



Ледяная клетка для горючего газа

Кандидат
химических наук
В. В. Благутина

На Земле существует еще один источник энергии, на который энергетики мира делают все более серьезные ставки. Речь идет о залежах природных газогидратов, в которых заключены гигантские запасы метана. Один объем этих соединений содержит примерно 160 объемов газа-энергоносителя (рис. 1). Такие месторождения обнаружили на суше в районах многолетней мерзлоты и в акваториях Мирового океана. Распространены они так широко (рис. 2), что их освоение доступно большинству стран.

Несмотря на то что существование природных газогидратов было доказано еще в 1965 году, споры о том, сколько же метана они содержат и как его оттуда извлечь, продолжаются до сих пор. Этим занимаются не только геологи, химики, океанологи, экологи, технологи, но и экономисты. Оценки экспертов по запасам газогидратов иногда различаются на четыре порядка, но признанные авторитеты в этой области сходятся на цифре $1,5 \times 10^{16}$ м³. Для сравнения — на 1 января 2005 года разведанные мировые запасы природного газа составили $1,8 \times 10^{14}$ м³. Многие страны приняли национальные программы по изучению и промышленному освоению этих месторождений, поскольку, как только решится техническая проблема извлечения метана

из газогидратов, энергетика этих стран на долгие годы будет обеспечена углеводородным сырьем.

Сейчас интерес ученых всего мира к газогидратам явно активизировался: каждые три года начиная с 1993-го, проходит международная конференция, целиком посвященная только этой проблеме. Несмотря на то что именно в России впервые в мире экспериментально доказали существование природных газогидратов (в 1969 году это достижение было зарегистрировано как научное открытие), в 1967 году их нашли в Заполярье и через два года начали разрабатывать первое газогидратное Мессояхское месторождение (см. «Химию и жизнь», 1970, № 8; 1981, № 6; 1999, № 9), некоторое время исследование природных газогидратов у нас было совсем не приоритетной темой. Хотя там, где ими все-таки занимались, делали это на мировом уровне (здесь можно упомянуть Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина, Институт геологии и геофизики СО РАН, Институт проблем Севера ЯФ СО РАН, Институт неорганической химии СО РАН).

В СССР до середины 80-х годов существовала программа Госкомитета по науке и технике, направленная на изучение газогидратов. Потом эта область, как и почти вся остальная наука, была

забыта государством. Правда, в последние годы наблюдается некоторое оживление — в 1997 году состоялся первый российский семинар по газовым гидратам, а в 2003 году прошла вторая российская конференция на эту же тему. Сейчас научно-технический совет ОАО «Газпром» вновь обратил внимание на данную проблему и также решил активизировать исследования по природному газовым гидратам как реальному дополнительному ресурсу газа.

Что это такое

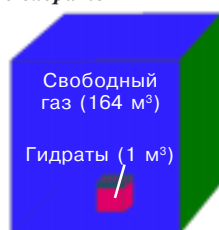
Газовые гидраты — это минерал, состоящий из молекул газа, заключенных в ячейки из молекул воды. Это так называемые соединения включения: молекулы воды связываются между собой водородными связями и формируют каркасы с обширными полостями внутри. Между молекулами газа и воды химических связей не образуется, они удерживаются только слабыми межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

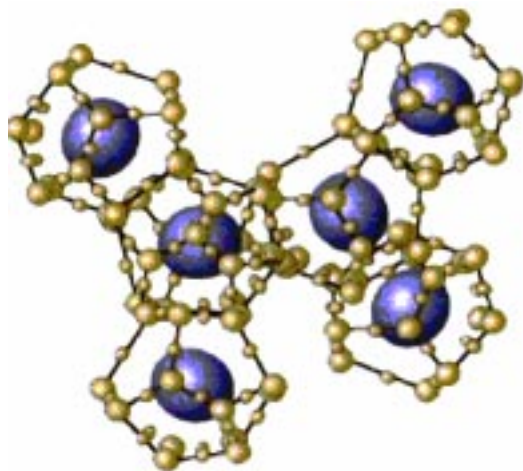
Газогидраты имеют строго определенные состав и структуру, причем структур сейчас уже известно несколько (рис. 3). Условия образования, существования, разложения, а также структура, состав и свойства гидрата зависят от давления и температуры (рис. 4). На этом в общем-то и построены пока нереализованные технологии получения из них метана. Гидраты образуют все известные газы, но природные, которые так интересны с точки зрения энергетики, состоят главным образом из метана и его гомологов, с небольшими включениями CO₂, N₂, H₂S.

Внешне спрессованный снег, переходящий в лед, но могут выглядеть и как изящные кристаллы разнообразной формы, если при их образовании не было перемешивания (рис. 5). Са-

2
Залежи разведанных гидратов метана

1
Газ, связанный в гидрате





3
Молекулярная структура газогидрата
(Газ + $6H_2O$).

Внутри — большая молекула газа, окруженная молекулами воды



ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

мое интересное с этими соединениями то, что почти за 200 лет до того, как их нашли в природе, гидраты газов получили искусственным путем в лаборатории. Первым, кто их наблюдал был Джозеф Пристли (1778). Он получил необычный лед — гидрат сернистого газа, который существовал при положительных температурах и, в отличие от обычного гексагонального льда, тонул в водных растворах SO_2 . Однако он не назвал полученные кристаллы гидратом. Только спустя 34 года английский химик Хамфри Дэви получил аналогичные кристаллы гидрата хлора и охарактеризовал их, поэтому некоторые исследователи считают первооткрывателем газовых гидратов Дэви. XX век стал эпохой активного изучения гидратов. В 1936 году академик Б.А.Никитин впервые показал, что газогидраты — это соединения-включения, а через пятнадцать лет немецкий кристаллохимик М.Штакельберг с помощью рентгеноструктурного анализа определил их структуру.

Газовые гидраты долгое время оставались предметом исключительно теоретического исследования, до тех пор, пока в 30-х годах прошлого века в США не ввели в эксплуатацию первые магистральные газопроводы. И тут выяснилось, что гидраты метана забивают зимой трубы (рис. 6). В прин-

ципе это не опасно, но если гидратная пробка прочно связывается с поверхностью трубопровода, то она долго может перекрыть поток газа и нефти. Это настолько осложняет технологам жизнь, что с тех пор не прекращаются поиски способов борьбы с гидратообразованием. Главных способов известно два: сушить газ и добавлять ингибиторы процесса.

Основной применяемый сегодня ингибитор — это метанол. Если сделать анализ «кухонного» газа зимой, в нем обязательно обнаружится метиловый спирт, который добавляют в природный газ, чтобы не образовались пробки в трубопроводах. Новый радикальный способ избавления от напасти предложили на Химфаке МГУ — ученые придумали, как понизить адгезию гидратов к поверхности труб, чтобы гидраты просто выносились вместе с потоком и потом отделялись в сепараторах.

Более чем за 228 лет исследований газогидратов интерес к ним рос по мере понимания их значимости для цивилизации. Если за период с 1778 по 1934 год было опубликовано 56 чисто академических работ, то с 1935 по 1965-й уже 144 работы промышленного назначения, а с 1965-го по настоящее время — более 7500 работ. Такой всплеск интереса обусловлен тем, что сегодня газогидраты рассматривают как перспективный источник энергии.

Кроме того, начиная с 1940-х годов были запатентованы более 500 технологий по практическому использованию газовых гидратов, причем среди них есть весьма перспективные. Холодиль-

ные циклы, опреснение воды, хранение природных газов в газогидратном состоянии, гидратная осушка газа, приготовление шипучих напитков и их охлаждение, концентрирование соков, хранение и консервирование продуктов — это далеко не полный перечень авторских свидетельств и патентов. Массового внедрения, однако, пока нет, поскольку практически во всех проектах не хватает оконча-

тельной технической проработки и экономического обоснования. Правда, некоторые специалисты считают, что хранение и транспортировка природного газа в газогидратном состоянии вскоре будут осуществлены на практике.

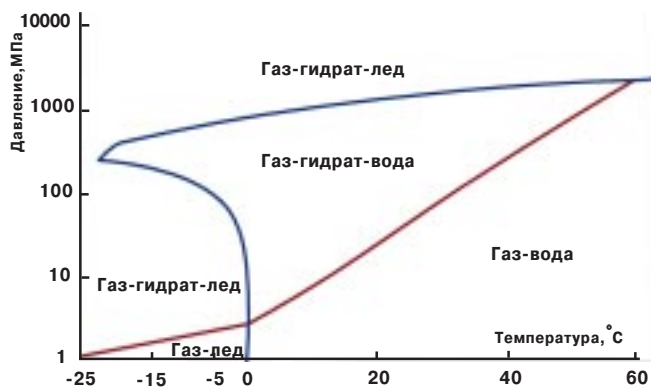
Природные залежи газогидратов

Вернемся к природным месторождениям, на которые возлагают такие большие надежды. С открытием этих соединений в природе связана почти детективная история, о которой наш журнал писал в 1970 году. В 1965–1966 годах молодой сотрудник, доцент МИНХиГП им.И.М.Губкина Ю.Ф.Макогон опубликовал в журнале «Газовая промышленность» результаты своих экспериментальных исследований, где доказал возможность существования газогидратных залежей, в которых сосредоточены огромные запасы твердого газа. Статья была принята геологами и геохимиками в штыки, и, чтобы убедить их, потребовалось провести совершенно нетривиальные эксперименты, моделирующие процессы в газоносных пластах, а также отыскать реально существующие в природе месторождения.

Вскоре, в 1967 году молодые геологи и геофизики Сибири обнаружили в Заполярье первое газогидратное месторождение и через два года начали его разработку. В верхней части первого газогидратного Мессояхского месторождения природный газ находился в гидратном состоянии, а под ним — в свободном. На фоне других месторождений новое казалось карликом, но именно оно сыграло роль катализатора в развитии исследований природных газогидратов во всем мире. И у нашей страны в этом вопросе бесспорный приоритет.

Для того чтобы метан оказался в связанном состоянии, нужна вода, а также температура и давление, соответствующие термодинамическим условиям стабильного существования гидрата (рис. 4). Толщину пород, в которых наблюдаются данные условия, и содержат газогидратные залежи. Но конечно, только нужных температур и давлений недостаточно. Необходима

4
Диаграмма фазового состояния газогидратов



еще подпитка метаном зоны образования гидрата. Поэтому в прибрежных зонах залежи часто совпадают с местами выхода на поверхность флюидов (там, где есть разломы, вулканы).

Сегодня, когда ученые знают, где и как искать, целенаправленные поиски всегда приводят к находкам. Известно, что около 98% всех природных залежей газогидратов расположены в глубоководном шельфе и на океаническом склоне в прибрежных районах Мирового океана и только 2% — в приполярных частях материков. В районах вечной мерзлоты толщина пород, в которых располагаются газогидраты, может достигать 400–800 м, а в некоторых случаях даже километр. В акваториях Мирового океана газогидратные залежи сосредоточены в толщах придонных осадков. В приполярных водах их находят на глубинах 300–400 м, а в экваториальных районах чуть глубже — 500–700 м.

По последней оценке ВНИИГаза, на 30% территории России существуют условия для накопления гидратов природного газа, причем их запасы на континентальной и шельфовой части оценивают в 100–1000 трлн. м³. В марте 2000 года российско-бельгийская экспедиция обнаружила уникальное месторождение газовых гидратов в придонных отложениях озера Байкал, на глубине нескольких сотен метров от поверхности воды.

Не так давно оказалось, что некоторые обитатели морского дна могут служить своего рода индикаторами, указывающими на месторождения газогидратов. Там, где из недр выделяется метан, обнаружены специфические микроорганизмы, питающиеся углеводородами. Их, в свою очередь, поглощают моллюски, которые сами тоже служат пищей для некоторых других видов морской фауны. Ученые сделали такой вывод, померив содержание изотопа углерода в панцире моллюсков и обнаружив, что его такое же количество, как и в газогидратных залежах в этом месте.

Нельзя не рассказать о скептических оценках, которые преобладали еще недавно. Некоторые исследователи считают, что поскольку данные о подводных месторождениях газогидратов часто основаны на косвенных данных (сейсмических исследованиях, специальных методах разведки газа), то бесспорно существующими можно считать лишь несколько крупных скопления, наиболее известное из которых расположено в зоне океанической гряды Блейка, у атлантического побережья США. Там в виде единого протяженного поля на глубине 1,5–3,5 км может залежать около 30 трлн. м³ метана. Многие другие прибрежные

скопления газогидратов, существуют в рассеянном состоянии или в небольших концентрациях и поэтому не представляют коммерческого интереса. Правда, объемы газогидрата на суше никто не подвергает сомнению, да и вообще голоса скептиков слышны все слабее. В результате поисковых работ сегодня выявлено более 220 газогидратных залежей, и многие газовые компании уже стремятся извлечь из них метан.

Как извлечь

При современном уровне потребления энергии, даже если мы используем только 10% природных ресурсов газогидратов, мир будет обеспечен сырьем на 200 лет. При этом разработка месторождения газогидратов может быть не менее рентабельной, чем разработка крупного месторождения свободного газа, залегающего в подобных геологических и климатических условиях. По оптимистическим оценкам, энергия, которую можно получить из газа разложившихся гидратов, более чем в 15 раз превышает энергетические затраты, необходимые для их разложения. Хотя многие исследователи считают эту цифру сильно завышенной.

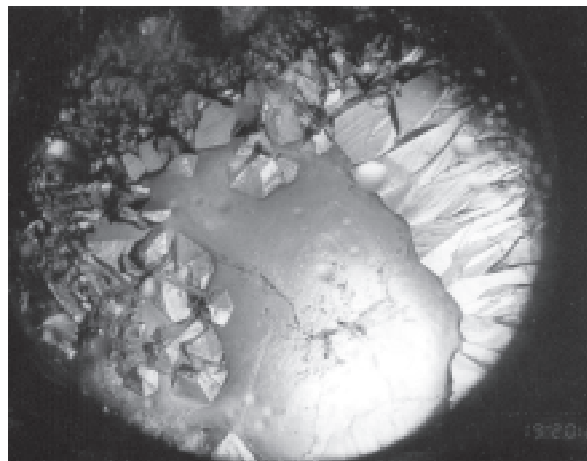
Вопрос в том, как извлечь газ из ледяной клетки. Газогидраты легко трансформируются, достаточно понизить давление в пласте или повысить температуру выше равновесной. Есть еще один способ: воздействовать ингибиторами, сдвигающими фазовое равновесие. Но как это сделать под землей? На практике сегодня реализован только один способ — понижения пластового давления ниже равновесного при разработке Мессояхского месторождения. В Канаде и Японии пробуют повышать температуру выше равновесной.

Важно, что высвобождение

газа из залежей нужно постоянно контролировать, поскольку неконтролируемый выход больших объемов газа — это взрыв. А между тем даже небольшое смещение фазового равновесия ведет к быстрому фазовому переходу, в результате чего образуется огромный газовый пузырь, объем которого во много десятков раз превышает первоначальный объем кристаллов.

Значительных успехов добились японские энергетики, начавшие работать по национальной программе исследований и освоения природных газогидратов в 1995 году. В декабре 1999 года после тщательных сейсмических работ они пробурили первые пять разведочных скважин в Японском море, в которых провели тщательные геофизические исследования с отбором керна. Бурили с корабля при глубине воды 945 м, залежи самих газогидратов выявлены на глубине 200 м ниже дна океана. В 2004 году там же пробурили еще 18 разведочных скважин, на которых продолжаются активные исследования. Промышленная разработка намечена на 2016 год.

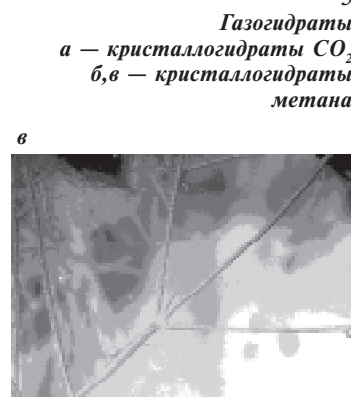
В Дортмундском университете предложили новую и, как там считают, весьма перспективную технологию добычи газогидратов. По крайней мере, расчеты на компьютерной модели выглядят многообещающе. Чтобы получить метан из твердых газогидратов, их нужно нагреть. Проект предполагает



а



б



в

5
Газогидраты
а — кристаллогидраты CO₂
б, в — кристаллогидраты метана

ет прокладку специального трубопровода с платформы на поверхности моря до залежей газогидратов на морском дне. Особенность его в том, что у трубы двойные стенки. Это как бы два трубопровода, один из которых пропущен сквозь другой, — по внутренней трубе к месторождению подается морская вода, нагретая до 30–40°С, начинается фазовый переход, и пузырьки газообразного метана вместе с водой поднимаются по внешней трубе вверх. Там метан отделяется от воды, отправляется в цистерны или в магистральный трубопровод, а теплая вода возвращается вниз, к залежам газогидратов. Стоимость проекта оценивается в 100 миллионов евро. Заметим, что эта же технология обсуждалась в России еще в начале 70-х годов прошлого века...

На самом деле технологии разработки существуют, просто условия их коммерческого использования ограничены. Кроме того, у каждого месторождения свои геологические условия, поэтому во многих случаях необходимы новые решения.

При освоении газогидратных залежей есть еще одна проблема — безопасность. Причем безопасность не только извлечения из них метана, но и окружающей среды. Когда залежи располагаются на крутых склонах в непосредственной близости от морского дна, то они служат цементирующим компонентом осадочных пород. Широкомасштабная разработка месторождений мо-

тели уже предложили технологию транспорта газа в гидратном состоянии на большие расстояния, но признали ее неэффективной. Сегодня норвежские ученые практически отладили метод, при котором полученный из газа гидрат смешивают с охлажденной нефтью до консистенции жидкой глины. Это изобретение расценивается как технологический прорыв, поскольку газонефтяная смесь, охлажденная до температуры минус 10–20°С, стабильна при нормальном атмосферном давлении.

Практическая ценность данной технологии в том, что она позволяет разрабатывать отдаленные газовые месторождения и использовать попутный газ одиночных месторождений нефти там, где прокладка специального газопровода нерентабельна (в частности, на шельфе). Крупные компании, такие, как «Шелл», «Тотал», «Арко», «Филлипс», тоже занимаются этой проблемой. В Великобритании и Японии созданы опытно-промышленные установки по получению гидратов. Они предназначены для морских платформ — чтобы оттуда транспортировать уже твердый газ на сушу. Однако этот способ требует серьезного экономического обоснования. По подсчетам, транспорт газа в сжиженном состоянии в 9–12 раз эффективнее его перемещения в виде газогидратов.

Вторая сторона медали

Почти у любого заманчивого проекта есть большое «но». Экологи считают, что разработка месторождений газогидратов может привести к негативным последствиям, поскольку попутное выделение метана из залежей в атмосферу еще больше усилит парниковый эффект. Метан — один из самых вредных для климата газов. Так, если степень воздействия углекислого газа на климат условно принять за единицу, то парниковая активность метана — 23 единицы.

Есть еще один вопрос, который сегодня задают себе многие ученые: что произойдет при глобальном потеплении климата (если оно действительно происходит) с крайне чувствительными к параметрам среды газогидратами? Ведь количество метана, которое они в себе заключают, во много тысяч раз превосходит его количество в атмосфере. Освобождение этого парникового потенциала имело бы страшные последствия для человечества. Упрощенные оценки позволяют предположить, что подводные газогидраты, расположенные в пределах акватории Ми-



ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

рового 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, как считают некоторые экологи, представляют гидраты в зонах вечной мерзлоты, которые уже сейчас находятся в неустойчивом состоянии. Особенно подвержены влиянию климата отложения континентальных арктических шельфов. Причем есть критическая температура, после которой начнется их обвальное разложение.

Кроме того, гидратсодержащие слои продолжают оставаться совершенно нежелательным и опасным фактором при бурении скважин в океане, а также при подводной добыче нефти и газа. Скважины в морском дне могут вызвать оттаивание гидратов, что увеличивает риск эксплуатации нефтяных платформ. Так, например, в 1989 году компания «Сага петролеум АС» понесла убытки в размере 90 млн. долларов при бурении скважины на севере Норвежского моря.

И наконец, есть красивое предположение, правда так до сих пор и не доказанное, что превращения газогидратов могут служить разгадкой многих до сих пор непонятных явлений. Например, тайны Бермудского треугольника объясняют тем, что при разложении находящихся в этом районе гидратов, освобождаются огромные объемы газа. Поднимаясь вверх, они превращают водную поверхность в пузырящуюся пену, мгновенно поглощающую любой корабль, и создают восходящее в небо облако метана, в котором самолет теряет управление.

В подготовке материала использованы статьи специального выпуска «Российского химического журнала», 2003, № 3.

Автор благодарит профессора Юрия Федоровича Макогона за дополнительные материалы и любезно предоставленные иллюстрации, а профессора Георгия Васильевича Лисичкина — за помощь в подготовке материала.



6
Газогидратные пробки в трубах

жет вызвать подводные оползни и, как следствие, разрушительные приливные волны — цунами. Например, разложением газогидратов объясняют действие подводных грязевых вулканов в Каспийском море и у берегов Панамы.

А вот об обратном превращении — природного газа в газогидраты думают уже сейчас. Это позволит транспортировать его без трубопроводов и хранить в наземных хранилищах. Тридцать лет назад советские исследова-

