

---

---

## ОБЗОР МИРОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДОБЫЧИ ГАЗА ИЗ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

А.Е. Воробьев, А.В. Янкевский, М.В. Голубченко

Кафедра нефтепромысловой геологии, горного и нефтегазового дела  
Российский университет дружбы народов  
Подольское ш., д. 8/5, Москва, Россия, 115093

В работе анализируются мировые способы добычи природного газа из твердых газовых гидратов, а также недостатки, которые возникают при использовании данных методов. Рассматриваются примеры извлечения природного газа из газовых гидратов методами разгерметизации, нагрева и введение ингибитора. Рассмотрены такие сложности, как самопроизвольно газифицирующий газовый гидрат при снижении давления или повышении температуры, а также тот факт, что снижение давления без подвода тепла приводит к эндотермическому охлаждению.

**Ключевые слова:** гидратообразователи, гидратный газ, разложение гидрата, экзотермическая реакция, декомпрессия, зона разложения, каталитическая реакция.

Традиционные ресурсы энергии на Земле ограничены и распределены на планете достаточно неравномерно. Уже сегодня в ряде стран импорт энергии превышает 98% (Япония, Корея и др.) и число стран — импортеров энергии растет. В такой ситуации энергетическая проблема может быть решена за счет природных газовых гидратов. В недрах Земли и в акваториях Мирового океана существуют практически неограниченные ресурсы природного газа в твердом гидратном состоянии, доступные большинству стран мирового сообщества. Потенциальные ресурсы гидратного газа оцениваются специалистами в  $1,5 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$  [5].

Проблема выявления и освоения залежей газогидратов чрезвычайно актуальна. Ряд стран имеют программы по изучению и промышленному освоению природных газогидратов. Разработка ресурсов природных газогидратов будет способствовать не только экономическому развитию отдельных стран, но и политической стабильности в мире. Исчезнет необходимость борьбы за источники энергии, не понадобятся огромные затраты на транспорт импортируемой энергии [5].

Гидраты относятся к веществам, в которых молекулы одних компонентов размещены в полостях решетки между узлами ассоциированных (1) молекул другого компонента.

Молекулы гидратообразователей в полостях между узлами ассоциированных молекул воды решетки гидрата содержатся с помощью вандерваальсовых сил. Гидраты образуются в виде двух структур, полости которых заполняются молекулами гидратообразователей частично или полностью.

В  $1 \text{ м}^3$  газогидратов может содержаться 160—180  $\text{м}^3$  метана при нормальных условиях, при этом объем занят газом в гидрате не превышает 20%. Поэтому с  $1 \text{ м}^3$  газогидратов дополнительно можно получить около  $0,87 \text{ м}^3$  талой структуриро-

ванной воды. Удельный объем воды при переходе в гидратную форму увеличивается на 26—32% [5].

Препятствуют осадочные породы дна океана — именно на них и происходит гидратообразование. Взаимодействуя с осадочными породами дна, гидрат не может всплыть.

Существующие патенты базируются на следующих основных способах извлечения природного газа из газовых гидратов.

**Разгерметизация.** Суть: если давление, оказываемое на газогидрат, понизить ниже уровня фазового равновесия, газогидрат распадется на газ и воду.

Достоинства: невысокие затраты; простота процесса; быстрая добыча больших объемов.

Недостатки: образовавшаяся вода при низких температурах может закупорить оборудование.

**Нагревание.** Суть: при нагревании газогидраты разлагаются на газ и воду.

Способы подвода тепла: впрыскивание теплоносителя; циркуляция горячей воды; нагрев паром; нагрев электричеством.

Достоинства: простота процесса.

Недостатки: высокие затраты энергии; медленное разложение газогидратов; постоянное увеличение количества подводимой теплоты (при разложении газогидраты поглощают тепло).

**Введение ингибитора.** Суть: ввод в газогидрат ингибитора для нарушения фазового равновесия и его разложения на газ и воду.

Ингибитор: пересыщенный раствор хлорида или бромиды кальция; морская вода.

Достоинства: контроль над объемами получаемого газа за счет изменения объемов введенного ингибитора.

Недостатки: высокая цена; медленное протекание химических реакций; экологическая опасность.

В последнее время в странах, обладающих огромными ресурсами газовых гидратов, активизировался поиск инженерных решений проблемы добычи углеводородов из газовых гидратов. Сложность и необычность этой проблемы в том, что газовый гидрат — твердый материал, самопроизвольно газифицирующий (2) при снижении давления или повышении температуры. Но снижение давления без подвода тепла приводит к эндотермическому охлаждению (3), контактная поверхность покрывается коркой льда, которая ограничивает диффузию и дальнейшее образование газа, теплоперенос внутри газового гидрата. Во многих случаях это тепло необходимо подводить в грунт на большую глубину, для чего разработан ряд методов, среди которых рассмотрим следующие [1].

**Метод получения углеводородов из газовых гидратов, предложенный McGuire [US Pat. N 4424866, E 21 B 043/24, January 10, 1984].** Метод заключается в подаче горячих пересыщенных растворов  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{CaBr}_2$  или их смеси под давлением вниз по скважине к зоне залегания газовых гидратов. Вода газового гидрата абсорбируется солями с выделением тепла. Таким образом, эти растворы способствуют разложению твердых газовых гидратов и освобождению содержащегося в них природного газа.

**Метод и аппаратура получения углеводородов из газовых гидратов, предложенные Elliott et al. [US Pat. N 4424858, E 21 B 033/12, January 10, 1984].** Суть метода состоит в подаче в зону залегания газовых гидратов относительно теплой морской воды или воды, взятой с уровня выше уровня залегания газовых гидратов. Подача осуществляется через аппарат, обеспечивающий контакт с газовым гидратом, что приводит к разложению гидрата. Затем жидкость переносится в другую часть аппарата, неся захваченные пары углеводородов в виде пузырей, которые могут быть легко отделены от жидкости. После короткой процедуры запуска, процесс и аппаратура работают в самоподдерживающемся режиме.

**Метод и аппаратура для разложения газовых гидратов с использованием пара или другого нагретого газа или жидкости, предложенные Heinemann et al. [US Pat. N 6028235, C 07 C 007/20, February 22, 2000].** Метод основан на использовании устройства, помещаемого рядом с газовым гидратом или внутри его, позволяющего нагревать газовый гидрат газом или жидкостью (предпочтительно паром). Газовый гидрат может быть подвергнут нагреву непосредственно газом или жидкостью или косвенно через теплопроводящую катушку или канал. Высокая температура газа или жидкости приводит к разложению газового гидрата в соответствующие газовую и водную фазы. После разложения газовый компонент может быть собран для дальнейшего хранения, транспортировки или использования.

**Метод и аппаратура для разложения газовых гидратов, предложенные Chatterji et al. [US Pat. N 5713416, E 21 B 43/24, February 3, 1998].** Метод основан на сочетании стадий: экзотермической химической реакции жидкой кислоты и жидкой щелочи, в результате чего образуется горячий солевой раствор; контакта газового гидрата с горячим солевым раствором с разложением по крайней мере части газового гидрата; подъем водно-газовой смеси из скважины; отделение природного газа от солевого раствора [2].

Другие способы решения этой проблемы подробно рассмотрены в монографии [E.D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, N.Y., Marcell Dekker, 1990], где предлагаются схемы декомпрессии (4), создания потока пламени, микроволновое воздействие или даже захоронение ядерных отходов.

Приведенные способы добычи углеводородов из газовых гидратов обладают рядом существенных недостатков. Так, использование растворов солей осложняется проблемой коррозии труб и оборудования, создание потока пламени связано с проблемами управления этим «подземным пожаром».

Методы с использованием жидких органических растворителей малоэкономичны ввиду больших и неизбежных их потерь и экологических проблем. Эффективное микроволновое воздействие также требует теплоподвода. Захоронение саморазогревающихся ядерных отходов при несомненном преимуществе непосредственного контакта источника тепла с газовыми гидратами также связано с экологическими проблемами, защитой от радиации и т.д.

Наиболее оптимальной из предложенных ранее является схема декомпрессии, т.е. снижения давления в пласте, но эта схема также неизбежно требует решения проблем подвода тепла по крайней мере компенсирующего теплоту разложения газовых гидратов. Закачка воды (или пара) с последующим возвратом газо-во-

дной пульпы приводит к стабилизации газовых гидратов и требует существенного повышения температуры, особенно при больших глубинах залегания газовых гидратов. Кроме того, здесь возникают проблемы теплопотерь при транспортировке горячей воды (или пара) «сверху вниз», которые дополнительно могут приводить к неблагоприятному экологическому режиму вокруг скважины [3].

Таким образом, основным условием, характерным для всех способов добычи природного газа из газовых гидратов, является необходимость подвода тепла к зоне разложения. Одним из источников тепла может служить природный газ, содержащийся в газовых гидратах.

Наиболее близким по технической сути к данному предлагаемому изобретению является способ добычи природного газа из твердых газовых гидратов, предложенный Agee, et al. [US Pat. N 5950732, C 10 G 002/00, September 14, 1999]. Суть этого способа заключается в использовании системы для переработки природного газа, получаемого из газовых гидратов, в сжижаемые углеводороды на океанской платформе, включающей судно, подсистему позиционирования судна над зоной залегания газовых гидратов, аппарат для добычи газовых гидратов, соединенный с системой отделения газа от гидратов и перекачки газа от места добычи на судно, подсистему конверсии газа для преобразования газа в сжижаемые углеводороды, подсистемы хранения и удаления. Избыток энергии, вырабатываемой в подсистеме газовой конверсии (5), используется в системе повсеместно. Однако данный способ не решает проблему эффективного подвода тепла к зоне разложения газового гидрата. Изобретение решает задачу создания нового эффективного способа подвода тепла к зоне разложения газовых гидратов и, соответственно, добычи из них природного газа [4].

Задача решается способом добычи природного газа из газовых гидратов путем подвода тепла в зону разложения газовых гидратов, причем теплоподвод осуществляют за счет проведения в зоне разложения газовых гидратов экзотермической каталитической реакции с удельным тепловыделением, превышающим теплоту диссоциации твердого газового гидрата. В качестве каталитической реакции используют окисление или электрохимическое окисление метана в синтез-газ или частичное окисление метана до  $\text{CO}_2$  и воды или окислительную димеризацию метана или окисление метана в метанол. Выделившийся газ подвергают дополнительной химической переработке непосредственно в зоне добычи.

Способ получения гидрата метана либо иного газа согласно патенту (GB 2347938 A, 2000, C 07 C 7/152). Газ реагирует с водой в реакционном сосуде с образованием гидрата при давлении и температуре, необходимыми для образования гидрата. Верхняя часть сосуда заполнена газовой фазой, нижняя — жидкой фазой. Вода распыляется через сопла, находящиеся в верхней части реакционного сосуда. Для образования капель жидкости также может использоваться ультразвуковая вибрирующая пластина в газовой фазе, содержащей гидратообразующую субстанцию. Ультразвуковая вибрирующая пластина используется для разрушения гидратных оболочек на поверхности больших капель воды, что приводит к реакции всей жидкой капли с образованием гидрата.

Изобретение относится к способам добычи и первичной переработки природного газа из твердых газовый гидратов [1].

Как видно из приведенных примеров, проведение контролируемых экзотермических каталитических реакций в зоне залегания газовых гидратов позволяет использовать выделяющееся тепло для разложения газовых гидратов и соответственно дает возможность промышленной добычи природного газа из газовых гидратов. При этом продукты реакций являются весьма ценным химическим сырьем, которое можно использовать как непосредственно в качестве топлива (например, водород или метанол), так и для дальнейших химических превращений (например, получения более тяжелых углеводородов в процессах Фишера-Тропша, окислительной димеризации и др.). Отметим, что для стабильной работы автотермических каталитических реакторов необходим подвод окислителя (например, атмосферного кислорода) и начальный (пусковой) нагрев реактора до температуры проведения реакции [2].

Таким образом, предлагаемые способы дают новый эффективный метод решения комплексной проблемы добычи газов из природных твердых газовых гидратов.

#### ПРИМЕЧАНИЯ

- (1) Ассоциированные молекулы — реальные частицы вещества в конкретных физических условиях.
- (2) Газификация — это процесс превращения твердого топлива в смесь горючих газов газифицирующими агентами (преимущественно окислителями) при высоких температурах.
- (3) Эндотермическая реакция — химические реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты.
- (4) Декомпрессия — уменьшение давления.
- (5) Конверсия — преобразование, обмен, замена.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Банк патентов. URL: <http://bankpatentov.ru/node/340861.html> (дата обращения 20.02.2008).
- [2] Патенты России. URL: <http://ru-patent.info/21/6569/2169834.html>
- [3] Реестр российских патентов. URL: <http://bd.patent.su/2370000-2370999/pat/serv1/servletc97d.html>
- [4] Аналитический центр при правительстве РФ. URL: <http://ac.gov.ru/files/publication/a/1437>
- [5] *Педченко М.М., Педченко Л.А.* Газогидратные технологии в нефтегазовой отрасли. Полтава, 2012.

## WORLD SURVEY OF TECHNOLOGY OF GAS PRODUCTION FROM GAS HYDRATES

**A.E. Vorobiev, M.V. Golobthenko, A.V. Yankevsky**

Chair of of Petroleum Geology, mining and petroleum engineering  
Peoples' Friendship University of Russia  
*Podolsk highway, 8/5, Moscow, Russia, 115093*

The work analyzes the world's methods of extracting natural gas from the solid gas hydrates, as well as disadvantages that arise when using these methods. The examples of natural gas extraction from gas hydrates methods depressurization, heating and the addition of an inhibitor. Considered such difficulties as the gasifying gas hydrate spontaneously pressure reduction or temperature increase, and the fact that the pressure reduction without heat input leads to endothermic cooling.

**Key words:** hydrate formation, hydrated gas, decomposition of gas hydrate, exothermic reaction, decompression, decomposition area, catalytic reaction.

## REFERENCES

- [1] Bank of patents. URL: <http://bankpatentov.ru/node/340861.html> (data obrashheniya 20.02.2008).
- [2] Patents of Russia. URL: <http://ru-patent.info/21/6569/2169834.html>
- [3] Reestr of Russian patents. URL: <http://bd.patent.su/2370000-2370999/pat/serv1/servletc97d.html>
- [4] Analitical centr of government RF. URL: <http://ac.gov.ru/files/publication/a/1437>
- [5] Pedchenko M.M., Pedchenko L.A. Gazogidrates tehnologi of oil and gas industry. Poltava, 2012.