ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГАЗОГИДРАТОВ

А.Я. Хавкин, Л.С. Табакаева
ИПНГ РАН

Открытие газовых гидратов (ГГ) как химических соединений относится к началу XIX века. В первой половине XX века было установлено, что ГГ являются причиной пробкообразования в газопроводах, расположенных в арктических районах (при температуре выше 0 °С). После промышленного освоения газовых залежей началась интенсивная разработка методов предотвращения гидратообразования в системах добычи и транспорта нефти и газа [1].

В 1961 г. было зарегистрировано открытие Васильева В.Г., Макагона Ю.Ф., Требина Ф.А., Трофимука А.А., Черского Н.В. «Свойство природных газов находиться в твердом состоянии в земной коре» [2], возвестившее о новом природном источнике углеводородов – ГГ. Авторами открытия были предложены способы добычи газа из газогидратных месторождений – путем повышения температуры или снижения давления в такой залежи.

В табл. 1 [3] приведены объемы углеводородной (УВ) энергии в ЭДж (1 ЭДж = 1021 Дж ≈ 25 ГТНЭ – Гигатонн нефтяного эквивалента), которые подразделены на: объемы УВ, использованные в указанных годах; имеющиеся запасы УВ (в разведанных месторождениях, которые можно извлечь существующими технологиями и при текущих рыночных условиях); ресурсы УВ (в месторождениях, чьи параметры уточняются, или при отсутствии рыночной привлекательности разработки таких месторождений); дополнительные запасы УВ (в прогнозируемых месторождениях или месторождениях, чьи возможности разработки крайне неясны).

Таблица 1

Мировые запасы и ресурсы углеводородов в ЭДж

Запасы и ресурсы	Уголь	Нефть	Газ	Всего
1860–1998	6,6	4,5	1,7	12,8
1998	0,09	0,14	0,08	0,31
Запасы	45	12	9	66
Ресурсы	108	17	>15	>140
Дополнительные месторождения	> 130	>60	>810	>1000

Большая часть дополнительных запасов является месторождениями ГГ. Плотность ГГ УВ близка к плотности воды. Например, плотность гидрата метана равна 913

кг/м^3, гидрата этана – 967 кг/м^3, гидрата пропана – 899 кг/м^3. Гидрат метана – это пример чистого и потенциально огромного энергетического ресурса. Для высвобождения метана из ГГ потребуется примерно в 15 раз меньше энергии, по сравнению с количеством содержащейся в самом метане тепловой энергии [3], а в 1 м^3 ГГ метана содержится 160 м^3 метана и 850 л воды [4].

Объем мировой добычи природного газа (в основном метана) на уровне $2{,}5\cdot10^{12}$ м^3 при разведанных запасах в месторождениях природного газа в количестве $180\cdot10^{12}$ м^3 обеспечит промышленную эксплуатацию известных месторождений не более чем на 70 лет [5].

Количество газа в ГГ залежах на нашей планете составляет $(16–14000)\cdot10^{12}$ м^3 [3, 4]. Это энергетический резерв человечества более чем на тысячу лет. Российские запасы газа по международным оценкам составляют $48\cdot10^{12}$ м^3, а российские ресурсы ГГ в количестве более $100\cdot10^{12}$ м^3 сосредоточены в Западной Сибири и на шельфе. Добыча, транспортировка и переработка ГГ достаточно сложна, но при годовой добыче газа на уровне 2008 г. ($665\cdot10^9$ м^3) запасов газа в месторождениях природного газа также хватит на 70 лет, а разработка ГГ залежей обеспечит Россию природным газом еще на сотни лет. Поэтому разработка ГГ месторождений – важная мировая научно-техническая проблема [6].

Метан находится в твердой гидратной форме при атмосферном давлении ниже температуры –29 ^{o}C. При умеренных давлениях газовые гидраты природных газов существуют вплоть до +20÷25 ^{o}C [7]. Отметим, что ГГ относятся к нестехиометрическим соединениям, то есть соединениям переменного состава [8]. Найденные условия образования и стабильности гидрата метана позволили прогнозировать возможные зоны ГГ залежей на суше на глубине 200–1100 м при температуре от –10 ^{o}C до +15 ^{o}C и в придонных слоях водоемов на глубине 1200–1500 м при температуре +0÷17 ^{o}C. Эти прогнозы начали подтверждаться с 1969 г. Такие залежи найдены в северных районах Западной Сибири, на Дальнем Востоке и на шельфе, затем на Аляске и в Канаде, а позднее во многих других странах [1, 7]. На основании прогноза по геотермическим данным найдены газогидратные отложения в пресноводном водоеме при бурении в южной котловине о. Байкал на глубине 1433 м [9, 10].

В природных условиях широко распространены монокристаллы ГГ различного цвета, что, как правило, обусловлено присутствием примесей других минералов. Обычно исследователи получают ГГ белого цвета или прозрачные монокристаллы достаточно

крупного размера. ГГ белого цвета – это группа массивных микрокристаллов или колонии вискерных кристаллов, как правило, образующихся при большом переохлаждении. Монокристаллы обычно прозрачны. Такие кристаллы растут при малом переохлаждении в статических условиях. Однако впервые получены, наряду с прозрачными, кристаллы ГГ черного цвета. ГГ, содержащиеся в кернах, отобранных из ГГ залежей, иногда имеют желтоватый или даже бурый цвет, что вызвано присутствием различных сорбированных включений из пластовых флюидов. Цвет ГГ может указывать на наличие нефтяных залежей под газогидратными [7].

На суше России выявлены такие газогидратные объекты, как Ямбургское и Бованенковское ГКМ (реликтовые газогидраты, находящихся вне современной зоны термодинамической стабильности газовых гидратов), Улан-Юряхинская антиклиналь (стабильные гидраты), а также реликтовые газогидраты на Чукотке и в Колымском крае [7].

В настоящее время препятствием для разработки месторождений ГГ является дороговизна технологии добычи. Так, месторождение ГГ Мессояхское в России начало разрабатываться с помощью закачки метанола для расщепления ГГ. Из-за высокой стоимости метанола проект признан нерентабельным. При этом из Мессояхского месторождения в течение ряда лет производился отбор газа. На 01.01.2001 г. суммарный отбор газа составил 11,6 млрд $м^3$, из которых 5,7 млрд $м^3$ поступило в результате разложения гидратов при снижении пластового давления ниже равновесного. Среднее пластовое давление за 30 лет разработки понизилось с 7,8 до 6,2 МПа. При отсутствии ГГ, согласно проекту разработки, пластовое давление должно было понизиться до 4 МПа [7].

Рассмотрим физико-химические условия образования, существования и разрушения кристаллических структур метана и воды.

Общепринятая теория образования ГГ рассматривает механистический подход с образованием соединений-включений (так называемых клатратов), когда молекула углеводорода входит в полость кристалла воды и находится в ней (из-за невозможности выхода). На основании такого представления о ГГ долгое время обсуждалась возможность добычи газа из ГГ месторождений – путем повышения температуры или снижения давления в залежи [1, 7].

Для образования ГГ требуется наличие конденсированной воды. Температура, при которой возможно появление воды в жидкой фазе, носит название «точка росы». Фундаментальные основы образования ГГ за счет конденсации паров воды позволили решить пробле-

му разрушения и предотвращения образования ГГ с использованием ряда химических соединений (ингибиторов), понижающих давление насыщенных паров. В качестве ингибиторов на стационарных установках для подготовки газа к транспортировке используют растворы солей, например NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, гликолей, метанола, гликолевых эфиров и т. д., через которые барботируется влажный газ. Используются остатки производства эпоксидных смол, смеси известных ингибиторов с добавлением N-метилпирролидона. Также много внимания уделяется N-замещенным (с различными радикалами) полиакриламидам и аминам [11–19].

Согласно клатратному механизму образования ГГ, окружающие молекулу метана молекулы воды должны предварительно замерзнуть (кристаллизоваться). Однако следует заметить, что известны факты существования ГГ при положительных температурах, например в газовых трубопроводах выше температуры замерзания воды [13]. Это позволяет утверждать, что ГГ образуются без предварительной кристаллизации воды.

Альтернативной клатратному механизму является гипотеза образования ГГ, в основу которой положена теория донорно-акцепторной связи, предложенная в начале XX века Льюисом [20], согласно которой за счет неравномерной плотности распределения электронов между атомами молекулы образуется дипольный момент. Например, по связи C-H в молекуле CH_4 дипольный момент равен 0,4·D. При этом молекула CH_4 в целом электронейтральна, т. к. внутри правильной тетраэдрической пирамиды имеет повышенную электронную плотность, и четыре иона водорода компенсируют этот заряд.

Межплоскостное расстояние между атомами водорода в тетрагональной молекуле метана превышает 0,22 нм, что позволяет проникнуть в эту тетраэдрическую полость протону, имеющему размеры менее 0,05 нм, и приводит к образованию метастабильного иона метония CH_5^+ [21], который может существовать только в присутствии жидкой водной фазы за счет диссоциации. При последующей гидратации ион метония образует ГГ – метастабильное молекулярное соединение типа $CH_4 \cdot nH_2O$, где n может быть больше 3 [20].

Авторы считают этот наноразмерный протонный донорно-акцепторный механизм образования и разрушения ГГ наиболее достоверным [22–24].

Фундаментальные исследования ГГ ведутся десятки лет, но рентабельной технологии разработки таких объектов так и не создано [7]. Поэтому концепция образования и разрушения ГГ с позиции донорно-акцепторной связи молекул позволит создавать более эффективные композиции ингибиторов ГГ и технологии разработки ГГ залежей.

Наиболее распространенными природными газовыми гидратами являются гидраты метана и диоксида углерода [8]. Рассмотрим особенности образования гидрата метана. Из термобарических параметров состояния ГГ [25], приведенных на рис. 1 (выше равновесной кривой – зона стабильности ГГ), видно, что при температуре более 30 ^{0}С и давлениях ниже 90 МПа молекулы ГГ типа $CH_4 \cdot 3 \cdot H_2O$ в реальных условиях существовать не могут. Более того, рис. 1 подтверждает донорно-акцепторный механизм образования ГГ, т.к. лед для последующего образования ГГ в глубинных отложениях при пластовых температурах выше 30 ºС образоваться не может.

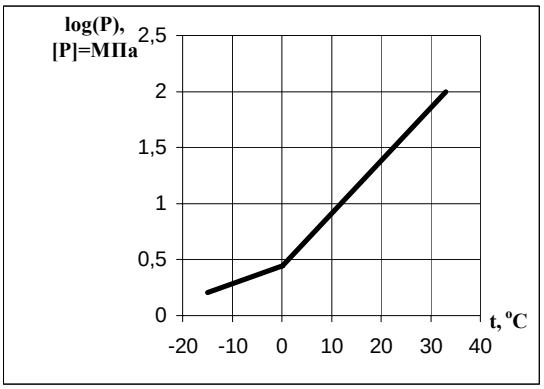

Рис. 1. Термобарические параметры области стабильности гидрата метана

Донорно-акцепторный механизм образования ГГ на суше и в водных средах (моря, озера) позволяет предположить наличие плавающих слоев (суспензии) газогидратов (СГГ) в водных средах. Связано это с тем, что ряд ГГ имеет плотность, близкую к плотности воды, а подток природного газа из геологических структур обеспечивает баланс подтока природного газа для образования суспензии газогидратов и оттока газа из-за разрушения ГГ.

Объемы природного газа, поступающие из земной коры, весьма велики [26, 27]. Так, в бассейне р. Селенга байкальской рифовой зоны объем ежегодно выделяющихся углеводородных газов составляет 20 млн м^3 [28].

Построим на основе рис. 1 [25] равновесную кривую образования гидрата метана по глубине водной среды (рис. 2). Ниже равновесной кривой – зона ГГ, выше – вода и газ. Видно, что зона образования ГГ будет иметь свою верхнюю границу ниже уровня 250 м. Поскольку температура воды в оз. Байкал на глубине более 100 м равна 3–4 ^{o}С [29], верхняя граница образования ГГ находится на глубине 380–400 м. Образующиеся ГГ с плотностью, близкой к плотности воды, будут создавать плавающие слои в водной среде, а ГГ с плотностью выше плотности воды (например, при образовании ГГ из смеси газов [25]) будут оседать на дно. К примеру, гидрат H_2S имеет плотность 1046 кг/м^3, а гидрат CO_2 –

1107 кг/м^3. Схематическое изображение плавающих слоев ГГ в оз. Байкал приведено на рис. 3. За счет конвективного теплообмена с породами земли температура воды в придонной зоне повысится и вблизи дна вода будет без плавающих слоев ГГ.

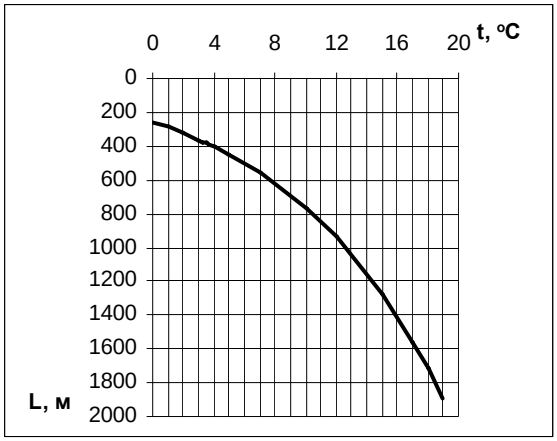

Рис. 2. Равновесная кривая образования ГГ метана по глубине водной среды

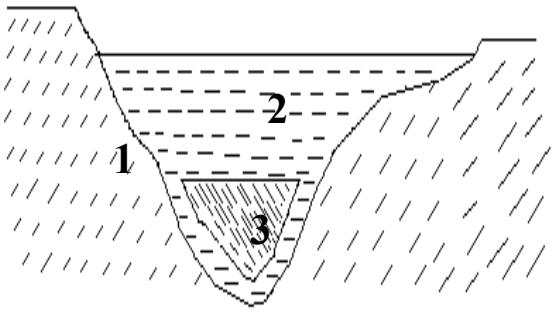

Рис.3. Схема образования в окруженной породами (1) водной среде (2) плавающих слоев ГГ (3)

Изучение пришельфовых отложений акватории морей и океанов проводится методами сейсмического каротажа [26]. Скопления (суспензия) ГГ, расположенные выше дна в водной среде, невозможно обнаружить с помощью данных методов. Для их обнаружения следует использовать специализированные методы эхолокации.

В основе физико-химического механизма применения реагентов для предупреждения образования ГГ лежат донорские способности функциональных аминогрупп молекулы ингибитора. На основе теории Льюиса были предложены щелочные реагенты, позволяющие эффективно и дешево разрушать газогидраты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Газовые гидраты // Режим доступа: Факультет геологии и геофизики нефти и газа РГУ им. Губкина http://www.gubkin.ru/faculty/geology_and_geophysics/chairs_and_departments/

2. Свойство природных газов находиться в твердом состоянии в земной коре / Васильев В.Г., Макагон Ю.Ф., Требин Ф.А. и др. // Открытия советских ученых. М., 1988. Т. 1. С. 144–145.

3. Мировые перспективы природного газа / Накиценович Н., Грицевский А., Грюблер А. и др. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 84 с.

4. Современное состояние газогидратных исследований в мире и практические результаты для газовой промышленности: материалы совещ., г. Москва, 29 апр. 2003 г. М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. 112 с.

5. Нефтегазовая вертикаль. 2005. № 3. С. 28–33.

6. Эпоха метана не миф, а реальность! / под ред. Ю.П. Коротаева, Р.Д. Маргулова. М., 1996. Кн. 1. 273 с.

7. *Воробьев А.Е., Малюков В.П.* Газовые гидраты. М.: РУДН, 2007, 273 с.

8. Газовые гидраты // Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Газовые_гидраты

9. Первая находка газогидратов в осадочной толще озера Байкал / Кузьмин М.И., Калмычков Г.Б., Конторович А.Э. и др. // ДАН. 1998. Т. 362, № 4. С. 541–543.

10. *Голубев В.А.* Геотермический прогноз глубин нижней границы гидратного слоя в донных отложениях озера Байкал // ДАН. 1997. Т. 352, № 5. С. 652–655.

11. *Никитин Б.А.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 355 с.

12. *Дегтярев Б.В., Бухгалтер Э.Б.* Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных районах. М.: Недра, 1976. 247 с.

13. *Басниев К.С.* Природные газогидраты: ресурсы, проблемы, перспективы. М.: Нефть и газ, 2003. 20 с. (Академические чтения; вып. 20).

14. *Бекиров Т.М.* Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. М.: Недра, 1980, 405 с.

15. Газогидраты // Наука и техника в газовой пром-сти. 2004. № 1–2. С. 2–95.

16. *Истомин В.А., Якушев В.С.* Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.

17. *Коротаев Ю.П., Ширковский А.И.* Добыча, транспорт и подземное хранение газа.

М.: Недра, 1984.

18. *Макогон Ю.Ф.* Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 206 с.

19. *Макогон Ю.Ф.* Природные газовые гидраты: распространение, модели формирования, ресурсы // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47, № 3. С. 70–79.

20. *Некрасов Б.А.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1968. 352 с.

21. *Тальрозе В.Л., Любимова А.К.* Вторичные процессы в ионном источнике масс-спектрометра // ДАН. 1952. Т. 86. С. 909–912.

22. *Сорокин А.В., Хавкин А.Я.* О механизме гидратообразования // Международная научно-техническая конференция «Нефть, газ Арктики». г.Москва, 27–29 июня 2006г. М., 2007. С. 227–236.

23. *Хавкин А.Я.* Нанотехнологии в добыче нефти и газа. М.: ПЦ «НТИС», Спутник, 2008. 148 с.

24. *Хавкин А.Я.* Геолого-физические факторы эффективной разработки месторождений углеводородов. М.: ИПНГ РАН, Спутник+, 2005. 312 с.

25. Временная инструкция по предупреждению и ликвидации гидратов в системах добычи и транспорта газа / Ю.Ф. Макогон, А.Г. Малышев, А.Д. Седых и др. М.: ВНИИГАЗ, 1983. 132 с.

26. *Дмитриевский А.Н., Валяев Б.М.* Углеводородная дегазация через дно океана: локализованные проявления, масштабы, значимость // Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений. М., 2002. С. 7–36.

27. *Корчагин В.И., Трофимов В.А.* Искусственные ловушки газа и роль покрышек в формировании газовых месторождений // Там же. С. 368.

28. *Исаев В.П.* Современная дегазация осадков в кайнозойских впадинах байкальской рифовой зоны // Там же. С. 342–344.

29. *Соколов А.А.* Гидрография СССР. Л.: Гидрометеоиздат, 1952.