

Переработка сырья и ресурсосбережение

Денисов А.А.¹, докт. техн. наук, Денисов Н.А.²,
кан. техн. наук, Денисов К.А.²

УДК 548.56

¹ Институт газа НАН Украины, Киев

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: eir@ukr.net

² Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев
пр. Победы, 37, 03057 Киев, Украина

Метаногидраты морских акваторий

Интенсивное развитие различных отраслей промышленности, транспорта и авиации за последнее столетие при довольно ограниченных традиционных источниках энергоносителей обусловило поиск альтернативных источников энергии для удовлетворения жизненно необходимых потребностей человека. Одним из альтернативных и возможных источников природного газа являются гидратосодержащие скопления метана в недрах Земли и в акваториях Мирового океана, доступные большинству стран мирового сообщества. По различным оценкам, запасы углеводородов в гидратном (клатратном) состоянии оцениваются астрономическими цифрами (1800–7500 трлн м³ углеводородов). Газогидраты являются продуктом глубинной дегазации Земли и могут располагаться в материковых породах в виде поровых вкраплений, «линз», а также в придонных слоях, подстилающих дно морей и океанов, так называемые шельфовые скопления. Стабильное состояние газогидратов отвечает температурам от 271 до 277 К и давлениям 50 атм и более. Выделение метана из газогидратных скоплений возможно при нарушении его достаточно устойчивого состояния, что достигается за счет снижения пластового давления или локального повышения температуры газогидратного слоя. Экономические показатели освоения газогидратных залежей могут быть более эффективными, чем в случае месторождений нефти и природного газа. *Библ. 33, рис. 2.*

Ключевые слова: газовые гидраты, строение метаногидратов, ресурсы, шельф, извлечение метана.

Вступление

Газовые гидраты представляют собой твердые соединения природного газа и воды, образующиеся в условиях относительно высокого давления и низкой температуры за счет клатерных (межатомных) сил взаимодействия. Они размещаются внутри молекулы воды с общей

формулой $m\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (обычно $6\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$) и приобретают вид рыхлого снега [1, 2]. При этом объем метана в газогидрате уменьшается почти в 200 раз против нормальных условий и распределяется достаточно равномерно в объеме воды [3]. Механизм формирования газогидратных залежей определяется многими факторами: термодинамическим режимом разреза пород в

регионе, интенсивностью генерации и миграции углеводородов, составом газа, степенью газонасыщенности и минерализации пластовых вод, структурой пористой среды, литологической характеристикой разреза, геотермическим градиентом в зоне гидратообразования и в подстилающих породах, фазовым состоянием гидратообразователей и др. [4, 5].

Природные газогидраты представляют собой метастабильный минерал, образование и разложение которого зависит от давления и температуры, состава газа и воды, от свойств пористой среды, в которой они образуются. В результате длительных и масштабных глубинных процессов в материковой части Земли образуются атомы элементарных газов (углерод, водород, кислород, сера, а также инертные соединения), которые при высоких давлениях и низких температурах в недрах коренных пород на атомно-молекулярном уровне формируются в молекулы метана, этана, углекислоты, воды, серосодержащих соединений, а также инертных газов. Молекулы и атомы этих газов длительно во времени дренируются без разрушения газовой фазы из межкристаллического поля коренных пород в поровое придонное пространство через его пористую структуру с образованием газогидратов, которые постепенно аккумулируются в полостях под материковой поверхностью в рассеянном состоянии, а также в виде линз объемного произвольного характера. В этих условиях метаногидрат представляет собой компактную и достаточно прочную пространственную конфигурацию молекул воды, внутри которой за счет межмолекулярных сил взаимодействия сосредоточивается метан [6, 7] в объемном соотношении метан : вода = 16 : 3. При высоких давлениях этот объем метана в газогидрате уменьшается почти в 200 раз против нормальных условий и распределяется достаточно равномерно в жестком каркасе молекул воды [3, 4, 6]. Кроме того, аналогичные газогидраты (клатраты) могут создавать инертные газы, а также CO_2 и H_2S , которые также образуются в материковой толще за счет глубинных процессов на атомно-молекулярном уровне [4, 7, 8] и разложения биологического материала. В пластах горных пород гидраты могут быть распределены в виде микроскопических включений или образовывать сплошной объем, так называемые линзы. Благодаря своей клатратной структуре единственный объем газового гидрата может содержать до 160–180 объемов чистого газа [9].

Морфология

Морфология кристаллогидратов определяется составом газа и воды, давлением и температурой, динамикой процесса роста кристаллов.

Однако при огромном разнообразии форм существуют только три типа кристаллов гидратов: массивные, висцерные и гель-кристаллы. Массивные кристаллы формируются за счет сорбции молекул газа и воды растущей и постоянно обновляющейся поверхностью кристалла. Висцерные кристаллы формируются за счет тоннельной сорбции газа и воды к основанию кристалла. Размер сорбционного тоннеля соизмерим с размерами сорбируемых молекул гидратообразователя, при этом тоннель у основания растущего кристалла пульсирует, постоянно изменяясь в размере. Гель-кристаллы формируются в объеме воды из растворенного газа, выделяющегося из нее при изменении давления и температуры [9].

В структуре газогидратов молекулы воды образуют ажурный каркас (то есть решетку хозяина), в котором имеются полости. Установлено, что полости каркаса обычно являются 12- (малые полости), 14-, 16- и 20-гранниками (большие полости), немного деформированными относительно идеальной формы [9]. Эти полости могут занимать молекулы газа (молекулы-гости). Молекулы связаны с каркасом воды вандерваальсовскими связями, при этом 1 м^3 воды может связать до 200 м^3 метана. Постоянным спутником и источником образования гидратов метана является так называемый свободный газ, который находится под их залежами в пределах верхних 1,5 км отложений морского дна, при этом эшелон глубины на 200–800 м ниже уровня морского дна считается перспективным для их промышленной разработки. Полости, комбинируясь между собой, образуют сплошную и прочную структуру различных типов: кубическую (КС), тетрагональную (ТС) и гексагональную (ГС), обеспечивающую высокую прочность метаногидрата (рис.1). Геометрические параметры каждого типа структуры газогидрата содержат в себе ключ к возможному их разрушению с выделением газовой фазы.

В природе наиболее часто встречаются гидраты типа КС-1 и КС-11, а остальные являются метастабильными. В зависимости от типа структуры молекулы-хозяина образуются соответ-

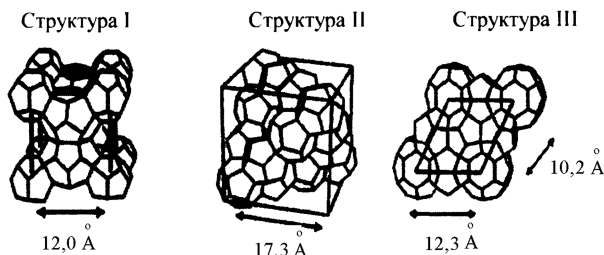


Рис.1. Структуры различных типов: I — кубическая; II — тетрагональная; III — гексагональная.

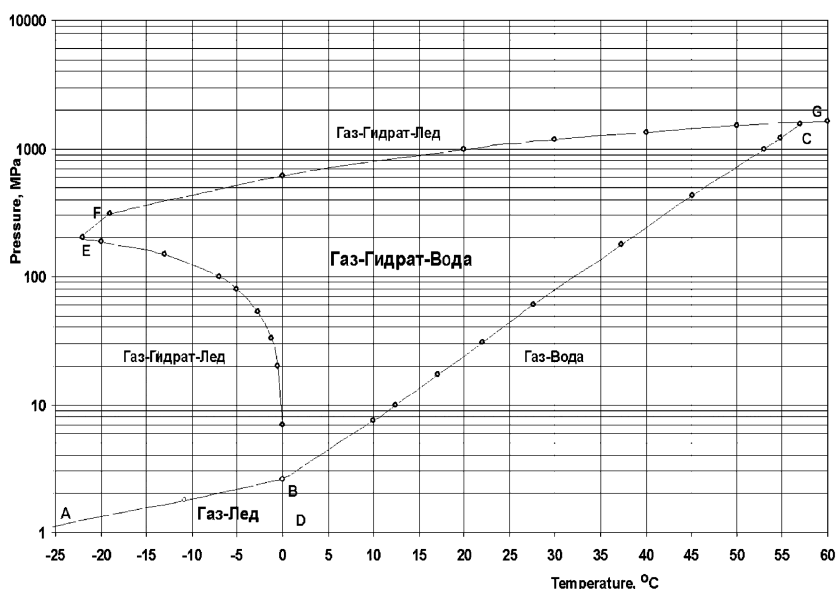


Рис.2. Диаграмма условий существования гидрата метана в координатах давление — температура.

вующие конфигурации молекул-гостей, при этом их геометрические размеры колеблются в пределах 102–173 нм [9]. Современная температура глубинных вод Мирового океана в основном находится в пределах от 0 до +5 °С (средняя около 3–4 °С), что обуславливает глубины начала зоны, в которой могут образоваться и существовать метаногидраты, приблизительно на 300–500 м ниже уровня моря. В приполярных регионах, там где наблюдаются отрицательные температуры вод (до –1,5 °С в приповерхностных водах), метаногидраты могут существовать и при относительно низких давлениях, на небольших глубинах, находясь при этом в метастабильном состоянии. В этих случаях работает механизм самоконсервации (рис.2, площадь в границах А – В – D), когда разложению метаногидрата препятствует ледяная корка, покрывающая его пространственную конфигурацию [10].

Ресурсы

Существуют два основных типа гидратных залежей: первичные и вторичные. Первичные — это те, в которых после их формирования не происходит циклических фазовых переходов гидрат — свободный газ — вода — гидрат. Они обычно приурочены к акваториям, где придонные температуры изменяются крайне медленно и формируются из растворенных в пластовой воде газов, и располагаются в придонных осадках, характеризующихся высокой прочностью гидратов, низкой температурой и малой прочностью вмещающих пород [11].

Большинство природных газов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , N_2 , H_2S и др.) образуют гидраты, которые существуют при определенных термобарических условиях. Область их существования приурочена к морским донным осадкам и к областям многолетнемерзлых пород. Выявлено их широкое распространение в океанах и криолитозоне материков [7, 8]. Реальные газогидраты метана были обнаружены при разработке Мяссояхского материкового месторождения (п-ов Ямал), и в Западной Сибири удалось извлечь газообразный метан [1], который являлся продуктом дегазации газогидратных залежей. Преобладающими природными гидратами являются гидраты метана, его

гомологов и, возможно, диоксида углерода. Гидраты метана рассматриваются как потенциальный источник топлива и, по различным оценкам, их запасы составляют от $1,8 \cdot 10^{14}$ до $7,6 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$ [1, 4, 6, 7]. Газогидраты метана обнаружены также в донных осадках большинства морей и океанов [4, 8], около 90 % площади Мирового океана содержат газогидраты. Они насыщают верхний 200-метровый слой донных осадков, содержатся в поровом пространстве в виде прослоек или линз и в рассеянном придонном состоянии и составляют 10–20 % общего объема осадков. По мнению зарубежных специалистов, ресурсы газогидратных залежей на Земном шаре составляют приблизительно 85–260 тыс. трлн м^3 метана, при этом считается, что в газогидратах углеводородного сырья содержится метана в 100 раз больше, в чем в нефтяных и газовых месторождениях вместе взятых [3, 8].

Экологический аспект

Установлено, что Черное море является наиболее загазованным из морей мира и с глубин 550–600 м до самого дна находится метан с общей концентрацией более 10 $\mu\text{моль/л}$ [11] (около 80 млрд м^3 газообразного метана), а также растворенный в морской воде сероводород низкой концентрации. В отдельных случаях потоки метана поднимаются со дна моря и произвольно поступают в атмосферу, что может привести к его взрыву и экологической катастрофе, как минимум, регионального масштаба. При нарастании концентрации горючих газов в

придонном слое, не связанных в газогидратное состояние, происходит постепенная их дегазация с выделением газообразного метана в виде струек газов, обрамленных конусообразной карбонатной оболочкой, в направлении морской поверхности (так называемых курильщиков), достигающих нескольких десятков метров, что свидетельствует о наличии значительных свободных объемов метана в придонном слое в виде газогидратов [12]. При увеличении поступления свободного газообразного метана из его скоплений под материковым дном в придонный осадок может нарушиться неустойчивое равновесие в этой зоне, при этом горючие газы диффундируют через толщу рыхлого осадка биогенного происхождения и морской воды и спонтанно выбрасываются на поверхность, что может привести к их самовозгоранию. Большие выделения свободного метана, их локальное концентрирование может привести к грандиозному взрыву (так называемая гидратная бомба) с возможными негативными последствиями геологического и экологического характера [6, 7].

Нарушение стабильного состояния природного газогидрата в придонном осадке происходит по причинам чаще всего геологического характера, что сопровождается уменьшением давления или увеличением температуры, а также за счет нарушения устоявшейся циркуляции морских и океанических вод. Вследствие таких процессов в атмосферу Земли спонтанно выбрасываются огромные объемы газообразного метана, которые соизмеримы с половиной мировой газодобычи, что приводит к резкому уменьшению плотности приповерхностного слоя воды, что является серьезной опасностью для морского судоходства (эффект «бермудского треугольника») [1]. Извержения метана, часто сопровождаемые многомесячными факелами горящего газа, влекут за собой ощутимые нарушения достаточно стабильного газового состава атмосферы Земли и имеют отрицательный экологический эффект, что приводит к увеличению концентрации CH_4 в атмосфере на 1 % ежегодно [2].

Шельф морей

Часть молекул газов из линз под высоким давлением постепенно через тонкий материковый слой дренируются в наружный придонный слой, где аккумулируются в рыхлом придонном слое в виде газогидратов и могут достаточно долго находиться в состоянии неустойчивого равновесия при температуре от 0 до +3 °С и давлении более 40–50 атм. Пласты, заполненные гидратами на 50–70 %, непроницаемы для свободных газов, и под такими горизонтами формируются обычные газовые месторождения,

например, материковое Мессояхское газогидратное, у которого верхняя его половина газогидратная, а непосредственно под ней находится свободный газ.

В формировании газогидратных залежей исключительно важную роль играет величина геотермального градиента в пределах зоны образования гидрата и нижележащих подстилающих пород. Верхняя граница зоны образования гидрата в акваториях всегда находится над дном в толще воды, нижняя в материковых породах — в пористых слоях пород и полостях. Исходя из термической характеристики глубоководных районов морей и океанов, а также из фактов накопления большей части осадочных пород и органического вещества в периферийных районах Мирового океана, охватывающих шельфы, континентальные склоны и приконтинентальные глубоководные желоба следует считать наиболее перспективными зонами накопления гидратов горючих газов.

Черное море является источником горючих газов, в первую очередь метана. Он находится в газообразном состоянии в толще морских вод и в газогидратном состоянии в придонных залежах [12], а также в материковой части под морским дном в виде газовой фазы или в клатратном состоянии. Залежи газогидратов характерны и для шельфа Черного моря, при этом запасы метана в гидратном состоянии оцениваются в пределах от 80 млрд м³ до 10 трлн м³ [11, 12].

Залежи газогидратов расположены под морским дном и могут образоваться на любой глубине. В зависимости от размеров слой газогидрата метана обладает колоссальной потенциальной энергией. Если он вырвется наружу, это может привести к экологической катастрофе. Такое произошло ранее с Deepwater Horizont в Мексиканском заливе. Нефтяной бур натолкнулся на залежи газа в виде гигантской линзы под морским дном, что привело к гигантскому выбросу метана, его взрыву, разрушению платформы и нефтяному загрязнению морской акватории.

Газогидратные залежи

Механизм формирования газогидратных залежей определяется многими факторами: термодинамическим режимом разреза пород в регионе, интенсивностью генерации и миграции углеводородов, составом газа, степенью газонасыщенности и минерализации пластовых вод, структурой пористой среды, литологической характеристикой разреза, геотермическим градиентом в зоне гидратообразования и в подстилающих породах, фазовым состоянием гидратообразователей и др. [4]. Для образования гид-

рата необходимыми условиями являются наличие газа, воды, определенного давления и температуры одновременно. Химические связи между молекулами метана отсутствуют. Молекулы воды объединены между собой водородной связью, легко распадаются при понижении давления или повышении температуры (см. рис.2).

Газогидратные залежи — это пласты пород, поры которых заполнены твердыми соединениями: гидратами и свободным газом. Газогидратные месторождения на суше образуются в результате превращения природных газов в обычных газовых месторождениях в гидраты в результате понижения пластовых температур. При этом только часть свободного газа превращается в твердую фазу. Поэтому в современных газогидратных месторождениях поры вмещающих пород заполнены на 50–70 % гидратами, а остальная их часть — свободным газом. Такие залежи образуются также при превращениях в гидраты природных газов, растворенных в пластовых водах [13, 14]. На суше газогидратные залежи по объемам не имеют существенных преимуществ по сравнению с обычными газовыми месторождениями, поэтому их разработку можно отнести на будущее. А в морских осадках и подстилающих горизонтах с глубинами залегания несколько сотен метров их запасы многократно превышают ресурсы любых других видов углеводородного топлива.

С учетом высокой удельной концентрации горючих компонентов в придонных газогидратах и неглубокого залегания над морским материковым дном с глубинами воды от 300 м газогидратные залежи можно рассматривать в ближайшем будущем как реальную альтернативу традиционным (скважины) источникам метана.

По оценкам американских ученых, в зонах гидратообразования акваторий в пределах материковых окраин США ресурсы газа могут достигать 760 трлн м³, а на суше на территории США — лишь 30–50 млрд м³. Материковые пласты, заполненные гидратами на 50–70 %, непроницаемы для свободных газов, и под такими горизонтами формируются обычные газовые месторождения, например, Мессояхское газогидратное, у которого верхняя его половина газогидратная, а непосредственно под ней находится свободный газ. На суше месторождения залегают на глубинах 200–2000 м, а в осадках дна они находятся на глубинах 500–800 м [15]. Зоны гидратообразования в морях, омывающих территорию СНГ, занимают площадь 3–3,5 млн км². Из них около 10 % приходится на акваторию Черного моря [17–19].

Разрушение газогидратных скоплений

Природные газогидраты более равномерно распределены на планете, чем источники нефти и газа. Для их освоения не требуются сверхглубокие скважины, сложные и дорогостоящие системы транспортировки добываемой продукции. Для разработки газогидратных залежей могут быть успешно использованы существующие технологии поиска и разведки, бурения и добычи углеводородных энергоресурсов при их незначительном усовершенствовании. Одной из наиболее важных задач является создание высокоэффективных технологий перевода газа из твердого состояния в свободное непосредственно в пластах. Экономические показатели освоения газогидратных залежей могут быть даже более эффективными, чем в случае месторождений нефти и природного газа.

Прогнозируемые технологии добычи метана из его гидратов основаны на нарушении термодинамического равновесия в системе метан — вода — гидрат метана и базируются на основных свойствах газогидратов, а именно: повышение температуры или снижение давления в пласте ведет к его разрушению с выделением метан-газа [7, 16]. Теоретически увеличение температуры определенного объема метаногидрата на 2–3 °С вследствие подачи в зону добычи горячей воды приводит к постепенному послойному его разрушению с выделением газообразных углеводородов. С энергетической точки зрения данный вариант связан с необходимостью подачи значительных объемов горячей воды (60–70 °С) на глубину нескольких сотен метров с сохранением необходимого положительно температурного градиента. Такой вариант очень дорогой и весьма сомнительный. Непременным условием такого варианта добычи метана является локализация части разрабатываемых залежей созданием над ней герметичного объема типа колокол, полусфера или шатер (так называемая ловушка для газа), соединенного системой аэролифта с поверхностью акватории.

Самый простой способ разработки газогидратных залежей — снижение пластового давления, что достигается за счет отбора свободного газа из гидратонасыщенного пласта или горизонта, залегающего под ним. В результате отбора части объема свободного газа в горизонте падает давление, и метаногидраты разрушаются с выделением газовой фазы. Особенностью этой технологии является постепенное снижение пластового давления в конкретном участке, в противном случае, при резком снижении давления, процесс выделения газовой фазы резко прекра-

щается по причине самоконсервации структуры газогидрата. Известно, что подача в скважину ингибиторов гидратообразования (метанол, водные растворы галоидов, концентрированный раствор морской воды и др.) смещает верхнюю границу существования гидратов в зону пониженных температур. Однако данный технологический прием не применим для пластовых залежей газогидратов.

Серьезно рассматриваются и оригинальные методы, в частности, локальный электромагнитный нагрев с помощью скважин-электродов, применение электрофазового разряда [20], излучателей высокой частоты, термоакустическое или лазерное воздействие на газогидратный слой и пр. Для решения данной проблемы имеются предложения по замещению метана в газогидратных скоплениях в материковых линзах с использованием газообразной углекислоты [21]. Однако последний метод трудно реализовать, так как газогидрат метана, априори, представляет собой довольно прочную пространственную структуру, труднодоступную для посторонних газов.

Реальные задачи

Япония является одним из основных импортеров газа (95 % всего используемого природного газа) и поэтому целенаправленно работает над проблемой разработки метаногазатных пластов своего шельфа. Ею начат первый в мире натурный эксперимент по добыче метан-газа из метаногазатов [22]. Россия является основным экспортером газа в Европе. Она уделяет большое внимание разработке газогидратных месторождений прибрежного шельфа и проводит первые пробные бурения. Россия создала уникальную многопрофильную экспериментальную установку по изучению условий образования и разрушению метаногазатов [13, 23] и давно обратила внимание на шельф морей Северного Ледовитого океана как на дополнительный источник практически неограниченных запасов горючих газов. В Охотском море и северных морях проводится глубоководное бурение газогидратных скоплений [14, 24]. В поле зрения российских ученых находятся также криолитоны метаногазатов озера Байкал.

В Институте газа НАН Украины начат комплекс исследований процессов образования газогидратов природного газа и условий их диссоциации (разрушения) с выделением газообразного метана [25]. С этой целью прорабатывается вариант возможного замещения газогидрата метана гидратами диоксида углерода.

Интересен вполне реальный вариант практического использования свойства метаногазатов при определенных условиях к самоконсервации с последующей целью длительного сохранения метан-газа в газогидратном состоянии и транспортировки его на большие расстояния [21, 26, 27].

Технологические аспекты добычи метана из газогидратов

Добыча метана из скоплений в придонном слое морских акваторий является перспективной по нескольким причинам. При ней не требуются дорогостоящие стационарные буровые установки и тем более плавающие платформы для работы с объектами залегания скоплений газогидратов на глубине 500 м и более над материковой поверхностью морского дна. Существует прямой доступ к газогидратным залежкам. Предлагаемые технологии разработки таких месторождений метаногазатов состоят из следующих последовательных этапов: разрушение части рыхлого придонного слоя газогидрата, сепарация придонного материала от твердых частиц и макрочастиц взвеси, разрушение газогидратосодержащих микрочастиц с выделением газовой фазы (метан), транспорт и сбор газообразных компонентов на поверхности морской акватории.

Основную часть агрегата для добычи метана выполняют обычно в виде колокола, полусферы или конуса, обращенных открытой частью в сторону осадка. Разрыхление придонного осадка и перевод его во взвешенное состояние осуществляют, как правило, механическим способом с применением шнекообразных механизмов типа винт Архимеда, или ковшеобразного устройства дискретного действия типа грейфер, или с помощью гидромониторов с использованием остронаправленной струи морской воды, а сепарацию взвеси от макрочастиц осуществляют с использованием специальных сеток. Предлагается вариант сбора газа из донных фонтанов метаносодержащих залежей с помощью куполообразного газосборника с подачей метана в промежуточную емкость газгольдера на платформе [28]. Известен способ разрушения придонной массы вертикальным шнеком или пропеллерной мешалкой [29–31] с последующей подачей пульпы на платформу и выделением из нее газовой фазы. Указанные технологические приемы энергозатратны и малоперспективны. Финальную сепарацию метана предлагают осуществлять непосредственно на плавсредстве или в специальной промежуточной ем-

кости, расположенной между дном и поверхностью морской акватории. Все агрегаты, как правило, стабилизируют в пространстве с помощью системы тросов и якорей.

Предлагается альтернативный вариант конструкции агрегата для добычи метана из рыхлого придонного осадка, содержащего газогидраты, включающий устройства для разрушения осадка с помощью автономных и управляемых гидромониторов, последовательную сепарацию взвеси с выделение микрофазы, специальное устройство для обработки взвеси звуковыми колебаниями в широком диапазоне частот и дополнительной обработки газообразной взвеси инертным газом или устройство для возможности реверса газовой фазы, транспортируемой на поверхность водоема без промежуточной емкости [32, 33]. Предлагаемый агрегат соединен с плавсредством системой тросов и дополнительно оборудован специальным мобильным автономным устройством для стабилизации его в пространстве и возможного перемещения в горизонтальной плоскости на заданную глубину погружения в толщу придонного осадка

Комплексный анализ уже известных технологических приемов и аппаратурного оформления процесса извлечения метана из газогидратных отложений морских акваторий позволяет надеяться на практическую реализацию важной проблемы современности.

Список литературы

1. Клименко А.П. Клатраты. — Киев : Наук. думка, 1989. — 73 с.
2. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. — М. : Недра, 1974. — 208 с.
3. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты. — М. : Химия, 1980. — 296 с.
4. Макогон Ю.Ф. Природные газовые гидраты : Распространение, модели образования, ресурсы // Рос. хим. журн. — 2003. — Т. 48, № 3. — С. 70–79.
5. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты : Исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Рос. хим. журн. — 2003. — Т. 48, № 3. — С. 5–18.
6. Колетт Т.С., Льюис Р., Такаши У. Растущий интерес к газовым гидратам // Нефтегазовое обозрение. — 2001. — Т. 6, № 2. — С. 38–54.
7. Соловьев В.А. Природные газогидраты как потенциальное полезное ископаемое // Рос. хим. журн. — 2003. — Т. 48, № 3. — С. 59–69.
8. Кэрролл Дж. Гидраты природного газа. — М. : Технопресс, 2007. — 316 с.
9. Инербаев Т.М. Динамические, термодинамические и механические свойства газовых гидратов структуры // Рос. хим. журн. — 2003. — Т. 48, № 3. — С. 19–27.
10. Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина, Квон В.Г. Эффект самоконсервации газовых гидратов // Газов. пром-сть. Спецвып. «Газовые гидраты». — 2006. — С. 36–46.
11. Корсаков О.Д., Ступак С.Н., Бяков Ю.А. Черноморские газогидраты — нетрадиционный вид углеводородного сырья // Геол. журн. — 1991. — № 5. — С. 67–75.
12. Шнюков Е.Ф., Старостено В.И., Коболев В.П. К вопросу о газогидратности донных отложений Черного моря // Геодинамика, тектоника и флюидодинамика нефтегазовых районов Украины : Тез. докл. VII Междунар. конф. — Симферополь, 2007.
13. Крылов О.В. К вопросу об энергоресурсах : Метан из газогидратных месторождений // Катализ в промышленности. — 2005. — № 3. — С. 61–62.
14. Попков В.И., Соловьев В.А., Соловьева Л.П. Газогидраты — продукт глубинной дегазации Земли // Реология, география и глобальная энергия. — 2012. — № 3. — С. 57–66.
15. Дядин Ю.А., Гушин А.Л. Газовые гидраты // Сорос. образоват. журн. — 1998. — № 3. — С. 55–64.
16. Эгер Д.А., Кичигин А.Ф., Балакирев Ю.А. Проблема добычи метана из морских газогидратных месторождений. — Киев, 2007. — 358 с.
17. Лавошник А.С., Дамрин В.Я., Сорокина Т.Б. Реализация потенциала газогидратных месторождений природного газа в Украине // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2014. — № 1. — С. 3–10.
18. Шнюков Е.Ф. Газогидраты метана в Черном море // Геология и полезные ископаемые океана. — 2005. — № 2. — С. 41–52.
19. Васильев А.В., Дмитриев Л.И. Оценка пространственного распространения и запасов газогидратов в Черном море // Геология и геофизика. — 2002. — Т. 43, № 7. — С. 672–684.
20. Резун А.Р., Голень Ю.В., Денесюк Т.Д., Позднеев В.А. Разработка и внедрение технологического процесса электрофазоразрядного разрушения донных грунтов // Наука и инновации. — 2007. — № 3. — С. 50–54.
21. Жук Г.В., Пятничко А.И., Крушневич С.П., Крушневич В.Т., Федоренко Д.С., Сидорченко Д.Д. Технология добычи, хранения и транспортировки гидратов : Перспективы Украины // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Энергоэффективность — 2013» (Киев, 14–16 окт. 2013 г.). — Киев, 2013. — С. 52–54.
22. Бородин К. В Японии начат 1-й в мире эксперимент по добыче метаногидратов. Эл. ресурс: — <http://energo-news.ru/archives/90046/>
23. Обжиров А.И., Агеев А.А., Шакиров Р.Б. и др. // Газовые гидраты в Охотском море. Их экономическое и экологическое значение. Подводные технологии и мир океана. — Владивосток : Ин-т океанологии РАН, 2002–2006 гг.

24. Истомин В.А., Нестеров А.Н., Чувилин Е.М., Квон В.Г., Решетников А.М. Разложение гидратов различных газов при температуре ниже 273 К // Газохимия. — 2008. — № 3. — С. 30–44.
25. Wang W., Bray C., Adams D., Cooper A. Methane storage in dry water gas hydrates // J. Am. Chem. Soc., 2008. — Vol.130. — P. 11608–11609.
26. Жук Г.В., Пятничко А.И., Крушневич С.П., Федоренко Д.С. Перспективы метаногидридных технологий в Украине // Энерготехнологии и ресурсозбережение. — 2013. — № 3. — С. 10–17.
27. Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г., Хасанов М.К. Нагнетание газа в пористый резервуар, насыщенный газом и водой // Теплофизика и аэромеханика. — 2005. — Т. 12, № 4. — С. 645–656.
28. Пат. 2078199 РФ, МПК (2006.01) E 21 В 43/01. Способ добычи газа в открытом море / Ф.А.Шестаченко. — Оpubл. 27.04.97.
29. Пат. 2412337 РФ, МПК (2006.01) E 21 В 43/01. Способ добычи газа из газовых гидратов донных отложений / О.М.Хлыстов, Нишио Шинья, М.А.Грачев. — Оpubл. 27.06.07.
30. Пат. 2403379 РФ, МПК (2006.01) E 21 В 43/01. Способ добычи газа из придонных скоплений газовых гидратов / Т.В.Матвеева, В.А.Соловьев, Л.Л.Мазуренко. — Оpubл. 10.11.2010, Бюл. 31.
31. Пат. 2491414 РФ, МПК E 21 В 43/01. Способ подводной добычи углеводородов и устройство для его осуществления / А.В.Егоров, Р.И. Нигматулин, А.Н. Рожков, А.М. Сагалевич, Т.А. Дозоров. — Оpubл. 27.08.13.
32. Денисов А.А. К вопросу добычи метана из газогидратных скоплений придонного слоя морских акваторий // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Энергоэффективность – 2013», Киев, Укр., 14–16 окт. 2013 г. Киев, 2013. — С. 77–78.
33. Пат. на винахід 102459 Укр., МПК (2006.01) E 21 В 43/01. Агрегат для видобутку метану з придонного осаду вільних акваторій / О.О.Денисов, К.О.Денисов, М.О.Денисов, О.А. Шамрай. — Оpubл. 10.07.2013, Бюл. № 13.

Поступила в редакцию 17.11.14

Денисов О.О.¹, докт. техн. наук,
Денисов М.О.², кан. техн. наук, **Денисов К.О.²**

¹ *Інститут газу НАН України, Київ*

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: eir@ukr.net

² *Національний технічний університет України «КПІ», Київ*

пр. Перемоги, 37, 03057 Київ, Україна

Метаногідрати морських акваторій

Інтенсивний розвиток різних галузей промисловості, транспорту і авіації за останнє сторіччя в історії людства при досить обмежених традиційних джерелах енергоносіїв зумовило пошук альтернативних джерел енергії для задоволення життєво необхідних потреб людини. Одним з альтернативних і можливих джерел природного газу є гідратовмісні скупчення метану в надрах Землі та у акваторіях Світового океану, доступні більшості країн світової спільноти. За різними оцінками, запаси вуглеводнів у гідратному (клатратному) стані оцінюються астрономічними цифрами (1800–7500 трлн м³ вуглеводнів). Газогідрати є продуктом глибинної дегазації Землі і можуть знаходитися у материкових породах у вигляді порових вкраплень, «лінз», а також у придонних шарах, подстилаючих дно морів та океанів, так звані шельфові скупчення. Стабільний стан газогідратів відповідає температурам від 271 до 277 К та тиску 50 атм та більше. Вилучення метану з газогідратних скупчень можливо шляхом руйнування його досить стійкого стану, що досягається за рахунок зниження пластового тиску або локального підвищення температури газогідратного шару. Економічні показники освоєння газогідратних покладів можуть бути навіть більш ефективними, ніж у випадку родовищ нафти та природного газу. *Бібл. 33, рис. 2.*

Ключові слова: газові гідрати, будова метаногідратів, ресурси, шельф, вилучення метану.

Denisov A.A.¹, Doctor of Technical Science,
Denisov N.A.², Candidate of Technical Science, **Denisov K.A.²**
¹ **The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev**
 39, ul. Degtyarevskaya, 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: eir@ukr.net
² **The National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev**
 37, Pobedy ave, 03057 Kiev, Ukraine

Methane Hydrates Marine Areas

Intensive development of various industries, transport and aviation over the last century in human history, with a rather limited traditional sources of energy required to find alternative sources of energy to meet vital human needs. One of the alternatives and possible sources of natural gas are methane hydrate-accumulation in the bowels of the earth and waters of the oceans, available to most countries of the world community. According to various estimates, reserves of hydrocarbons in the hydrate (clathrate) state estimated astronomical figures of 1,800 bln m³ up to 7,500 bln m³ hydrocarbons. Gas hydrates are a product of deep degassing of the Earth and can be located in the continental rocks as pore inclusions, «lens», and in the bottom layers, adjoining to seabed and ocean floor, the so-called offshore cluster. Stable state corresponds to temperatures of gas hydrates 271 to 277 K and pressure 50 atm or more. Release of methane from gas hydrate accumulations possible violations by its fairly steady state, which is achieved by reducing the reservoir pressure or temperature increase local gas hydrate layer. Economic indicators of the development of gas hydrate deposits can be even more effective than in the case of oil and natural gas. *Bibl. 33, Fig. 2.*

Key words: gas hydrates, genesis, structure of methane hydrates, resources, shelf, methane extraction.

References

1. Klimentenko A.P. Clathrates. Kiev : Naukova Dumka, 1989, 73 p. (Rus.)
2. Makogon Yu.F. Natural gas hydrates. Moscow : Nedra, 1974, 208 p. (Rus.)
3. Byk S.S., Makogon Yu.F. Gas hydrates. Moscow : Chemistry, 1980, 296 p. (Rus.)
4. Makogon Yu.F. Natural gas hydrates : Distribution, models of education, resources. *Russian him. zhurnal [Russian Chemical Journal]*, 2003, 48 (3), pp. 70–79. (Rus.)
5. Kuznetsov F.A., Istomin V.A., Rodionov T.V. Gas hydrates : Historical review, current status and future prospects. *Russian him. zhurnal [Russian Chemical Journal]*, 2003, 48 (3), pp. 5–18. (Rus.)
6. Colette T.S., Lewis R., Takashi W. Growing interest in gas hydrates. *Oilfield Review*, 2001, 6 (2), pp. 38–54.
7. Soloviev V.A. Natural gas hydrates as a potential mineral resources. *Russian him. zhurnal [Russian Chemical Journal]*, 2003, 48 (3), pp. 59–69. (Rus.)
8. Keroll J. Natural gas hydrates. Moscow : Tehnoproess, 2007, 316 p. (Rus.)
9. Inerbaev T.M. Dynamic, thermodynamic and mechanical properties of gas hydrate structure. *Russian him. zhurnal [Russian Chemical Journal]*, 2003, 48 (3), pp. 19–27. (Rus.)
10. Istomin V.A., Yakushev V.S., Makhonina, Kwon V.G. *Self-preservation effect of gas hydrates. Gas industry. Special Issue «Gas Hydrates»*, 2006, pp. 36–46. (Rus.)
11. Korsakov O.D., Stupak S.N., Byakov Yu.A. Black Sea gas hydrates is an unconventional kind of hydrocarbons. *[Geological zhurnal]*, 1991, (5), pp. 67–75. (Rus.)
12. Shnyukov E.F., old age VI, Kobolev VP On the issue of gas hydrate sediments of the Black Sea. *[Geodynamics, tectonics and fluid dynamics of oil and gas regions of Ukraine : Tez. dokl. VII International konferentsii]*. Simferopol, 2007.
13. Krylov O.V. On the issue of energy resources: methane hydrate deposits. *[Catalysis in industry]*, 2005, (3), pp. 61–62. (Rus.)
14. Popkov V.I., Soloviev V.A., Solovyov L.P. Gas hydrates is a product of deep degassing of the Earth. *[Rheology, geography and global energy]*, 2012, (3), pp. 57–66. (Rus.)
15. Dyadin Yu.A., Gushchin A.L. Gas Hydrates. [Soros Educational Journal], 1998, (3), pp. 55–64. (Rus.)
16. Eger D.A., Kichigin A.F., Balakirev Yu.A. The problem of methane production from marine gas hydrate deposits. Kiev, 2007, 358 p. (Rus.)
17. Lavoshnik A.S., Damrin V.Ya., Sorokina T.B. Realizing the potential of gas hydrate deposits of natural gas in Ukraine. *[Energy Technologies and Resource Saving]*, 2014, (1), pp. 3–10. (Rus.)
18. Shnyukov Ye.F. Methane hydrates in the Black Sea. *[Geology and Mineral Resources Oceane]*, 2005, (2), pp. 41–52. (Rus.)

19. Vasiliev A.V., Dmitriev L.I. Evaluation of the spatial distribution and stocks of gas hydrates in the Black Sea. [*Geology and Geofizics*], 2002, 43 (7), pp. 672–684. (Rus.)
20. Rezun A.R., Golen Yu.V., Denesyuk T.D., Pozdneev V.A. Development and implementation of process elektrofazorazryadnogo razrucheniya bottom soils. [*Science and Innovation*], 2007, (3), pp. 50–54. (Rus.)
21. Zhuk G.V., Pyatnichko A.I., Krushnevich S.P., Krushnevich V.T., Fedorenko D.S., Sidorchenko D.D. Technology, production, storage and transportation of hydrates : Ukraine's prospects. [*Abstracts of the International Scientific-Technical Conference «Energy Efficiency – 2013»*], Kiev, Ukraine, Oct. 14–16, 2013. Kiev, 2013, pp. 52–54. (Rus.)
22. Borodin K. In Japan launched the 1st in the world for the extraction of methane hydrates experiment. (<http://energo-news.ru/archives/90046/>) (Rus.)
23. Obzhairov A.I., Ageev A.A., Shakirov R.B. Gas hydrates in the Okhotsk Sea. Their economic and ecological importance. Underwater technology and the world ocean. – Vladivostok : Institut okeanologii RAN, 2002–2006. (Rus.)
24. Istomin V.A., Nesterov A.N., Chuvilin E.M., Kwon V.G., Reshetnikov A.M. Hydrates decompose various gases at temperatures below 273 K. [*Gasochimija*], 2008, (3), pp. 30–44. (Rus.)
25. Wang W., Bray C., Adams D., Cooper A. Methane storage in dry water gas hydrates. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, pp. 11608–11609.
26. Zhuk G.V., Pyatnichko A.I., Krushnevich S.P., Fedorenko D.S. Prospects metanogidnyh technologies in Ukraine. [*Energy Technologies and Resource Saving*], 2013, (3), pp. 10–17. (Rus.)
27. Shagapov V.S., Musakaev N.G., Hasanov M.K. Injecting gas into the porous reservoir saturated with gas and water. [*Thermophysics and Aeromechanics*], 2005, 12 (4), pp. 645–656. (Rus.)
28. Pat. 2078199 RF, IPC (2006.01) E 21 B 43/01. The method of gas production in the open sea. Shestachenko F.A. – Publ. 27.04.97. (Rus.)
29. Pat. 2412337 RF, IPC (2006.01) E 21 B 43/01. The method of gas production from gas hydrate sediments. Khlystov O.M., Shinya Nishio, Grachev M.A. – Publ. 27.06.07. (Rus.)
30. Pat. 2403379 RF, IPC (2006.01) E 21 B 43/01. The method of gas production from the bottom of gas hydrate. Matveeva T.V., Soloviev V.A., Mazurenko L.L. – Publ. 10.11.10, Bull. 31. (Rus.)
31. Pat. 2491414 RF, IPC E 21 B 43/01. Method pdvodnoy hydrocarbon production and device for its implementation. Egorov A.V., Nigmatulin R.I., Rozhkov A.N., Sagalevich A.M., Watches T.A. – Publ. 27.08.13. (Rus.)
32. Denisov AA On the issue of methane production from gas hydrate accumulations of the bottom layer of sea areas. *Abstracts of the International Scientific Conference «Energy Efficiency – 2013»*, Kiev, Ukraine, Oct. 14–16, 2013. Kiev, 2013, pp. 77–78. (Rus.)
33. Pat. for vinahid 102459 Ukr, IPC (2006.01) E 21 B 43/01. Unit for methane vidobutku s bottom siege vilnih akvatoriy. Denisov O.O., Denisov K.O., Denisov M.O., Shamrai O.A. – Publ. 10.07.13, Bull. 13. (Ukr.)

Received November 17, 2014