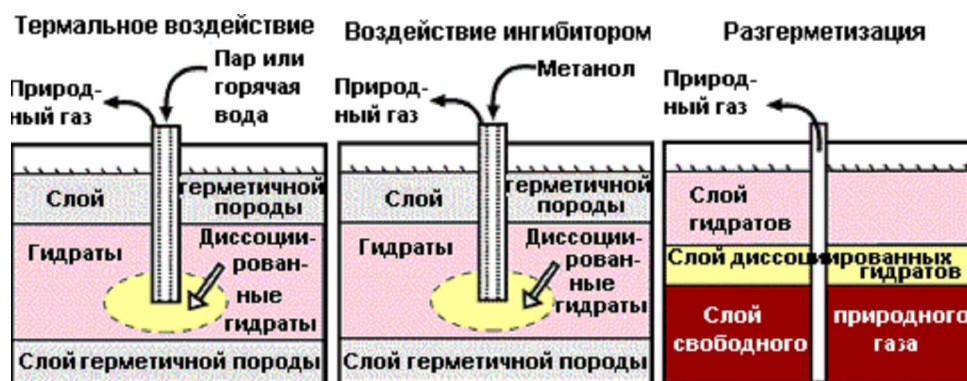
Благодаря исследованиям, проведенным в 60-90-е годы, на суше России выявлены такие гидратопроявления, как Ямбургское газоконденсатное месторождение (ГКМ) (реликтовые гидраты), Бованенковское ГКМ (реликтовые гидраты), Улан-Юряхская антиклиналь (стабильные гидраты), район алмазоносной трубки Удачная (стабильные гидраты), а также золотоносные россыпи Колымского района (реликтовые гидраты), Чукотки (реликтовые гидраты), Буреинского прогиба (реликтовые гидраты). По последней оценке ВНИИгаза в России для гидратонакопления благоприятно около 30% территории. Ресурсы природного газа в гидратах

континентальной и шельфовой части России оцениваются 100-1000 трлн куб.м. [1].

Трудности извлечения метана из газогидратов связаны с тем, что месторождения залегают на больших глубинах. Чтобы получить метан надо превратить газогидрат в газ, то есть разрушить его, и отобрать пузыри газа в емкости

Сейчас рассматриваются только три основных метода вызова притока газа из гидратного пласта: понижение давления ниже равновесного давления; нагрев гидратосодержащих пород выше равновесной температуры; а также их комбинация (рис. 3).

Рис. 3



Все они основаны на применении диссоциации - процесса, в ходе которого вещество распадается на более простые составляющие. В случае с гидратами природного газа диссоциация проходит при увеличении температуры и снижении давления, когда кристаллы льда тают, тем самым, высвобождая молекулы природного газа, заключенные внутри кристалла (2).

Метод понижения давления является пригодным для гидратных пластов, где насыщенность гидратами невелика, а газ или вода не потеряли свою подвижность. Естественно, что при увеличении гидратонасыщенности эффективность этого метода резко падает. Так, при насыщенности пор гидратами более 80% получить приток из гидратов за счет снижения забойного давления практически невозможно.

Другой недостаток метода снижения давления связан с техногенным образованием гидратов в призабойной зоне вследствие эффекта Джоуля-Томсона. Таким образом, разработка гидратных залежей за счет понижения давления возможна только при закачке ингибиторов в призабойную зону, что значительно увеличит себестоимость добываемого газа.

Тепловой метод разработки газогидратных месторождений пригоден для пластов, имеющих высокое содержание гидратов в порых. Однако, как показывают результаты расчетов, тепловое воздействие через забой скважины малоэффективно. Это связано с тем, что процесс разложения гидратов сопровождается поглощением тепла с высокой удельной энтальпией 0,5 МДж/кг (для примера: теплота плавления льда составляет 0,34 МДж/кг). По мере удаления фронта разложения от забоя скважины все больше энергии тратится на прогрев вмещающих пород и кровли пласта, поэтому зона теплового воздействия на гидраты через забой скважины исчисляется первыми метрами.

Наибольшие перспективы имеет комбинированный метод, состоящий в одновременном снижении давления и подводе тепла к скважине. Причем основное разложение гидрата происходит за счет снижения давления, а подводимая к забою теплота позволяет сократить зону вторичного гидратообразования, что положительно сказывается на дебите. Недостатком комбинированного метода (как и теплового) является большое количество попутно добываемой воды.

Кроме вышеперечисленных существует еще один способ - воздействие ингибитором (веществом, замедляющим химические процессы, реакции). Некоторые виды спиртов, например этиленгликоль, действуют как ингибиторы при подаче внутрь слоя залегающих гидратов газа, и вызывают изменение состава гидрата. Ингибиторы изменяют условия температуры и давления, способствуя диссоциации гидратов и высвобождению содержащегося в них метана. Однако этот метод вряд ли окажется рентабельным вследствие высокой стоимости ингибиторов. Другие предлагаемые методы воздействия, в частности электромагнитное, акустическое и закачка углекислого газа в пласт, пока еще мало изучены экспериментально.

Недостатки добычи природного газа из слоя гидратов с использованием любого из вышеуказанных методов заключаются в том, что они будут иметь отрицательные последствия для самого слоя гидратов и для окружающей среды. В слое гидратов под морским дном уже могут иметься неоднородности жесткости осадочных пород, которые могут быть вызваны влиянием гидратов на нормальное образование осадочных пород и уплотнение местных пород. К тому же газ, скопившийся под слоем гидратов, может находиться под высоким давлением, что может привести к резкому выбросу газа на границе слоя. Такие неоднородности представляют большую опасность для стабильности местного морского дна в случае начала добычи газа из слоя гидратов. Неуправляемое растопление гидрата, возникшее от какого-нибудь сотрясения, может привести к образованию газового пузыря, объем которого более чем в 160 раз превысит первоначальный объем гидрата. Именно высвобождение большого количества газа вызвало в свое время разрушение добывающих платформ в Каспийском море.

Примеры нарушения стабильности уже наблюдались в районах залегающих гидратов природного газа у побережья Южной Каролины, США. При проведении сейсмического анализа были выявлены неоднородности в зоне основания слоя гидратов природного газа. В этом регионе плоскость морского дна, наклоненная под углом не более 5 градусов, считается стабильной. Однако здесь имеется множество овражных оползней породы как раз на глубинах под дном, граничащих со слоем залегающих гидратов газа. При исследовании одного из наиболее крупных таких оползней длиной 66 км данные сейсмической разведки не подтвердили факт наличия неоднородностей в структуре породы. Это может говорить о том, что именно в этой области гидратов нет. Некоторые исследователи предполагают, что исчезновение гидратов в этой конкретной области связано с диссоциацией, произошедшей в ледниковый период по причине изменения давления из-за снижения уровня моря. Произошедший вследствие этого выброс мог вызвать этот оползень. Этот пример говорит о том, что диссоциация и добыча природного газа из слоя гидратов в будущем может привести к подобным катаклизмам на морском дне [1].

Н сегодняшний день добыча метана в промышленном масштабе из газогидратных залежей нигде в мире не только не ведется, но в ближайшей перспективе, по причинам преимущественно технологического характера, и не планируется. Однако когда энергетические нужды цивилизации востребуют разработку газогидратов, тогда появятся и соответствующие технологии и значение нефтяного топлива начнет сокращаться. В результате ряд стран, например, США, Япония и Индия, полностью освободятся от импортной зависимости в сфере энергетики. Этот фактор окажет существенное влияние на перераспределение ролей в политике и, как следствие, в международной обстановке в целом.

Как известно метан играет важную роль в тепловом балансе Земли. Так, концентрация метана в атмосфере примерно в 200 раз ниже, чем концентрация CO<sub>2</sub>. Однако, радиационная активность метана примерно в 21 раз выше, чем углекислого газа. Кроме этого, согласно некоторым прогнозам, в ближайшие 50-60 лет ожидается удвоение его концентрации. В середине прошлого века «парниковый эффект» от метана составлял 6% по отношению к эффекту, даваемому углекислым газом, сейчас он составляет уже 10%, а через полвека может достигнуть 14%. Анализ воздуха, захватываемого полярными льдами, показывает, что современный прирост концентрации метана в атмосфере беспрецедентен за последние 160 тыс. лет. Источники этого прироста неясны. Весьма возможно, что одним из источников служат наблюдаемые и скрытые выбросы метана при разложении природных газовых гидратов. Количество метана, которое таят в себе природные газовые гидраты, в 3 тыс. раз превосходит его количество в атмосфере. Освобождение этого парникового потенциала имело бы страшные последствия для человечества. Потепление может вызвать разложение гидратов, а освобождающийся при этом метан приведет к дальнейшему потеплению. Таким образом, может начаться самоускоряющийся процесс.

Газовые гидраты, расположенные в пределах акватории Мирового океана, внутренних морей и озер, опасений пока не вызывают. При любом развитии событий они останутся стабильными по меньшей мере в ближайшую тысячу лет. Наибольшую опасность представляют гидраты, которые уже сейчас находятся в метастабильном состоянии (в зонах вечной мерзлоты). Особенно подвержены изменению климата газогидратные отложения континентальных арктических шельфов. Благодаря поднимающемуся уровню моря они омываются водами Северного Ледовитого океана и испытывают повышение поверхностных температур. Количество метана, освобождающегося из этого источника, уже сегодня составляет около 1% всех известных источников атмосферного метана. Для этого источника газовых гидратов критической является температура, выше которой перестает действовать эффект самоконсервации и начинается обвальное разложение газовых гидратов. Выдвинута интересная и достаточно хорошо аргументированная гипотеза, согласно которой периодические потепления и оледенения на Земле вызваны разложением и образованием газовых гидратов. В целом решение проблемы взаимосвязи климат – газовые гидраты находится сегодня в зачаточном состоянии.

Гидраты метана - важное вещество приповерхностной геосферы. В отличие от большинства других это вещество крайне чувствительно к изменениям внешних параметров среды. Небольшое изменение

температуры или давления может привести к превращению прочно сцементированных гидратосодержащих пород в разжиженную массу и к освобождению огромных количеств газа, делающего этот процесс необратимым. Инициаторы таких процессов могут быть самые разнообразные. Это вулканическая деятельность, понижение уровня Мирового океана, повышение температуры у основания зоны стабильности за счет продолжающегося процесса седиментации и, наконец, деятельность человека.

Газогидраты подвергают опасности основания прибрежных структур. С процессами диссоциации гидратов теперь связывают наблюдающиеся во многих районах Земли подводные оползни, осадочные блоки и обвалы. Этим же объясняют действие подводных грязевых вулканов в Каспийском море и побережье Панамы. Еще одно проявление гидратов - выбросы газа в окрестностях острова Беннетта (Новосибирские острова) и в Охотском море. В последнем случае выбросы обусловлены газовым фонтаном, бьющим на глубине 770 м. Исследования с подводных обитаемых аппаратов "Пайсис" обнаружили в районе фонтана характерные формы аномального поля: провальные воронки и ямы, поддонные ниши и пещеры, целую систему сообщающихся гротов.

Идея гидратного объяснения тайны Бермудского треугольника получила недавно поддержку. Согласно этой гипотезе, разложение находящихся в этом районе гидратов приводит к освобождению огромных объемов газа. Поднимаясь вверх, они превращают водную поверхность в пузырящуюся пену, мгновенно поглощающую любой корабль, и создают восходящее в небо облако метана, приводящее к гибели самолета за счет потери управления в этом мощном потоке.

Особый интерес представляют идеи о захоронении парниковых и токсичных газов в форме газогидратов на дне Мирового океана с целью оздоровления экологической ситуации на Земле [7].

#### Литература.

1. Соловьев В.А. Газогидратоносность недр Мирового Океана //Газовая промышленность, 2001 г., №12.
2. Истомин В.А. Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. - М.: Недра, 1992, - 236 с.
3. Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск: Наука, 1985. - 94 с.
4. Агалаков С.Е. Газовые гидраты в Туронских отложениях на севере Западной Сибири //«Геология нефти и газа», 1997г., №3.
5. Газогидраты в пресноводном Байкале. <http://sm.aport.ru/scripts/template>.
6. Родионова Т.В., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А. Газовые гидраты в экосистеме Земли. Химия в интересах устойчивого развития, 1998, т.6, №1, с. 51-74.
7. Смирнов Л.Ф. Технологическое использование газовых гидратов. "Природные и техногенные газовые гидраты". Сб. научных трудов. - М.: ВНИИГАЗ, 1990. с.127-166.
8. Collett, T.S. Natural gas hydrates of the Prudhoe Bay and Kuparuk River area, North Slope, Alaska: AAPG Bull., Vol. 77, No. 5, 1993, pp. 793-812.
9. Dallimore, S., Collett, T., Uchida, T. Scientific Results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 Gas Hydrate research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. Geological Survey of Canada, Bulletin 544, 1999, p. 403.
10. Takahashi, H., Tsuji, Y. Japan explores for hydrates in the Nankai Trough. Oil&Gas Journal, Sept.5, 2005, vol. 103.33, pp. 48-53.