А.Е. Воробьев, В.П. Малюков

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ. ТЕХНОЛОГИИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕТРАДИЦИОННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

2-е издание, исправленное и дополненное

Допущено
Учебно-методическим объединением по образованию в области прикладной геологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по горно-геологическим и нефтяным специальностям

Москва
Российский университет дружбы народов
2009

ББК 35.514
В 75

Утверждено
РИС Ученого совета
Российского университета
дружбы народов

Рецензенты:
доктор технических наук, профессор,
заместитель директора по научной работе ИПКОН РАН *С.Д. Викторов,*
доктор технических наук, профессор, академик РАЕН,
заслуженный изобретатель РФ *Е.В. Крейнин*

Воробьев А.Е., Малюков В.П.
В 75 Газовые гидраты. Технологии воздействия на нетрадиционные углеводороды: Учеб. пособие. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: РУДН, 2009. – 289 с.: ил.

ISBN 978-5-209-03107-9

В учебном пособии рассматриваются современные технологии разработки природных газовых гидратов, приводятся результаты научных исследований, а также практический опыт применения различных способов воздействия на месторождения нетрадиционных углеводородов.

Для студентов очной, очно-заочной, заочной и дистантной форм обучения по специальностям горного и нефтегазового дела, нефтепромысловой геологии, а также специалистов в области технологии и разработки месторождений полезных ископаемых, добычи и резервирования нефти и газа.

ISBN 978-5-209-03107-9 ББК 35.514

© Воробьев А.Е., Малюков В.П., 2009
© Российский университет дружбы народов, Издательство, 2009

50-летию
Российского университета дружбы народов посвящается

Дорогие друзья!

Вашему вниманию предлагаются лучшие книги, изданные в серии «Библиотека классического университета», посвященной пятидесятилетию со дня образования Российского университета дружбы народов. В этой серии опубликовано более 100 монографий, учебников и учебных пособий, рекомендованных к изданию Ученым советом Университета.

За прошедшие пятьдесят лет в Университете подготовлено более 60 тысяч специалистов, в том числе более 5 тысяч кандидатов и докторов наук, которые успешно работают более чем в 170 странах мира. В 1975 году Университет был награжден орденом Дружбы народов за заслуги в деле подготовки специалистов для стран Азии, Африки и Латинской Америки, Ближнего и Среднего Востока, а в 2002 году одна из малых планет Солнечной системы названа в честь Университета – РУДруНа.

В настоящее время в Университете и его филиалах обучается около 30 тысяч студентов, аспирантов, ординаторов, интернов и стажеров из 135 стран мира, представители около 450 народов и национальностей. Успешность выпускников РУДН в карьере и в бизнесе подтверждает качество нашего образования, которое обеспечивается, в частности, высоким уровнем учебников и учебных пособий, написанных выдающимися учеными и педагогами Университета.

В последние годы в Университете активно развиваются совместные международные магистерские программы и программы двойного научного руководства аспирантами с участием ведущих западноевропейских университетов и университетов стран Азии. И безусловно высокое качество подготовки специалистов на уровне требований ведущих университетов мира обеспечивается в Университете посредством издания не только учебников и учебных пособий, но и монографий, в которых отражены результаты фундаментальных исследований наших ученых. Российский университет дружбы народов по праву гордится своим профессорско-преподавательским составом, его вкладом в развитие отечественной науки и образования.

Издание серии «Библиотека классического университета» стало возможным благодаря помощи издательства РУДН и ряда других издательств, которые приняли участие в публикации книг этой серии. Мы высоко ценим их помощь и рассматриваем ее как вклад в развитие лучших традиций отечественного образования и науки, которым Российский университет дружбы народов следует на протяжении 50 лет своего существования.

Ректор РУДН

академик **В.М. ФИЛИППОВ**

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ…… 9

ВВЕДЕНИЕ……. 11

Глава 1. Географо-генетическая классификация газогидратных залежей……. 21
1.1. Субаквальные газогидратные залежи……... 26
1.2. Континентальные «стабильные» газогидратные залежи…….. 30
1.3. Континентальные «метастабильные» газогидратные залежи.. 32

Глава 2. Геология месторождений природных газогидратов…… 39
2.1. Геологическая обстановка в районах скоплений газовых гидратов Охотского моря…….. 42
2.2. Геология месторождений газовых гидратов озера Байкал…… 45
2.2.1. Анализ керна приповерхностных осадков Южного Байкала…….. 46
2.2.2. Анализ главных ионов воды, образовавшейся при разложении байкальских газовых гидратов…….. 48
2.3. Геологическая характеристика месторождения газовых гидратов Маллик (Канада)…… 50
2.3.1. Характеристика и обоснование промышленного освоения газогидратных месторождений……... 50
2.3.2. Геофизические исследования. Изучение кернового материала гидратосодержащих пластов месторождения Маллик. Термобарический разрез…… 53

Глава 3. Субаквальные газогидратные залежи……. 57
3.1. Типизация субаквальных газогидратных залежей……. 58
3.2. Возможные механизмы формирования химического состава катагенного гидратного газа…… 62
3.3. Субаквальные газогидратные залежи как индикатор более глубоких залежей нефти и газа……. 64

Глава 4. Газовые гидраты Охотского моря…… 68
4.1. Газовые гидраты Охотского моря: закономерности формирования и распространения……. 69
4.1.1. Особенности газогидратопроявлений в очагах разгрузки флюидов в Охотском море……. 69
4.1.2. Механизмы формирования газовых гидратов в Охотском море…….. 76
4.1.3. Потенциально газогидратоносные акватории Охотского моря…… 80
4.2. Термобарические параметры и запасы газовых гидратов Охотского моря……. 87

Глава 5. Газовые гидраты озера Байкал……. 94
5.1. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал…… 94
5.1.1. Геофизические свидетельства существования газогидратов в осадках озера Байкал…… 94
5.1.2. Поиски и открытие поддонных метангидратов…… 101
5.2. Новые находки газовых гидратов в донных осадках озера Байкал…….. 112
5.3. Метан бактериального и термогенного происхождения, полученный при разложении газовых гидратов…… 116
5.4. Определение теплопроводности гидратосодержащих осадков озера Байкал…….. 120

Глава 6. Анализ возможных технологий разработки газогидратных залежей……. 126
6.1. Метод понижения давления, используемый для вызова притока газа из гидратного пласта……... 129
6.2. Метод теплового воздействия на газогидратную залежь…….. 131
6.2.1. Практика разработки Мессояхского месторождения газовых гидратов…….. 132
6.2.2. Тепловое воздействие на газогидратную залежь через забой скважины…….. 133
6.2.3. Тепловое воздействие на газогидратную залежь через подошву пласта…….. 134
6.2.4. Совместная разработка залежи высоковязной нефти и гидратных отложений тепловым воздействием…….. 135
6.3. Моделирование добычи газа из гидратов методами понижения давления, нагрева гидратосодержащих пород и комбинированным методом……. 138
6.4. Методика расчета показателей эксплуатации газогидратных залежей…… 142

Глава 7. Разработка технологий теплового воздействия на газовые гидраты месторождения Маллик (Канада)…….. 154
7.1. Схема разработки месторождения вертикальными скважинами……... 154
7.2. Нетрадиционная термическая технология добычи трудноизвлекаемых тяжелых нефтей……. 156
7.3. Принципиальная схема термического метода разработки газогидратной залежи через скважину с веерными горизонтальными окончаниями…….. 161
7.4. Физическая модель термической технологии разработки газогидратной залежи…….. 165

Глава 8. Распределение температуры вдоль скважины при закачке горячего теплоносителя с целью теплового воздействия на газогидратную залежь…….. 170
8.1. Приближенное аналитическое решение задачи определения температуры движущейся по скважине смеси и скорости разложения газовых гидратов…….. 179
8.2. Численный расчет распределения температуры и давления вдоль скважины. Определение дебита метана……... 180

Глава 9. Методы добычи, подготовки и транспортировки гидратного газа из морских газогидратных залежей……... 184
9.1. Тепловой метод добычи газогидратов……. 184
9.2. Депрессионный метод добычи газогидратов…….. 186
9.3. Ингибиторный метод добычи газогидратов……... 186
9.4. Технологические схемы подготовки и транспорта газогидратов газа……... 188

Глава 10. Образование техногенных газовых гидратов в системах трубопроводов в процессе разработки нефтяных и газовых месторождений, транспорта и хранения углеводородов…… 192
10.1. Методы предупреждения образования гидратов углеводородов……... 192

Глава 11. Кинетика и морфология вторичных кристаллов газовых гидратов…… 196
11.1. Первичное образование газогидратов……... 197
11.2. Форма монокристаллов при вторичном образовании газогидратов…….. 201
11.3. О цвете первичных микрокристаллов газогидратов…… 204
11.4. К вопросу образования газовых пузырей…….. 206

Глава 12. Исследование гидратообразования в пористой среде……. 210
12.1. Методика экспериментального определения условий образования гидратов……... 212
12.2. Анализ результатов исследования……. 218

Глава 13. Предупреждение гидратообразования в условиях нефтяных и газовых месторождений и хранения углеводородов……. 222
13.1. Предупреждение гидратообразования в системах сбора и промысловой подготовки газа Заполярного месторождения…... 222
13.2. Технологические потери метанола……... 228
13.3. Ингибиторосберегающие способы отбора газа на ПХГ в каменной соли…… 232

Глава 14. Равновесное условие разложения газовых гидратов, диспергированных в мезопористых средах……... 239
14.1. Влияние размера пор среды на термодинамические условия разложения газовых гидратов…….. 239
14.2. Структура и размеры пор нанопористых материалов (мезопористых мезофаз)…….. 242
14.3. Анализ результатов образования кристаллов гидрата в пористом пространстве……. 247

Глава 15. Превентивные методы борьбы с гидратообразованием в трубопроводах……... 252
15.1. Определение интенсивности нарастания газогидратных отложений на стенках трубопровода…….. 252
15.2. Расчет образования гидратных отложений……... 254
15.3. Способы устранения гидратообразований……... 256

Глава 16. Эффект самоконсервации газовых гидратов…… 262
16.1. Газогидратные технологии хранения и транспорта природного газа…… 264

Глава 17. Экономическая оценка рентабельности добычи газа из газовых гидратов…….. 268

Глава 18. Структура решетки в гидратах I и II типов……. 270

Глава 19. Природное высокомолекулярное сырье нефтегазоконденсатного месторождения……. 273

ЗАКЛЮЧЕНИЕ…….. 276

ЛИТЕРАТУРА…… 283

ПРЕДИСЛОВИЕ

В XX в. огромное внимание в мире уделялось изучению, разведке, освоению месторождений природного газа, представляющих собой обычные (традиционные) газосодержащие скопления углеводородов. Ограниченность и невосполнимость ресурсов свободного природного газа, растущий спрос на этот энергоноситель неизбежно заставят в XXI в. обратить внимание на значительные потенциальные ресурсы природного газа, заключенные в нетрадиционных источниках. К ним относятся метан угленосных толщ, водорастворенные газы подземной гидросферы и природные газовые гидраты (ГГ).

В угленосных толщах угольных бассейнов мира содержится (по различным оценкам) от 85 до 262 трлн. $м^3$ метана, добыча которого тесно связана с рядом технологических и экономических проблем. Современные технологии предполагают эффективное извлечение метана при неглубоком залегании угольных пластов большой мощности и высокой газонасыщенности, там, где возможно применение методов интенсификации притоков газа к забою. Только немногие углегазоносные регионы мира отвечают этим условиям, поэтому, несмотря на высокие ресурсы метана угольных пластов, реальная добыча газа вряд ли превысит 5-10% общей газодобычи.

Водорастворенные и диспергированные газы подземной гидросферы (до глубины 4500 м) распространены почти повсеместно в земной коре. Общие ресурсы газа в подземных водах до глубины 4500 м, по оценкам ВНИГРИ, достигают

10 000 трлн. $м^3$. Однако удельное газосодержание подземных вод относительно невелико (0,3-20 $м^3$ на 1 $м^3$ воды), что делает проблематичной добычу газа в промышленных масштабах.

Со времени обнаружения первых образцов природных газовых гидратов прошло всего 30 лет. За это время выяснено, что около 98% ресурсов ГГ находится в акваториях мирового океана (у побережий Северной, Центральной и Южной Америки, Японии, Норвегии и Африки, а также в Каспийском и Черном морях), и только 2% – в приполярных частях материков.

Информационная и нормативная база учебного пособия отражает современный уровень развития науки и техники в разработке месторождений полезных ископаемых.

В книге отражен мировой и отечественный опыт разработки технологий воздействия на месторождения нетрадиционных углеводородов с целью оптимизации и интенсификации процесса добычи.

Авторы выражают благодарность Конотопченко Т.С., Рыгзынову Ч.Ц., Хачаевой О.А. за помощь в работе над книгой.

ВВЕДЕНИЕ

Природные газовые гидраты (водные клатраты) – кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из воды и газа. Имя клатраты, от латинского «clathratus», что значит «сажать в клетку», было дано Пауэллом в 1948 г.

Газовые гидраты стабильны при определенных термобарических условиях, характерных как для осадочных толщ в районах вечной мерзлоты, так и для осадков, залегающих под дном водоемов с глубиной более 400-500 м. Как правило, газогидраты обнаруживаются в осадках внешних континентальных окраин, а также в осадочных бассейнах, в которых действуют напряжения сжатия, в частности, из-за изменения простирания сдвиговых разломов (рис. 1).

Физико-химическая специфика природных газогидратов такова, что они способны аккумулировать большое количество газа в незначительных объемах и, следовательно, имеют значительный ресурсный потенциал. Однако все оценки ресурсов гидратов природных газов определены приблизительно. Они варьируют от максимальных, явно завышенных, сделанных без учета очевидных геолого-геохимических ограничений до минимальных, проведенных с учетом большого количества факторов, ограничивающих гидратообразование. Тем не менее все современные оценки, сделанные исследователями различными методами, сходятся в одном: *геологические ресурсы газа в гидратной форме огромны:* $3{,}1\cdot10^{13}-3{,}4\cdot10^{16}$ *на суше и* $3{,}1\cdot10^{16}-7{,}6\cdot10^{18}$ *м*^{3} *в океанических гидратах.* Даже если незначительную часть (10%) этих запасов считать извлекаемыми, они вдвое превысят сегод-

няшние мировые запасы традиционного природного газа. Некоторые ученые считают, что количество углерода в природных гидратах метана примерно вдвое больше, чем в каменном угле, т.е. гидраты метана могут быть основным вместилищем углерода в земной коре.

Высокие предполагаемые значения позволяют рассматривать гидраты метана в поддонных осадках в качестве потенциального и экологически чистого источника энергии будущего.

Другим важным аргументом в пользу разведки и разработки газогидратных залежей (ГГЗ) являются незначительные глубины залегания (по сравнению с традиционным газом) и их широкое распространение в приповерхностных слоях литосферы.

При этом во многом неясны до сих пор условия и механизмы образования газогидратных залежей в природе, а также их поведение в геологическом масштабе времени. Серьезным ограничением для исследований является отсутствие прямых методов поиска газогидратных залежей и картирования гидратосодержащих отложений по коллекторским свойствам. Отсутствует единый подход к ранжированию газогидратных залежей по методам их разработки.

Одним из возможных подходов к решению перечисленных проблем является классифицирование газогидратных залежей по принципам, отражающим геологическую специфику того или иного вида газогидратных скоплений, а также его добычной потенциал. Кроме того, в классификации должна быть заложена информация, позволяющая выбрать тот или иной метод разработки ГГЗ в зависимости от ее вида.

Гидраты метана метастабильны вблизи подошвы зоны стабильности. При повышении уровня моря и росте гидростатического давления на его дне или при уменьшении температуры осадков происходит рост мощности слоя, в котором могут содержаться газогидраты, при условии, что ниже границы зоны стабильности присутствует в необходимых количествах растворенный в воде метан.

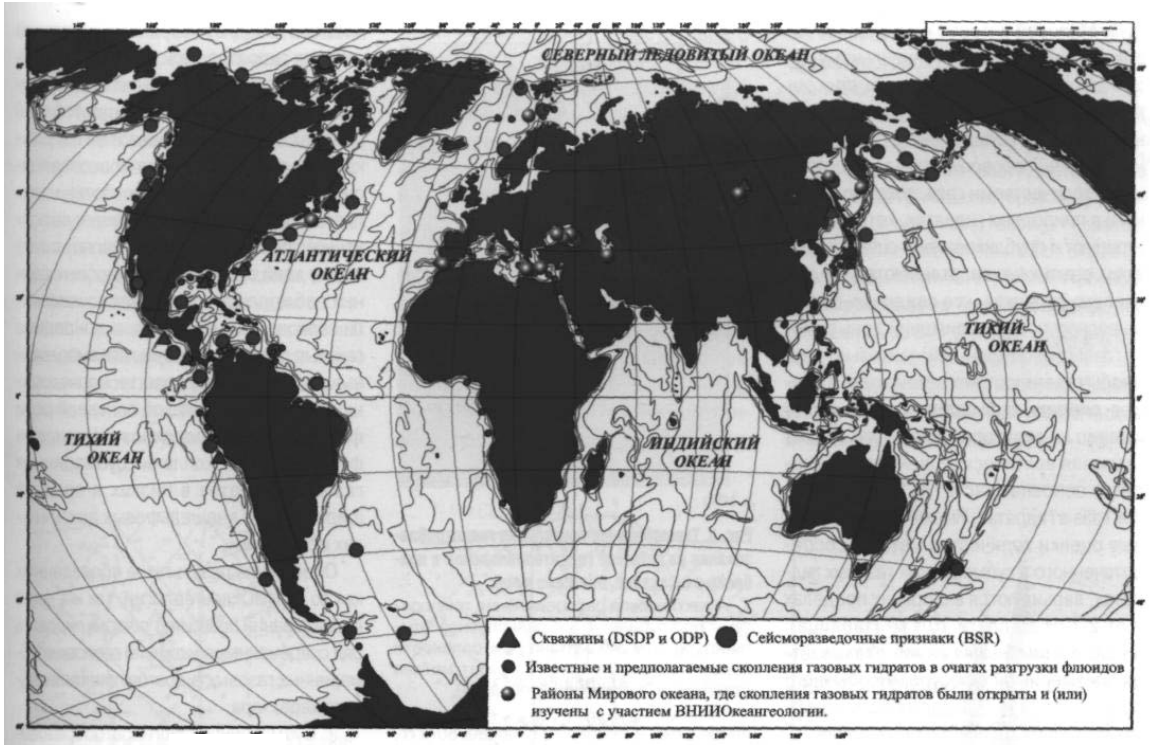


Рис. 1. Газовые гидраты Мирового океана и их признаки (источник: Газовые гидраты: спецвыпуск. – 2006)

При понижении уровня моря (уменьшение гидростатического давления) или увеличении температуры осадков, содержащих газовые гидраты, условия стабильности клатратов могут быть нарушены, в результате чего нижняя граница зоны стабильности начнет смещаться вверх, а находящиеся здесь газогидраты будут диссоциировать.

Диссоциация газогидратов сопровождается выделением свободного газа, накапливающегося непостредственно под нижней границей зоны стабильности. *В 1 м^3 газового гидрата может содержаться до 164 м^3 метана в газовой фазе и 0,87 м^3 воды (в виде свободного газа при нормальных давлении и температуре), т.е. существенно больше, чем метана в единице объема газовых резервуаров на глубинах до 1,5 км под дном*. Диссоциация клатратов в осадках приводит к аномально высокой пористости на соответствующей глубине и выделению больших масс воды. Таким образом, дестабилизация газогидратов ведет к существенному ухудшению прочностных свойств осадочных образований в зоне диссоциации и, как следствие, к гигантским оползням на континентальном склоне, просадкам грунта и обрушениям склона. Примеры таких явлений обнаружены во многих районах Мирового океана.

Если в осадочной среде существуют пути выхода метана (зоны интенсивной трещиноватости или разломообразования в области диссоциации газогидратов), он, поднимаясь, может выходить в воду, воздействуя на ее биологическое сообщество, а затем и в атмосферу. Метан, проникший в верхние слои атмосферы, существенно усиливает парниковый эффект, играя, как считается, заметную роль в глобальных изменениях климата. Его способность воздействовать на глобальное потепление более чем в 20 раз превосходит эквивалентную способность углекислого газа.

Основным геофизическим методом, позволяющим получать свидетельства присутствия газовых гидратов в оса-

дочном чехле под дном моря, является сейсмическое профилирование МОВ. Нижняя граница зоны стабильности газовых гидратов часто проявляется на сейсмических разрезах в виде своеобразной отражающей границы, получившей название BSR (bottom simulating reflector – *кажущаяся отражающая граница дна на сейсмических записях*). Эта сейсмическая граница выявляется по ряду отличительных признаков. Обязательным признаком BSR является соответствие ее положения глубине подошвы термобарической зоны стабильности газовых гидратов, которая определяется по геотермическим данным и находится, как правило, на глубинах 200-500 м ниже дна моря.

Газовые гидраты, несмотря на глобальное распространение зоны, в которой они могли бы быть стабильны, распределены, по-видимому, в виде скоплений, залегающих на указанных глубинах.

Другим видом скоплений являются те, которые располагаются непосредственно на дне очагов разгрузки флюидов при условии, что там существуют термобарические условия стабильности газовых гидратов. Поскольку под нижней границей таких скоплений свободный газ в осадках может отсутствовать, не возникает условий для формирования четких и специфических сейсмических отражений, подобных BSR.

Приоритет в открытии природных газовых гидратов принадлежит российским ученым. В январе 1970 г. в России введено в промышленную разработку первое в мире газогидратное месторождение Мессояхское, запасы которого составляют 30 млрд. $м^3$. В верхней части залежи газ находится в гидратном, в нижней – в свободном состоянии. На месторождении уже добыто 14 млрд $м^3$ природного газа, из которого одна треть – из гидратного слоя.

Благодаря исследованиям, проведенным в 1960-1990-е гг., на суше России выявлены такие гидратопроявления, как Ямбургское газоконденсатное месторождение (ГКМ) (реликтовые гидраты), Бованенковское ГКМ (релик-

товые гидраты), Улан-Юряхская антиклиналь (стабильные гидраты), район алмазоносной трубки Удачная (стабильные гидраты), а также золотоносные россыпи Колымского района (реликтовые гидраты), Чукотки (реликтовые гидраты), Буреинского прогиба (реликтовые гидраты). По последней оценке ВНИИгаза, в России для гидратонакопления благоприятно около 30% территории. Ресурсы природного газа в гидратах континентальной и шельфовой части России оцениваются в 100-1000 трлн. $м^3$.

Однако в России в начале 1990-х гг. сложилось устойчивое мнение о природных гидратах как о преимущественно глубоководном океаническом феномене, не имеющем большого практического значения для развития минерально-сырьевой базы страны. Это привело к приостановке государственной программы изучения и промышленного освоения газогидратных залежей. На сегодняшний день проблеме освоения нетрадиционных источников природного газа в России уделяется недостаточное внимание.

Благодаря хорошей проницаемости вмещающих пород и концентрированному состоянию газа в ГГЗ разработка месторождения газогидратов может быть не менее рентабельна, чем разработка крупного месторождения свободного газа, залегающего в подобных геологических и климатических условиях. Однако для того чтобы рентабельно осваивать месторождения природных газогидратов, необходимо разработать принципиально новые технологии в области разведки и добычи. Осуществить подобные прорывы могут лишь индустриально развитые страны, ориентированные на долгосрочное увеличение потребления природного газа.

В этой связи в 1995-1999 гг. в рамках программы обеспечения энергетической безопасности в ряде зарубежных стран (США, Япония, Германия, Великобритания, Южная Корея, Индия) открыли финансирование национальных научно-технических программ по разведке и освоению при-

брежных ресурсов природного газа в гидратосодержащих отложениях.

В США, где ресурсы газа газогидратных залежей на суше и шельфе оценены Геологической службой в 6000 трлн. $м^3$, эта программа носит, наравне с космической и ядерной, приоритетный характер. Запасы газа в гидратном состоянии на Аляске достигают 66,8 трлн. $м^3$; в Мексиканском заливе выявлено 1,03 трлн. $м^3$ метана в виде газовых гидратов. На проводимые исследования по добыче метана сенат США в 2001 г. выделил около 42 млн. дол.

Индийская национальная программа нацелена на широкомасштабное исследование месторождений природных газовых гидратов в пределах континентального склона вокруг полуострова Индостан. Правительство страны выделило значительные средства на реализацию этой программы, согласно которой к 2010 г. Индия должна начать промышленную добычу природного газа из газовых гидратов.

Газовые гидраты – одна из форм существования природного газа в недрах (наряду со свободным, водорастворенным и сорбированным), детерминированная термодинамическими и геологическими условиями. В настоящее время они рассматриваются как источник нетрадиционного углеводородного сырья, как возможный источник поступления парникового газа в атмосферу, как фактор, влияющий на природную устойчивость континентальных склонов, и как компонент геосреды, осложняющий хозяйственную деятельность при освоении морских природных ресурсов. Исследования активно проводятся по всем направлениям, но ресурсный аспект приобретает наибольшее значение. Реализуемые крупные национальные программы в США, Канаде, Японии, Индии, Китае, Южной Корее направлены на оценку запасов газа в гидратах в пределах своей экономической зоны и (или) на изучение возможности непосредственной добычи газа из скоплений газовых гидратов в прибрежных водах. В США, например, запасы газа в гидратах рассматриваются как стра-

тегический резерв, который даст возможность обеспечить энергетическую безопасность страны в будущем.

Газовые гидраты представляют собой соединения молекул газа и воды, существующие при определенных давлениях и температурах. В марте 2002 г. международная команда ученых закачала горячую воду на глубину 1200 м. Это было осуществлено в дельте реки Маккензи (Северо-Западная Канада). По мере таяния кристаллов природный газ поднимался к земной поверхности. Это была первая, зарегистрированная в научном мире, полевая демонстрация того, что природный газ может быть получен из такой кристаллической субстанции, как гидраты метана.

В настоящее время повышается интерес к проблеме освоения месторождений газовых гидратов. Прежде всего, это связано с успехами поисково-разведочного бурения на гидраты и достижениями в области теоретических исследований образования и разложения гидратов в пористых средах. Последние десять лет ознаменовались открытием крупнейших газогидратных месторождений в Японии, Канаде и Индии. Подняты на поверхность керны пород с природными газовыми гидратами, проведены первые промышленные эксперименты по добыче газа из них. Однако вопрос о рентабельном методе разработки гидратных месторождений только предстоит решить.

Ресурсы природного газа в газогидратном состоянии, по разным источникам, колеблются в пределах 10^{13}-10^{18} м^3, что на несколько порядков выше запасов традиционных месторождений нефти и газа, вместе взятых. Естественно, что столь высокий потенциал этого энергоресурса позволил всему миру рассматривать газовые гидраты как самый перспективный источник нетрадиционного газа. Вовлечение запасов гидратных месторождений в энергетический баланс мира приобретает особую важность в условиях продолжающегося истощения традиционных месторождений нефти и газа и роста цен на основные энергоносители. В связи с возможным

промышленным освоением природных гидратов возникает вопрос о методах разработки таких залежей.

Разрабатываемые в России и за рубежом технологии добычи газовых гидратов основаны на прогреве газогидратной залежи с помощью внешнего теплоносителя. Первые эксперименты таких технологий проведены на месторождении Маллик (Канада). Промышленная добыча газовых гидратов возможна только на основе новых прорывных идей. При достаточном инвестировании в решение проблемы и испытании предлагаемых технологий можно было бы уже через 5-7 лет приступить к промышленной добыче газовых гидратов, чем существенно расширить потенциальную ресурсную базу углеводородного сырья. При этом освоенные отечественные технологии могли бы стать предметом лицензионной реализации во многих странах мира (Япония, Канада, США, Индия, Австралия и др.). Реализуемая с 1995 г. Японская национальная газогидратная программа ориентируется на оценку запасов и промышленную разработку газогидратного месторождения Нанкай на шельфе восточного побережья Японии. Зона стабильного газогидрата выявлена на глубине 1240 м (290 м ниже морского дна).

Геологические и геохимические свойства газогидратов данного месторождения схожи с параметрами арктического месторождения Маллик на северо-западе Канады. Кроме того, в США имеются аналогичные месторождения на Аляске.

Месторождение Маллик расположено в дельте реки Маккензи на северо-западном склоне Канады (см. рис. 1). Площадь бассейна реки составляет 1804 тыс. км^2. Она вытекает из Большого Невольничьего озера, впадает в море Бофорта Северного Ледовитого океана. Район месторождения относится к провинции Канадская котловина Амеразийского суббассейна. Канадская котловина имеет глубины порядка 4000 м и имеет океаническую кору, о чем свидетельствует полосовой характер магнитных аномалий. Меланократовое основание перекрыто осадочным чехлом, мощность которого

достигает 2000 м, а в районе дельты реки Маккензи возрастает до 9-10 км.

В настоящее в мире имеется устойчивая тенденция к приоритетному использованию ПХГ (подземное хранилище газа) в каменной соли для надежного обеспечения энерго- и теплоснабжения, так как они наиболее эффективны для покрытия пиковых нагрузок газопотребления. Высокие темпы отбора природного газа из подземных резервуаров при пиковых нагрузках в системах газоснабжения приводят к резкому снижению температуры газа в технологических скважинах и соответственно к ограничению возможности образования газовых гидратов. Для предотвращения гидратообразования в скважинах, а также в наземном комплексе оборудования хранилищ, как правило, используют метанол и диэтиленгликоль, которые являются огнеопасными, дорогостоящими, а метанол еще и токсичным, веществами. Исходя из этого рассмотрены вопросы по определению режима отбора газа из ПХГ в каменной соли с сокращением использования ингибиторов гидратообразования или полным их исключением из технологического процесса.

Глава 1

ГЕОГРАФО-ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ГАЗОГИДРАТНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

Газовые гидраты и их поисковые признаки (в первую очередь сейсморазведочные) известны более чем в 70 районах Мирового океана, а также в Каспийском море и оз. Байкал (см. рис. 1, введение). В 21 районе газовые гидраты наблюдались непосредственно: глубоководным бурением по программам DSDP и ODP они были вскрыты на различных поддонных глубинах в интервале от первых метров до 400 м юго-восточнее и западнее США, в прибрежьях Перу, Коста-Рики, Гватемалы и Мексики, в двух прибрежных районах Японии и в Мексиканском заливе; грунтовым пробоотбором они обнаружены вблизи дна в Черном, Каспийском и Средиземном морях, в прибрежье Северной Калифорнии и о. Ванкувер, в северной части Мексиканского залива, в двух районах Охотского моря, в прибрежье Нигерии, в Норвежском море и на оз. Байкал. В Мексиканском заливе газовые гидраты наблюдались с глубоководных обитаемых аппаратов непосредственно на дне. Наиболее мелководное скопление газовых гидратов КСII (глубина моря 475 м) было обнаружено на подводном грязевом вулкане Буздаг в Южном Каспии, КСI (глубина воды 385 м) в очагах разгрузки метана в прибрежье о. Сахалин в Охотском море, а самые глубоководные – на континентальных склонах Перуанского и Центрально-Американского желобов (глубина моря 5071 и 5478 м соответственно).

Мировой интерес к природным газовым гидратам как потенциальному источнику энергетического сырья, способному восполнить дефицит углеводородного сырья в будущем, был в определенной степени спровоцирован теми огромными количествами газа, сосредоточенного в природных гидратах, которые фигурируют в опубликованных оценках. При этом сами оценки отличаются на несколько порядков, что свидетельствует о неясности на сегодняшний день самого главного – каковы действительно масштабы газогидратоносности недр, в первую очередь субмаринных, поскольку именно на акватории Мирового океана (включая арктические шельфы) приходится основная часть (до 98 %) ресурсов газа в гидратах.

Важная роль в постановке и разработке проблемы геологии субмаринных газовых гидратов принадлежит институту ВНИИОкеангеология (Санкт-Петербург). Исследования в этом направлении проводятся в институте с начала 1980-х гг. Их цель – определить значение субмаринных газовых гидратов как потенциального полезного ископаемого, т.е. выяснить, где именно и насколько широко они распространены, как происходит их образование, что представляют собой скопления газовых гидратов, сколько газа может быть сосредоточено в отдельных скоплениях и в залежах газовых гидратов Мирового океана в целом, какова возможная энергетическая рентабельность добычи газа из субмаринных скоплений газовых гидратов. При участии ВНИИОкеангеологии были открыты и изучены скопления газовых гидратов в 10 районах Мирового океана и на оз. Байкал. Результаты экспедиционных исследований и обработки материалов глубоководного бурения, выполненного по программе ODP, наряду с анализом всей совокупности мировых данных наблюдений, существенно изменили первоначальный взгляд на природные газовые гидраты. В результате выполненных во ВНИИОкеангеологии исследований был сделан вывод об основной роли фильтрации газосодержащих флюидов в фор-

мировании скоплений субмаринных газовых гидратов в низких и средних широтах и во внешельфовых арктических акваториях.

Обобщение результатов проведенных как во ВНИИОкеангеологии, так и в мире исследований позволяет сформулировать ряд современных положений геологии субмаринных газовых гидратов принципиального характера.

Субмаринное газогидратообразование – глобальное циркумконтинентальное физико-геологическое явление. Все известные проявления газовых гидратов и наблюдения их признаков приурочены к континентальным окраинам (как пассивным, так и активным). Причем на активных окраинах газовые гидраты обнаруживаются только на континентальных склонах глубоководных желобов (вплоть до глубин свыше 5000 м) и не встречаются за пределами осей желобов.

Основная роль в формировании скоплений газовых гидратов принадлежит фильтрации флюидов (газосодержащей воды и/или газа) и диффузионным процессам. Можно выделить два основных механизма накопления газовых гидратов в отложениях: во-первых, это может быть осаждение гидратов из насыщенного газом водного раствора, фильтрующегося в направлении уменьшения растворимости, т.е. в зону более низкой температуры; во-вторых, сегрегация воды фильтрующимся свободным газом и ее миграция в область гидратонакопления из смежных горизонтов. Следует отметить, что в случае двухфазной фильтрации (и воды, и газа), что встречается при грязевулканической разгрузке, могут действовать оба механизма газогидратонакопления.

Различаются скопления газовых гидратов, связанные с очагами разгрузки флюидов, такими, как выходы воды и газа по разломам, в частности с грязевыми вулканами, и не имеющими такой связи, хотя и контролируемыми относительно проницаемыми зонами и горизонтами в условиях рассредоточенной фильтрации флюидов. Скопления первого типа формируются вблизи дна на очень малой поддонной глу-

бине (сантиметры – первые метры). Они обусловлены концентрированной фильтрацией газосодержащих флюидов в сторону дна и лимитируются диффузионным ореолом рассеяния. Как правило, такие скопления невелики и в целом содержат относительно небольшие объемы газа, но для них характерно максимальное гидратосодержание вблизи дна. Скопления второго типа находятся на значительной поддонной глубине (десятки – первые сотни метров), занимают большие площади и могут содержать объемы газа, соизмеримые с запасами в газовых месторождениях-гигантах. Такие скопления чаще всего приурочены к геофизическим аномалиям типа BSR.

Потенциально газогидратоносные акватории, в границах которых могут формироваться скопления газовых гидратов, занимают около 10% площади Мирового океана. Прогнозное картирование таких акваторий, выполненное во ВНИИОкеангеологии, показало, что на долю арктических акваторий приходится 12,3%, на прибрежье Антарктиды – 19,7%, на Атлантический океан – 38,2%, на Тихий океан – 15,4% и на Индийский океан – 14% площади всех потенциально газогидратоносных акваторий.

При рассмотрении любого аспекта проблемы газовых гидратов Мирового океана, и в первую очередь ресурсного, необходимо четко сознавать, что само газогидратообразование в субокеанических недрах не создает дополнительных резервов газа, но лишь предотвращает рассеяние (в виде диффузии, окисления, растворения) некоторой части углеводородного газа, генерируемого в осадочном чехле. Можно также рассматривать область субмаринного газогидратообразования как особый геохимический барьер для газов, поступающих в гидросферу и атмосферу. Такой подход должен служить основой для определения особенностей образования-разложения природных газовых гидратов при глобальных изменениях климата. Кроме того, изучение скоплений газовых гидратов в очагах разгрузки флюидов может стать

приоритетным направлением в обосновании ресурсной значимости субмаринного газогидратообразования в связи с возобновляемостью в них ресурсов газа.

При оценке ресурсов и перспектив освоения природного газа, содержащегося в природных газогидратах, необходимо прежде всего провести подразделение оцениваемых гидратоносных толщ по их географическому положению, далее по **классу** (морские, континентальные «стабильные» и континентальные «метастабильные» или «реликтовые»), далее – по **типу** (генезису газа в гидратах: биохимический или катагенный), дополнительно к морским природным гидратам, в работе рассматриваются газовые гидраты озера Байкал. Сочетание тех или иных классов и типов гидратных залежей позволяет выделить их основные географо-генетические **виды**, имеющие свои специфические характеристики и свой потенциал как нетрадиционные источники углеводородного сырья (табл. 1.1).

В целом такое, на первый взгляд, сложное многоплановое классифицирование гидратных залежей по классам и типам является необходимым, так как понятие их генезиса является неоднозначным: одни исследователи понимают под ним генезис гидратного газа, другие – происхождение самих залежей как геологического тела.

В предложенном подходе к типизации природных газогидратных залежей подразумеваются следующие основные позиции:

1. Механизмы и условия образования гидратных залежей как геологических тел подразумеваются под термином «географические классы». Здесь необходимо выделить **три основных класса** залежей:

- гидратоносные отложения в породах дна морей и океанов;
- попадающие в современную ЗСГ – зону стабильности гидратов (континентальные «стабильные»);

- расположенные выше кровли современной ЗСГ (континентальные «метастабильные» или «реликтовые»).

Под реликтовыми подразумеваются внутримерзлотные метастабильные гидраты. Вероятно, существует и другой класс реликтовых гидратов – субаквальные, но из-за отсутствия примеров их изучения и весьма далекой перспективы освоения он рассмотрен не будет.

2. Под термином ***«генетические типы»*** залежей подразумевается генезис гидратного газа, а не условия и механизм формирования самих геологических образований – скоплений гидратов. Это обусловлено рядом причин, основными из которых являются:

- различия в химическом и изотопном составе гидратного газа в зависимости от его генезиса, что является принципиальным для газовой геологии;
- количественные характеристики газосодержания гидратных залежей, обусловленные не их собственным генезисом, а генезисом газа – катагенного или биохимического.

Отдельный сложный случай представляют полигенетические залежи газогидратов, когда в процессе геологического развития местный биохимический газ смешивается с мигрирующим катагенным, после чего уже этот «смешанный» газ переходит в гидраты, образуя залежи.

Таким образом, в соответствии с предложенной схемой все природные газогидратные залежи можно разделить на классы и типы, сочетание которых образует следующие их основные виды (см. табл. 1.1).

1.1. Субаквальные газогидратные залежи

*Для морских гидратосодержащих отложений характерно преобладание обширных полей, сформированных гидратосодержащими осадками с газом биохимического генезиса – «**субаквально-генетический**» вид залежей* (см. табл. 1.1). Гидраты биохимического газа, характерные для глубоковод-

ного шельфа и континентального склона, образуют обширные гидратоносные подводные провинции площадью до нескольких десятков тысяч квадратных километров.

Образованию этого вида залежей способствует широко распространенное в субаквальных условиях микробиальное генерирование метана в придонных отложениях и связывание его в гидрат в местах концентрации. Для того чтобы образующийся газ не уходил из отложений в результате диффузии, необходима достаточная скорость его генерации и, соответственно, достаточное количество органического вещества, захороненного в осадках. Кроме того, «субаквально-биохимические» гидратные залежи должны быть приурочены к геолого-геохимическим областям активности метанпродуцирующих микроорганизмов, которые не всегда расположены в зонах максимальной мощности ЗСГ.

Несмотря на то, что долгое время считалось, что образование гидратных залежей «субаквально-биохимического» вида не может приводить к значительному насыщению гидратами порового пространства, исследования в Северо-Западной Атлантике показали, что биохимический газ в этих гидратоносных отложениях содержится в концентрациях, превышающих газогенерационный потенциал осадков с учетом диффузионных потерь. *То есть описанный вид субаквальных газогидратных залежей может характеризоваться не только формированием огромных полей, но и значительными концентрациями гидратов природных газов в поровом пространстве органосодержащих придонных осадков.*

Субаквально-биохимические ГГЗ могут иметь различную площадную распространенность из-за соотношения мощности ЗСГ и области максимальной биохимической активности микроорганизмов (см. табл. 1.1). Так, в «тепловодных» морях и океанах основная биохимическая активность и максимальное содержание органического материала будут приурочены к прибрежным зонам, шельфовым областям и континентальному склону. После этого с увеличением глу-

бины на абиссали (с увеличением мощности ЗСГ) будет ухудшаться геохимическая обстановка газогенерирования и уменьшаться мощность органогенных осадков.

В «холодных» морях, несмотря на меньшие геохимические предпосылки для газогенерирования по сравнению с морями «теплыми», область наибольшей биохимической активности микроорганизмов с глубиной (по разрезу) увеличивается вследствие возрастания температур, т.е. геохимические и термобарические области гидратообразования, как правило, будут совпадать. При этом существуют некоторые данные о «скачкообразном» увеличении активности метанпродуцирующих бактерий на температурном пороге их жизнедеятельности –3 °С ... +4 °С. Однако при перемещении от шельфовых зон в область абиссали (на большие глубины воды) распространенность субаквально-биохимических газогидратных залежей падает так же, как и в «тепловодных» морях вследствие уменьшения газогенерационного потенциала поддонных отложений как результат снижения содержания органического материала.

В природе субаквально-биохимические ГГЗ неоднократно фиксировались и достаточно подробно изучались рядом исследователей в различные годы. В качестве примера можно привести один из наиболее исследованных в настоящее время объектов – субаквально-биохимические газогидратные залежи в районе океанического хребта Блейк Аутер в Западной Атлантике (см. табл. 1.1).

*Второй вид субаквальных газогидратных залежей – «**субаквально-катагенный**» (см. табл. 1.1) – образуется вследствие локальных подъемов флюидов по глубинным разломам и вертикальным гидравлическим каналам (грязевой вулканизм) в субаквальную ЗСГ, где и происходит гидратонакопление. Гидраты катагенного газа формируют небольшие по площади (1-2 км^2), но значительно более богатые газом осадки. При этом локальные выходы катагенетического газа могут быть весьма многочисленными и даже формировать гидратоносные провинции.*

Таблица 1.1

Географо-генетическая классификация газогидратных залежей (ГГЗ)

КЛАСС по географическому положению	**ТИП по генезису газа**	**ХАРАКТЕРИСТИКА**			**ПРИМЕРЫ обнаруженных в природе ГГЗ**
		Типичная совокупность коллекторов	**Мощность и морфология залежей**		
Субаквальные	Биохимические	Площадные	Определяются и мощностью и морфологией коллектора	Мощность залежей определяется общей газогенерационной обстановкой и увеличивается с увеличением мощности ЗСГ	Хр. Блейк Аутер, Западная Атлантика, 500 км на северо-восток от п-ова Флорида
	Катагенные	Локальные, экранированные по разломам Несливающиеся Сливающиеся		Мощность залежей определяется общей газогенерационной обстановкой и частотой разломной сети	Мексиканский залив, прибрежье США
Континентальные стабильные	Биохимические	Седиментационные линзы		Мощность залежей определяется мощностью КЛЗ и общей газогенерационной обстановкой	Предположительно часть ГГЗ в районе нефтяных месторождений Купарук Ривер и Прадхо-Бей, Аляска
	Катагенные	Седиментационные линзы, экранированные по разломам («сингенетические») Несливающиеся Сливающиеся		Мощность залежей определяется мощностью КЛЗ, общей газогенерационной обстановкой и частотой разломной сети	Дельта р. Маккензи, Канада
		Седиментационные линзы («эпигенетические»)		Мощность залежей определяется мощностью КЛЗ и мощностью газовой залежи, перешедшей в гидратное состояние	
Континентальные метастабильные	Биохимические	Седиментационные линзы		Мощность залежей определяется общей газогенерационной обстановкой, мощностью и температурным режимом ММП	П-ов Ямал, район Бованенковского ГКМ
	Катагенные	Седиментационные линзы («эпигенетические»)		Мощность залежи определяется мощностью ММП и мощностью газовой залежи до промерзания	Западная Якутия, южный край Анабарской антеклизы

Однако в целом образование мощных и протяженных «субаквально-катагенных» залежей требует благоприятного и достаточно редкого сочетания геологических условий. Например, образование обширных подводных полей катагенных гидратов возможно в вулканических и осадочных отложениях склонов и кратеров подводных и грязевых вулканов при постоянном подъеме флюидов к поверхности дна сквозь ЗСГ (подводно-грязевулканическая модель). Тем не менее ряд современных авторов совершенно справедливо полагают, что именно этот вид субаквальных ГГЗ является наиболее перспективным для постановки разведочных работ. В основном это обусловлено лучшей изученностью этого вида субаквальных ГГЗ, а также тем, что они существенно лучше картируются в своей сконцентрированной части, так как характеризуются определенными геолого-структурными, хемогенными и биогенными факторами. Кроме того, *отдельная перспектива субаквально-катагенных ГГЗ (так же, как и катагенных газогидратных залежей континентального класса) связана с тем, что они могут являться индикаторами глубокозалегающих залежей нефти и газа и* ***возобновляться благодаря постоянному подтоку газа.***

В природных условиях субаквально-катагенные ГГЗ исследовались в ряде регионов бассейнов Атлантического, Тихого и Северного Ледовитого океанов. Наиболее изученным в настоящее время объектом является Мексиканский залив в прибрежье США (см. табл. 1.1).

1.2. Континентальные «стабильные» газогидратные залежи

Условия для накопления гидратов большинства природных газов в недрах материков и островов создаются наличием достаточно мощной криолитозоны или чрезвычайно низких геотермических градиентов (менее 1,3 °С/100 м). На большей части нефтегазоносных провинций и областей, где

существует криолитозона мощностью 200-300 м и более, в недрах структур имеются благоприятные термобарические условия для существования природных газов метанового ряда в гидратной форме. *Кроме того, в понятие «стабильные» залежи вкладывается возможность их существования только в условиях ЗСГ и, соответственно, разложение при изменении термобарических условий разреза.*

Первый вид гидратных залежей в недрах материков – ***«континентально-биохимические»,*** когда гидратный газ концентрируется при отжатии из вышележащих интервалов при промерзании отложений (см. табл. 1.1). Попадая в ЗСГ, биохимический газ образует либо внутримерзлотные ГГЗ, либо подмерзлотные залежи. Кроме того, именно этот вид континентальных ГГЗ может быть связан с образованием полигенетичных по газу залежей, когда отжимающийся сверху биохимический газ смешивается с катагенным газом, поступающим снизу. В этом случае отжатый биохимический газ можно считать единовременным «подтоком» в ранее сформированную залежь. В качестве примера исследований этого вида континентальных ГГЗ можно привести работы, выполненные в различные годы на п-ве Аляска, в частности, в районе нефтяных месторождений Купарук Ривер и Прадхо-Бей, в ходе которых было показано, что по ряду признаков часть ГГЗ могла быть сформирована газом биохимического генезиса (см. табл. 1.1).

Второй и наиболее распространенный вид гидратных залежей в недрах материков – ***«континентально-катагенные»*** залежи (см. табл. 1.1), образование которых обусловлено двумя основными механизмами.

В первом случае ГГЗ образуется как при вертикальной или латеральной миграции катагенных флюидов в результате диффузии, эффузии или фильтрации. *То есть катагенный газ является привнесенным из мест его генерации в породы, вмещающие вновь образованные геологические тела – газогидратные залежи.* В таких континентально-катагенных ГГЗ

от процесса миграции газа (то есть от мощности разломных и проницаемых зон) зависит мощность и конечное гидратосодержание залежи, образование которой идет одновременно с подтоком газа. Следует отметить, что благодаря подтоку дополнительных порций газа этот вид залежей, по-видимому, и создает наиболее мощные гидратосодержащие пласты с максимальной степенью заполнения пор гидратами. Кроме того, этот вид газогидратных залежей может являться возобновляемым полезным ископаемым.

Второй механизм континентально-катагенных залежей связан с переходом (или частичным переходом) в гидратную форму обычных газовых залежей, образование которых зависело от общей газогенерационной обстановки разреза. Эти газогидратные залежи формируются при изменении P/T условий разреза, которые и определяют их конечную мощность и общее гидратосодержание. Так как образование первичных ловушек газа определялось коллекторскими свойствами пород и наличием непроницаемых покрышек, дополнительный подток газа будет определяться лишь диффузионным механизмом и, по-видимому, является существенно меньшим, чем в первом описанном случае континентально-катагенных ГГЗ (см. табл. 1.1).

В природных условиях наиболее изученным примером континентально-катагенных ГГЗ является район дельты р. Макензи, Канада, в котором на протяжении последних 15 лет ведутся специализированные геологоразведочные и технико-экспериментальные работы на природные газогидраты.

1.3. Континентальные «метастабильные» газогидратные залежи

Выделение этих залежей в отдельный класс обусловлено не механизмами их образования (они практически идентичны, например, стабильным континентально-биохимиче-

ским ГГЗ), а их особым термодинамическим состоянием и глубиной залегания. Их преимущество перед другими классами континентальных ГГЗ – неглубокое залегание и, соответственно, значительная экономическая рентабельность разведки и добычи гидратного газа. Кроме того, их существование определяется геокриологическими условиями разреза – температурным режимом и строением мерзлой толщи.

Несмотря на очевидную научно-практическую значимость реликтовых ГГЗ, их изучение находится на начальной стадии, что затрудняет оценку ресурсов газа и перспектив их вовлечения в разработку. Благодаря возможному широкому распространению в верхних горизонтах литосферы, потенциал этого вида ГГЗ довольно значителен как с позиций газодобычи, так и при рассмотрении экологических вопросов, связанных с эмиссией метана в атмосферу при глобальном потеплении климата.

Понятие *типа по генезису газа* для континентальных метастабильных гидратных залежей не является принципиальным, так как их образование и ресурсные характеристики не зависят от происхождения газа в той степени, в какой зависят от температурного режима и петрографических свойств вмещающей толщи. Однако из общих соображений большинство из них следует относить к биохимическим, так как их образование обусловлено концентрированием при промерзании местного биохимического газа. Кроме того, практически во всех известных случаях метан *реликтовых (метастабильных)* гидратов имел биохимический генезис. Наиболее исследованным примером метастабильных газогидратов биохимического генезиса является северо-западная часть п-ва Ямал в районе Бованенковского ГКМ. Однако нельзя исключать и возможность существования гидратов катагенного газа в районах, где существуют условия для его миграции на незначительные глубины, перехода в гидраты при промерзании и сохранения их вследствие эффекта самоконсервации газовых гидратов при отрицательных темпера-

турах при смещении кровли ЗСГ вниз по разрезу. В качестве примера такого вида метастабильных ГГЗ с газом катагенного генезиса можно предположительно считать *гидратосодержащие интервалы*, обнаруженные в западной Якутии, однако более детальных исследований в этом районе не проводилось (см. табл. 1.1).

Механизмы образования метастабильных газогидратов в природе. Как было сказано выше, по аналогии с ЗСГ введено понятие *зона метастабильности гидратов* (ЗМГ), в которой ранее образованные в палео-ЗСГ гидраты существуют *благодаря эффекту самоконсервации газовых гидратов при отрицательных температурах.* Под ЗМГ понимается вся мощность ММП выше кровли ЗСГ, где температура массива не превышает температуру оттаивания грунтов. Одно время считалось, что эффект самоконсервации «работает» лишь непродолжительное время в лабораторных условиях. Существование его в природе на сегодняшний день можно считать доказанным (на примере ряда регионов), однако, по данным последних исследований, необходим весьма аккуратный подход к оценкам газа в метастабильной форме гидратов.

Так, показано, что эффект самоконсервации плохо работает в условиях критических температур, близких к температурам начала оттаивания грунтов. Это связано с увеличением в этих условиях мощности пленки незамерзшей воды, агрессивной к изолирующей пленке льда, что может привести к началу диссоциации гидратов в условиях мерзлых высокотемпературных пород «вялой мерзлоты». При этом, если для супесчаных пород с невысоким содержанием незамерзшей воды это явление не будет оказывать существенного влияния, то для тонкодисперсных отложений наличие температурного действия эффекта самоконсервации необходимо учитывать, особенно в высокотемпературных мерзлых толщах.

Рассмотрим возможные механизмы и условия аккумуляции в мерзлых породах газа с переходом, по крайней мере,

его части в гидратную форму на относительно небольших глубинах. При этом схожие механизмы образования газовых и газогидратных залежей будут наблюдаться и для стабильных континентально-биохимических гидратных залежей.

После начала многолетнего промерзания газы и соли, растворенные в поровых водах пород, начинают частично отжиматься и концентрироваться в талой зоне перед фронтом промерзания. При эпигенетическом промерзании отложений, благодаря временному повышению давления в замкнутых пространствах проницаемых пород или поровому кристаллизационному давлению образования льда, опережая фронт фазовых переходов поровой влаги в лед, двигается *фронт локального гидратообразования.* При этом значительная часть газа, ранее сконцентрировавшегося в песчаных линзах, переходит в клатратную (гидратную) форму.

После релаксации кристаллизационного давления воды (прохождения фронта промерзания) часть гидратов разлагалась на воду (лед) и газ, что приводило к понижению температуры. При этом клатратная влага (образовавшаяся при диссоциации гидратов) вымерзала, консервируя изолирующей ледяной пленкой неразложившиеся гидраты. *При гидратообразовании, как и при льдообразовании, возможно отжатие солей параллельно фронту гидратообразования.* Этот процесс находит свое отражение в современном строении многолетнемерзлого разреза некоторых районов (например, верхней части многолетнемерзлой толщи на территории Бованенковского ГКМ), когда приуроченность гидратопроявляющих горизонтов к грунтовым зонам с пониженным засолением сопровождается увеличением минерализации поровых вод в нижележащих интервалах.

После окончания промерзания отложений в поровом пространстве пород, слагающих мерзлую толщу, присутствуют лед, незамерзшая вода, газ и образовавшиеся при промерзании газогидраты. В сформированном мерзлом массиве также возможно колебание кровли ЗСГ, которое могло при-

вести к повторному включению в зону стабильности гидратов газо- и гидратосодержащих отложений на относительно небольших глубинах, что обусловлено лишь отличными от современных барическими условиями (например, оледенением территории или накоплением отложений при холодноводной морской трансгрессии).

Таким образом, выделенные классы и типы газогидратных залежей позволили выявить ряд географо-генетических видов субаквальных и континентальных ГГЗ, характеризующихся определенными геологическими, термобарическими и геохимическими режимами.

Предложенную классификацию можно рассматривать как алгоритм сбора фактических данных по каждому виду природных ГГЗ, комплекс которых в совокупности с анализом коллекторских свойств вмещающих отложений позволит провести оценку ресурсов гидратного газа, а также перспектив вовлечения в разработку того или иного вида природных ГГЗ.

Показано, что каждый выделенный вид газогидратных залежей может иметь как преимущества при оценке ресурсов и перспектив разработки, так и недостатки по сравнению с другими видами. Так, газогидратные залежи с биохимическим генезисом газа, по-видимому, должны иметь существенно больший ресурсный потенциал по сравнению с катагенными вследствие своей геолого-структурной и геохимической специфики. Однако залежи газогидратов, сформированные метаном катагенного генезиса, благодаря относительно локализованному выходу газа и наличию ряда хемогенных и биогенных маркеров существенно лучше картируются в своей сконцентрированной части. Кроме того, благодаря постоянной подпитке катагенных залежей мигрирующим газом, по мнению ряда авторов, этот вид месторождений может являться возобновляемым.

Таким образом, газогидратные залежи, сформированные метаном катагенного генезиса, как в субаквальных условиях, так и на континентах, являются в настоящее время наиболее перспективными объектами для постановки геологоразведочных работ.

Более предпочтительными, по-видимому, будут континентально-катагенные газогидратные залежи, что связано с рядом причин, основная из которых – затраты на исследования подобного рода.

Кроме того, отдельные перспективы связаны с внутримерзлотными метастабильными газогидратными залежами, добычной потенциал которых обусловлен неглубоким (до 200-300 м) залеганием и возможным широким распространением во всех областях распространения ММП, сформированных осадочными породами.

Вопросы для самопроверки

1. Нетрадиционные источники природного газа.
2. Определение природных газовых гидратов (водных клатратов).
3. Физико-химическая специфика природных газогидратов. Оценка ресурсов гидратов природных газов.
4. Условия образования и диссоциации газогидратных залежей.
5. Геофизический метод, позволяющий обнаруживать присутствие газовых гидратов под дном моря.
6. Открытие газовых гидратов в России.
7. Ресурсы газа газогидратных залежей в США.
8. Эксперименты по применению технологии воздействия внешнего теплоносителя на газогидратную залежь.
9. Районы обнаружения газовых гидратов.
10. Исследования ВНИИОкеанологии по выявлению роли фильтрации газосодержащих флюидов в формировании скоплений субмаринных газовых гидратов.

11. Рассмотрение субмаринного гидратообразования как особого геохимического барьера для газов с возобновляемостью ресурсов газа.
12. Географо-генетическая классификация газогидратных залежей.
13. Субаквально-биохимические газогидратные залежи.
14. Субаквально-катагенные газогидратные залежи.
15. Континентально-биохимические гидратные залежи.
16. Континентально-катагенные гидратные залежи.
17. Метастабильные газогидратные залежи.

Глава 2

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИРОДНЫХ ГАЗОГИДРАТОВ

Газовые гидраты природных газов могут образовываться под дном глубоких озер, морей и океанов, в осадочных отложениях материков и островов при определенном сочетании термобарических и геохимических условий. *На равновесные условия гидратообразования в пористых средах, помимо состава газа-гидратообразователя, дополнительно влияет ряд факторов: минералогический, гранулометрический и микроагрегатный состав грунтов, их влажность и плотность, минерализация порового раствора, наличие глинистых частиц и органических примесей*.

Обычно интервал распространения в разрезе земной коры термодинамических условий гидратообразования различных природных газов называется зоной стабильности гидратов (ЗСГ). Иногда под этим термином понимаются несколько разные интервалы в зависимости от набора параметров среды, где может иметь место гидратообразование. Под термином *«зона стабильности газогидратов» (ЗСГ)* целесообразно понимать «часть литосферы и гидросферы Земли, термобарический и геохимический режим которой соответствует условиям устойчивого существования гидратов природных газов определенного состава» (рис. 2.1, 2.2).

На континентах области распространения ЗСГ большинства природных газов тесно связаны с областями распространения многолетнемерзлых пород и ледников, а также с зонами низких или отрицательных геотермических градиен-

тов. Это связано с тем, что лишь при длительном и глубоком охлаждении литосферы возникают необходимые предпосылки для формирования в разрезах пород условий гидратообразования. При этом мощность ЗСГ пропорциональна мощности криолитозоны – чем глубже залегает нулевая изотерма, тем больше мощность ЗСГ (рис. 2.1).

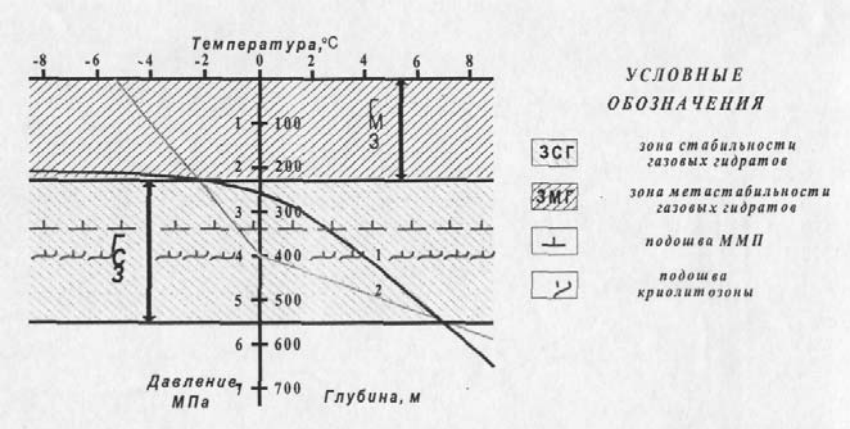


Рис. 2.1. Графоаналитический метод выделения зоны стабильности газовых гидратов и зоны метастабильности газовых гидратов в континентальных условиях:

1 – кривая равновесных условий гидратообразования метана;
2 – распределение температур по разрезу

В последнее время в связи с появлением новых данных о реликтовых газогидратах в многолетнемерзлых отложениях, залегающих существенно выше кровли современной ЗСГ, появилась необходимость введения нового термина – *«зона метастабильности газогидратов» (ЗМГ). Под ЗМГ следует понимать часть разреза многолетнемерзлых пород выше кровли зоны стабильности гидратов, в которой температурный режим пород соответствует условиям существования эффекта самоконсервации газовых гидратов при отрицательных температурах (см. рис. 2.1), т.е. ЗМГ представляет собой некую геологическую область, часть много-*

летнемерзлого разреза, где газовые гидраты не могут образовываться, но могут существовать в законсервированном состоянии геологически длительное время при условии сохранения льда в разрезе. Соответственно, в разрезе сплошность ЗМГ прерывается таликовыми зонами и криопэгами – участками, где, несмотря на отрицательные температуры, породы находятся в «безледном» охлажденном состоянии.

Использование данных экспериментального моделирования условий существования гидратов метана в дисперсных породах (а не в системе «вода–газ», как показано на рис. 2.1), смещает вниз по разрезу кровлю и поднимает подошву ЗСГ. Смещение условий существования гидратов в область более высоких давлений и низких температур будет определяться факторами, отличающими дисперсные системы от условий свободного объема: составом, строением и свойствами вмещающих пород.

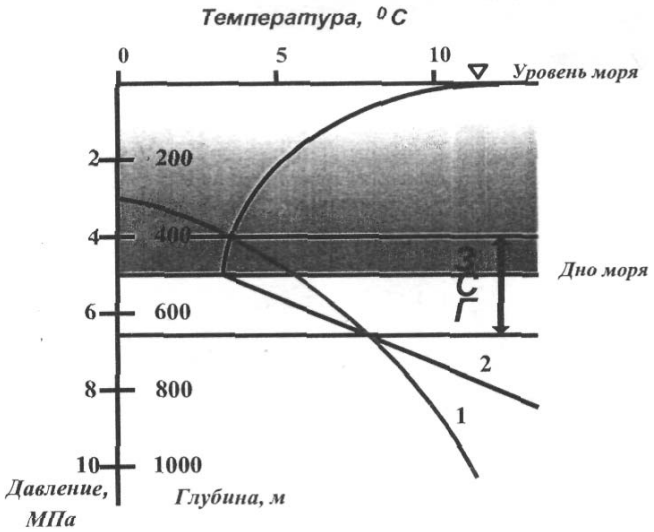


Рис. 2.2. Графоаналитический метод выделения зоны стабильности газовых гидратов в субаквальных условиях:
1 – кривая равновесных условий гидратообразования метана;
2 – распределение температур по разрезу

В субаквальных условиях (рис. 2.2) ведущую роль в изменении мощности ЗСГ будет играть не температура, как для континентальной ЗСГ, а давление, создаваемое столбом воды. Это связано с тем, что в морях и океанах температура на глубинах 400-600 м, где распространены ЗСГ большинства природных газов, приблизительно постоянна и редко превышает 5-6 °С. Таким образом, в субаквальных условиях наблюдается закономерность изменения мощности ЗСГ, аналогичная высотной поясности на суше, которую здесь можно назвать глубинной поясностью, так как мощность ЗСГ увеличивается в соответствии с увеличением глубины водоема – от шельфовых областей к абиссальным глубинам океана.

2.1. Геологическая обстановка в районах скоплений газовых гидратов Охотского моря

Мощность осадочного чехла дна Охотского моря отличается значительной изменчивостью по площади. Он почти исчезает на ряде поднятий (Охотский свод, возвышенности Академии наук, Института океанологии, поднятия Ионы и Кашеварова и т.п.) и достигает значительных мощностей во всех прогибах, таких как Северо-Охотские, впадины ТИНРО, Дерюгина, Южно-Охотская котловина.

При оценке ресурсов метана в гидратосодержащих осадках Охотского моря площадь протяженности газосодержащей зоны моря оценивается в 100 тыс. км^2, а ее мощность в среднем в 200 м.

Места предполагаемых гидратопроявлений в Охотском море были определены по данным эхолотирования и сейсмоакустического профилирования, а наличие газовых гидратов подтверждено грунтовым пробоотбором. Оба скопления газовых гидратов в прибрежье о. Сахалин и о. Парамушир оказались приурочены к очагам субмаринной разгрузки газа,

проявляющимся на эхограммах в виде аномалий типа «факел» в водной толще.

Район газогидратопроявления вблизи о. Парамушир расположен в пределах молодой Прикурильской зоны прогибания земной коры, мощность кайнозойских отложений в которой достигает 5 км. *Характерной особенностью района являются магматические диапиры, застывшие в толще осадочных пород, либо достигшие дна, которые, по предположению Л.П. Зоненшайна с соавторами, могли внедриться в толщу пород, содержащих гидраты газа и вызвать их разложение под воздействием тепла и, как следствие, инициировать выход газа на дне*. Считают, что в таком сценарии не учитывается природа самих газовых гидратов; вероятнее всего, в данном случае гидраты не разрушаются, а образуются. Источником газа, который обусловливает эхолотный «факел» над скоплением газовых гидратов, является газовая залежь. Судя по имеющимся сейсморазведочным данным, газовая залежь в районе газогидратопроявления возможно располагается уже на глубине около 200 м ниже дна моря.

Кроме этого, на основании данных одноканального сейсмопрофилирования методом отраженных волн общей глубинной точки в районе выходов газа на дне можно полагать, что газовые факелы в водной толще приурочены к поднятиям акустического фундамента (сейсмический горизонт, ниже которого не прослеживаются отражения, вызванные осадочной слоистостью) и связаны с наличием газонасыщенных отложений под ними. Это проявляется в исчезновении корреляции сейсмических сигналов и прогибании отражающих горизонтов за счет снижения скорости сейсмических волн в газонасыщенных отложениях. Сейсмограммы, записанные при сейсмопрофилировании, проведенном в районе Курильской дуги, показали амплитудно-скоростные аномалии (VAMP's – velocity-amplitude anomalies), которые были объяснены присутствием восходящих потоков свободного газа, экранируемых скоплениями газовых гидратов.

Мощность осадочного чехла в районе Курильской гряды составляет порядка 1-1,5 км.

На северо-восточном склоне о. Сахалин в пределах западного борта впадины Дерюгина в рейсе судна «Геолог Петр Антропов» эхолотированием было выявлено 10 полей субмаринной разгрузки газа, зафиксированных по газовым «факелам» в водной толще. Они были обнаружены в интервале глубин моря от 620 до 1040 м, в относительно узкой зоне шириной менее 20 км, вытянутой с севера на юг почти на 130 км. Установлено, что некоторые поля разгрузки газа расположены на расстоянии 0,5-1 км одно от другого. Возможно, они имеют общий глубинный источник газа. Позже при исследованиях по программе КОМЕХ в прибрежье о. Сахалин было обнаружено до 150 очагов разгрузки газа, фиксируемых по данным эхолотирования. Район исследований располагается вблизи нефтегазоносных площадей Сахалина и примыкающего к нему шельфа. Эти месторождения рассматриваются как источники газа, мигрирующего в зону стабильности газовых гидратов, часть которого трансформируется в гидратную фазу, а другая часть разгружается на дне моря.

В этом районе осадочный чехол мощностью до 5-6 км представлен главным образом кайнозойскими толщами. По данным среднечастотного сейсмопрофилирования, в этой зоне предполагается наличие многочисленных субмеридиональных разломов, которые пересекают слабонаклоненные или субгоризонтально залегающие отложения, образуя области нарушений шириной порядка нескольких сотен метров. Вероятно, эти области служат путями миграции газа снизу, поскольку здесь отмечаются сейсмические признаки газосодержащих отложений.

Интенсивные геофизические работы, проводившиеся в ходе 26-го рейса судна «Профессор Гагаринский» по программе КОМЕХ, показали, что пространственное расположение очагов разгрузки газа, обнаруженных на континен-

тальном склоне в прибрежье северо-восточной окраины о. Сахалин, очевидно, контролируется тектоническим режимом региона. Было установлено, что *все известные к настоящему моменту очаги разгрузки газа в этом районе расположены вдоль взбросов, инициированных процессами сжатия в северо-западном и юго-восточном направлениях*. Предполагается также, что компрессионный режим преобладает в этом районе и в настоящее время. Приведенные данные свидетельствуют о том, что *геологические условия в указанном районе являются вполне благоприятными для процессов миграции флюидов в направлении морского дна и, как следствие, для образования скоплений газовых гидратов*.

Следует также отметить, что в ходе сейсморазведочных работ в Охотском море, особенно в районе впадины Дерюгина, неоднократно был обнаружен такой геофизический признак присутствия газовых гидратов, как BSR (Bottom Simulating Reflector) – отражающий сейсмический горизонт, имитирующий дно. Японские исследователи при проведении сейсмического профилирования в японской экономической зоне Охотского моря в прибрежье о. Хоккайдо также обнаружили области распространения BSR. *Таким образом, сейсмические данные доказывают широкое распространение в Охотском море отражающего сейсмического горизонта, маркирующего положение нижней границы зоны стабильности газовых гидратов*.

2.2. Геология месторождений газовых гидратов озера Байкал

Байкал является глубочайшим озером на Земле и одним из самых больших по площади, занимая центральную часть Байкальской рифтовой зоны. Длина озера 635 км, ширина варьирует от 25 до 80 км, максимальная глубина 1637 м. В соответствии с рельефом дна выделяют три котловины

озера: Южную и Центральную котловины – более глубокие и древние, Северную котловину – более молодую и мелкую. Мощность осадочных пород во впадинах достигает 8-10 км. Скорость осадконакопления оценивается в 4 см/1000 лет.

Таблица 2.1

Интервалы температуры в районе оз. Байкал и г. Иркутск

Местность	Июнь	Декабрь
Иркутск	+25 +30 °С	-20 -25 °С
Байкал	+15+18 °С	-12 -15 °С

Центральная часть Байкальской рифтовой зоны, где располагается оз. Байкал, развивается в течение последних 30-40 млн. лет на границе между Сибирской платформой и серией литосферных плит на востоке. Интенсивная сейсмичность, наличие гидротерм по берегам озера являются несомненными свидетельствами геологической активности Байкальского рифта и в настоящее время.

2.2.1. Анализ керна приповерхностных осадков Южного Байкала

Косвенный признак присутствия газовых гидратов в осадках оз. Байкал – наличие параллельных дну особых рефлекторов BSR – выявлен во время российско-американской геофизической экспедиции (руководитель А.Я. Гольмшток) методом многоканального сейсмопрофилирования. Образцы газовых гидратов из осадков озера Байкал с глубин 121 и 161 м под их поверхностью были впервые подняты в 1997 г. во время глубоководного бурения в южной котловине озера. Было установлено, что эти гидраты являются гидратами метана (ГМ).

Высшие гомологи углеводородов в них практически отсутствовали. Судя по составу изотопов углерода, метан гидратов имел биогенное происхождение. Поровые воды осадков, вмещавших ГМ, имели повышенную соленость. В ходе экспедиций отобрали донными трубками керны приповерхностных осадков вблизи одного из найденных раннее «каналов», в окрестности венчающей его структуры, условно названной кратер Маленький, где глубина водной толщи – 1380 м. В кернах были найдены газовые гидраты (рис. 2.3).

Рис. 2.3. Включения газового гидрата внутри бентоносной трубки, разгруженной выделяющимся газом при подъеме пробы (керн 5А/14, 16-21 см)

Всего было отобрано 45 кернов. Во многих из них на глубинах 30-130 см были обнаружены белые непрозрачные твердые тела (см. рис. 2.3), которые быстро разлагались при атмосферном давлении с образованием горючего газа. Включения имели размеры от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров и представляли собой либо массивные включения, пронизанные заполненными осадком микротре-

щинами, либо пластины неправильной формы толщиной до нескольких миллиметров.

Газовая хроматография показывает, что выделяющийся из гидратов газ является чистым метаном (с содержанием CH_4 до 99%). Изотопное отношение $\delta^{13}C$=-60 ‰ указывает на то, что метан гидратов был образован бактериями. Исследования методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что в кристаллах приповерхностных гидратов на одну молекулу метана приходится шесть молекул воды.

Верхний слой осадка представлен диатомовым илом серого цвета с множеством черных включений. Под диатомитом находится вмещающая гидраты плотная оливково-серая алевритистая глина с линзами крупнозернистого песка и отдельными зернами гравия, с вкраплениями кусочков более плотной темно-серой глины. На поверхности раздела диатомита и глины встречаются обломки аргиллита. В некоторых кернах диатомовый ил частично замещен песчано-гравийно-галечным материалом с комочками глины. Эти литологические особенности могут объясняться либо тем, что в осадке присутствуют турбидиты, либо, что более вероятно, тем, что крупнозернистые фракции вынесены флюидом, разгружающимся в пределах кратера Маленький.

2.2.2. Анализ главных ионов воды, образовавшейся при разложении байкальских газовых гидратов

Наиболее неожиданные данные были получены при анализе главных ионов воды, образовавшейся при разложении байкальских газовых гидратов.

Вода, полученная при разложении гидрата, в 50 раз обогащена ионами хлора по сравнению с водой оз. Байкал. Повышено содержание ионов хлора и в поровой воде осадков тех кернов, в которых были найдены гидраты. Подземные воды с повышенной соленостью и, в частности, с высо-

кими концентрациями ионов натрия и хлора приписываются захороненным солоноводным озерам, существовавшим на ранней стадии формирования Байкала. Поровые воды некоторых слоев Южного Байкала также имеют повышенную соленость, что подтверждается и данными для осадков Кукуйского каньона. Известно, что вода, полученная при разложении газовых гидратов, извлеченных из морских осадков, сильно опреснена. Это объясняется тем, что кристаллическая решетка формирующихся гидратов включает только молекулы воды, вытесняя соли в раствор. Судя по аномально высокой концентрации ионов хлора, гидраты, извлеченные из приповерхностных осадков Байкала, формировались в относительно минеральной воде. Очевидно, что вода, образующаяся при разложении, также сильно опреснена по сравнению с той, в которой они формировались. Интересно, что по сравнению с водой из буровой скважины вода гидратов одинаково в 75 раз «опреснена» по ионам бикарбоната кальция и магния существенно меньше, что может объясняться их способностью образовывать при высоких концентрациях нерастворимые твердые фазы. Таким образом, можно предположить, что найденные гидраты образовались вблизи поверхности осадка из поступавшей по каналу с больших глубин метано-флюидной смеси вследствие ее охлаждения.

Вода из осадков, вмещавших байкальские приповерхностные газовые гидраты, которые разложились при подъеме керна, отличается, как и вода морских ГМ, повышенным содержанием тяжелого кислорода ($\delta^{18}O$ до –15,6‰ SMOW) и дейтерия (δD –30‰ SMOW).

Об отличии генезиса газонасыщенного флюида, разгружающего в пределах кратера Маленький, от «нормальных» поровых вод Южного Байкала свидетельствуют также и данные изотопного состава редких газов из образца разложившегося гидрата. Наличие в изученном образце изотопов радиогенных аргона и гелия позволяет заключить, что разгружающийся флюид поступает со значительных глубин, где

происходило насыщение его газовой фазы коровым (около 90%) и мантийным (около 10%) гелием.

В районе кратера Маленький обнаружена повышенная концентрация бентоносных организмов, пищевая цепь которых, по-видимому, базируется не на фото-, а на хемосинтетической первичной продукции (как и у сообщества глубоководного вента в бухте Фролиха). Об этом свидетельствуют данные изотопного анализа углерода собранных здесь личинок хирономид: величина $\delta^{13}C$ = –52-62‰ свидетельствует о том, что этот углерод унаследован от биогенного метана (изотопный анализ профессора Э. Вада).

Открытое в приповерхностных осадках Байкала легкодоступное скопление газовых гидратов открывает новые возможности для исследований.

2.3. Геологическая характеристика месторождения газовых гидратов Маллик (Канада)

2.3.1. Характеристика и обоснование промышленного освоения газогидратных месторождений

Основные направления поиска газовых гидратов в России сейчас сосредоточены в Охотском море и на озере Байкал. Однако наибольшие перспективы обнаружения залежей гидратов с промышленными запасами связаны с Восточно-Мессояхским месторождением в Западной Сибири. На основе анализа геолого-геофизической информации сделано предположение о том, что газсалинская пачка находится в благоприятных для гидратообразования условиях. В частности, нижняя граница зоны стабильности газогидратов находится на глубине приблизительно 715 м, т.е. верхняя часть газсалинской пачки (а в некоторых районах и вся пачка) находится в термобарических условиях, благоприятных для существования газогидратов. Опробование скважин резуль-

татов не дало, хотя по каротажу данный интервал характеризуется как продуктивный, что можно объяснить снижением проницаемости пород из-за наличия газовых гидратов. В пользу возможного существования гидратов говорит и тот факт, что газсалинская пачка является продуктивной на других рядом расположенных месторождениях. Поэтому необходимо бурение разведочной скважины с отбором керна. В случае положительных результатов будет открыта газогидратная залежь с запасами ~ 500 млрд. $м^3$.

В этом отношении наиболее показательным является пример другого предполагаемого гидратоносного района – северного склона Аляски (США). Долгое время считалось, что данный район имеет значительные запасы газа в гидратном состоянии. Так, утверждалось, что в районе нефтяных месторождений Прудо Бей и Кипарук Ривер имеется шесть гидратонасыщенных пластов с запасами 1,0-1,2 трлн. $м^3$. Предположение о гидратоносности строилось на результатах опробования скважин в вероятном интервале залегания гидратов (эти интервалы характеризовались крайне низкими дебитами газа) и интерпретации геофизических материалов.

С целью изучения условий залегания гидратов на Аляске и оценки их ресурсов в конце 2002 г. компания «Анадарко» (Anadarko) совместно с Департаментом энергетики США организовала бурение разведочной скважины Хот Айс № 1 (HOT ICE #1). В начале 2004 г. скважина была закончена на проектной глубине 792 м. Тем не менее, несмотря на ряд косвенных признаков наличия гидратов (данные геофизических исследований и сейсморазведки), а также на благоприятные термобарические условия, гидратов в поднятых кернах обнаружено не было. Это еще раз подтверждает тезис о том, что единственным надежным способом обнаружения гидратных залежей является разведочное бурение с отбором керна.

На данный момент подтверждена гидратоносность лишь двух месторождений природных гидратов, представляющих наибольший интерес с точки зрения промышленно-

го освоения: Маллик – в дельте реки Маккензи на северо-западе Канады, и японское месторождение Нанкай.

На шельфе Японии уже на протяжении нескольких лет ведутся активные разведочные работы. Первые шесть скважин, пробуренных в период с 1999-2000 гг, доказали наличие трех гидратных пропластков общей мощностью 16 м в интервале 1135-1213 м от поверхности моря (290 м ниже морского дна). Породы представлены в основном песчаниками с пористостью 36% и насыщенностью гидратами порядка 80%.

В 2004 г. были пробурены уже 32 скважины при глубинах моря от 720 до 2033 м. Отдельно следует отметить успешное заканчивание в слабоустойчивых гидратных пластах вертикальной и горизонтальной (с длиной горизонтального ствола 100 м) скважин при глубине моря 991 м. Следующим этапом освоения месторождения Нанкай станет экспериментальная добыча газа из этих скважин в 2007 г. К промышленной разработке месторождения Нанкай намечается приступить в 2017 г.

Суммарный объем гидратов эквивалентен 756 млн. $м^3$ газа на 1 $км^2$ площади в районе пробуренных разведочных скважин. В целом по шельфу Японского моря запасы газа в гидратах могут составлять от 4 трлн. до 20 трлн. $м^3$.

На месторождении Маллик существование природных гидратов подтверждено бурением исследовательской скважины в 1998 г. и трех скважин в 2002 г. На этом месторождении успешно проведены промысловые эксперименты по добыче газа из гидратонасыщенных интервалов. Предполагается, что оно является характерным типом континентальных гидратных месторождений, которые будут открыты в дальнейшем.

2.3.2. Геофизические исследования. Изучение кернового материала гидратосодержащих пластов месторождения Маллик. Термобарический разрез

На основе геофизических исследований и изучения кернового материала выявлены три гидратосодержащих пласта (А, В, С) общей мощностью 130 м в интервале 890-1108 м. Зона вечной мерзлоты имеет мощность порядка 610 м, а зона стабильности гидрата (ЗСГ) (т.е. интервал, где термобарические условия соответствуют условиям стабильности гидратов) простирается от 225 до 1100 м. Зона стабильности гидратов определяется по точкам пересечения равновесной кривой образования гидрата пластового газа и кривой изменения температуры разреза (рис. 2.4). Верхняя точка пересечения является верхней границей ЗСГ, а нижняя точка – соответственно нижней границей ЗСГ. Равновесная температура, соответствующая нижней границе зоны стабильности гидратов, составляет 12,2 °С.

Пласт А находится в интервале от 892 до 930 м, где отдельно выделяется гидратонасыщенный пропласток песчаника (907-930 м). По данным геофизики, насыщенность гидратом варьирует от 50 до 85%, остальное поровое пространство занято водой. Пористость составляет 32-38%. Верхняя часть пласта А состоит из песчаного алеврита и тонких прослоев песчаника с гидратонасыщенностью 40-75%. Визуальный осмотр поднятых на поверхность кернов выявил, что гидрат в основном занимает межзеренное поровое пространство. Данный интервал является самым холодным: разница между равновесной температурой гидратообразования и пластовой температурой превышает 4 °С.

Гидратный пласт В (942-992 м) состоит из нескольких песчаных пропластков толщиной 5-10 м, разделенных тонкими прослоями (0,5-1 м) свободных от гидратов глин. Насыщенность гидратами варьирует в широких пределах от 40 до 80%. Пористость изменяется от 30 до 40%. Широкий предел изменения пористости и гидратонасыщенности объясняется слоистым строением пласта. Гидратный пласт В подстилается водоносным пропластком мощностью 10 м.

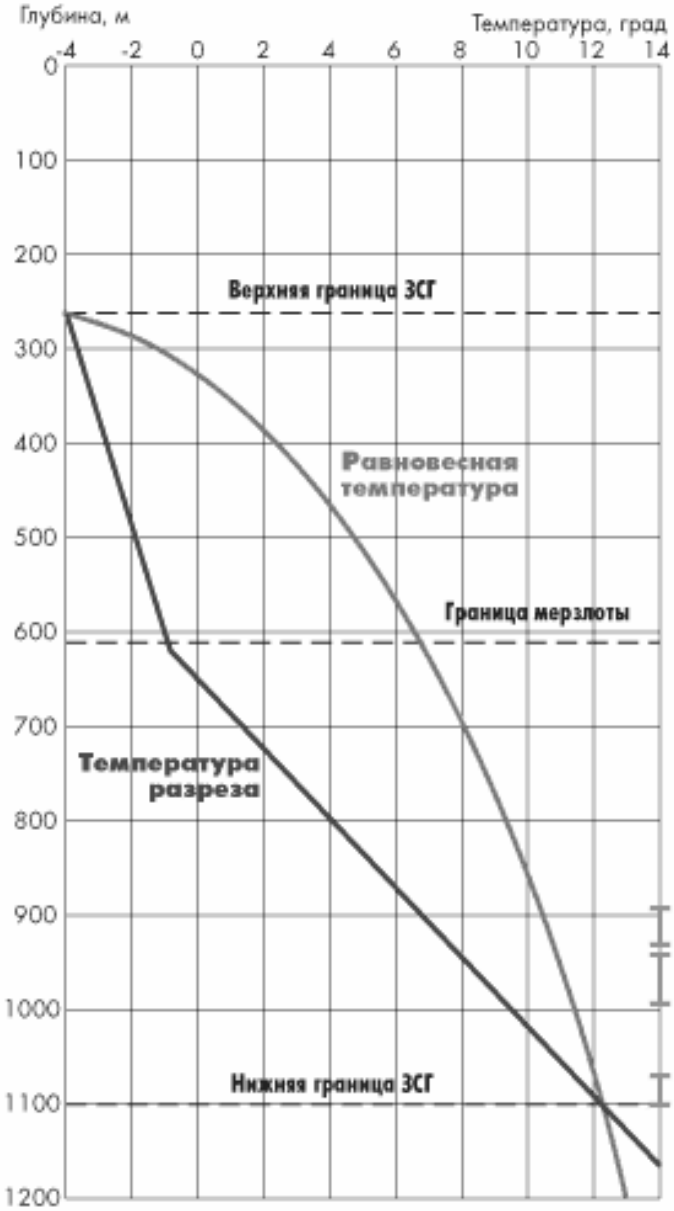


Рис. 2.4. Термобарический разрез месторождения Маллик

Пласт С (1070-1107 м) состоит из двух пропластков с насыщенностью гидратами в пределах 80-90% и находится в условиях, близких к равновесным. Подошва пласта С совпадает с нижней границей зоны стабильности гидратов. Пористость интервала составляет 30-40%.

Для трех рассматриваемых пластов насыщенность гидратами увеличивается с глубиной.

Ниже зоны стабильности гидратов отмечается переходная зона «газ–вода» мощностью 1,4 м. После переходной зоны следует водоносный пласт мощностью 15 м.

По результатам лабораторных исследований установлено, что гидрат состоит из метана (98% и более). Изучение кернового материала показало, что пористая среда в отсутствии гидратов имеет высокую проницаемость (от 100 до 1000 мД), а при насыщении гидратами на 80% проницаемость породы падает до 0,01-0,1 мД.

Плотность запасов газа в гидратах около пробуренных разведочных скважин составила 4,15 млрд. $м^3$ на 1 $км^2$, а запасы в целом по месторождению – 110 млрд. $м^3$. Полагая, что распределение газа в гидратосодержащих пластах мощностью 130 м при плотности запасов газа 4,15 млрд. $м^3$ на 1 $км^2$ (10^6 $м^2$), получим содержание газа > 30 $м^3/м^3$, что сопоставимо с высоким содержанием метана в угле. Сравнивая запасы месторождения Маллик и японского месторождения Нанкай, следует подчеркнуть большую плотность запасов газа в гидратах канадского месторождения (≈ в 5,5 раз) по сравнению с плотностью запасов японского месторождения (содержание метана ≈ 6 $м^3/м^3$).

Вопросы для самопроверки

1. Зона стабильности гидратов (ЗСГ).
2. Зона метастабильности гидратов (ЗМГ).
3. Графоаналитический метод выделения ЗСГ и ЗМГ в континентальных условиях.
4. Графоаналитический метод выделения ЗСГ в субаквальных условиях.
5. Районы образования газовых гидратов в Охотском море.
6. Анализ керна приповерхностных осадков Южного Байкала, поднятого во время глубоководного бурения.
7. Данные анализа главных ионов воды, образовавшейся при разложении байкальских газовых гидратов.
8. Характеристика и обоснование промышленного освоения газогидратных месторождений.
9. Анализ геофизических исследований и кернового материала гидратосодержащих пластов месторождения Маллик.

Глава 3

СУБАКВАЛЬНЫЕ ГАЗОГИДРАТНЫЕ ЗАЛЕЖИ

Среди различных видов ***нетрадиционных источников углеводородов*** наиболее перспективными признаны ***природные газовые гидраты***. При этом субаквальные газогидратные залежи изучены несколько лучше континентальных. В настоящее время сформировано достаточно полное представление о морских газогидратах как о геологическом объекте, характеризующемся определенными природными маркерами – биогенными, хемогенными и т.д. Достаточно хорошо развита и апробирована на практике методика геофизических исследований морских газогидратов. Кроме того, скопления субаквальных газогидратов можно рассматривать не только как нетрадиционный источник газа, но и как ***индикатор наличия в разрезе осадочных пород более глубоких залежей нефти и газа.***

Однако ряд вопросов исследования субаквальных газогидратов по-прежнему недостаточно освещен. Как основные можно выделить особенности протекания процессов гидратообразования в различных дисперсных породах, количественные характеристики состава, строения и свойств природных гидратонасыщенных дисперсных систем. *Неясными остаются механизмы образования субаквальных газогидратных залежей различных типов, их устойчивость и эволюция в геологическом масштабе времени.*

Кроме того, важной проблемой является разработка технологических решений по добыче и подготовке газа из газогидратных залежей различного типа, транспортировке гидратного газа до потенциального потребителя. Именно *исходя из возможностей тех или иных технологий разработки газогидратных залежей* и методов стимуляции гидратосодержащих горизонтов в основном и будут ***оцениваться извлекаемые*** (а не общие потенциальные) ***ресурсы гидратного газа*** – характеристика, определяющая конкурентоспособность того или иного источника углеводородов.

Все эти (в основном не решенные в данное время) проблемы – методы поиска и картирования газогидратных залежей, разработка методики оценки ресурсов гидратного газа, методы разработки и подготовки добытого гидратного газа – можно назвать «технологическими» проблемами. Первым шагом к решению этих вопросов является проведение типизации газогидратных залежей по принципу, в перспективе отражающему специфику того или иного вида газогидратных залежей для нужд газодобывающей отрасли.

3.1. Типизация субаквальных газогидратных залежей

В основе типизации природных газогидратных залежей предлагается использовать «географо-генетический» принцип: провести подразделение гидратоносных толщ по их географическому положению – «классу» (морские, континентальные), далее – по «типу» (генезис газа – гидратообразователя: биохимический или катагенный). Сочетание тех или иных классов и типов газогидратных залежей позволяет выделить их основные географо-генетические «виды», имеющие свои специфические характеристики, и оценить потенциальные ресурсы углеводородного сырья.

Таблица 3.1

Генетико-геохимическая типизация субаквальных газогидратных залежей

По генезису гидратного газа	**По конечному химическому составу гидратного ($C_2 - C_4$) газа**	**Краткая характеристика залежей**		
		Типичная совокупность ловушек	**Мощность и морфология залежей**	
Субаквально-биохические	Монокомпонентные CH_4	Площадные	Определяется мощностью и морфологией коллектора	Мощность залежей определяется общей газогенерационной обстановкой и увеличивается с увеличением мощности ЗСГ
Субаквально-катагенные	Монокомпонентные CH_4	Локальные, экранированные по разломам, преимущественно сливающиеся		Мощность залежей определяется общей газогенерационной обстановкой и частотой разломной сети
	Поликомпонентные $CH_4 + C_{2+...}$	Локальные, экранированные по разломам, преимущественно несливающиеся		
Полигенетические (смешанные)	Монокомпонентные CH_4(биохим.)+ CH_4 (катаген.)	Возможны любые совокупности ловушек		Мощность залежей определяется общей газогенерационной обстановкой и геолого-структурными особенностями
	Поликомпонентные CH_4(биохим.)+ ($CH_4 + C_{2+...}$) (катаген.)			

В соответствии с предложенной типизацией среди субаквальных газогидратных залежей можно выделить два основных вида (табл. 3.1):

- *субаквально-биохимический* – характеризуется площадными ловушками, мощность которых определяется общей газогенерационной обстановкой и увеличивается с увеличением мощности зоны стабильности газогидратов (рис. 3.1);
- *субаквально-катагенный* – характеризуется локальными экранированными по разломам ловушками сливающегося или несливающегося типов (рис. 3.2).

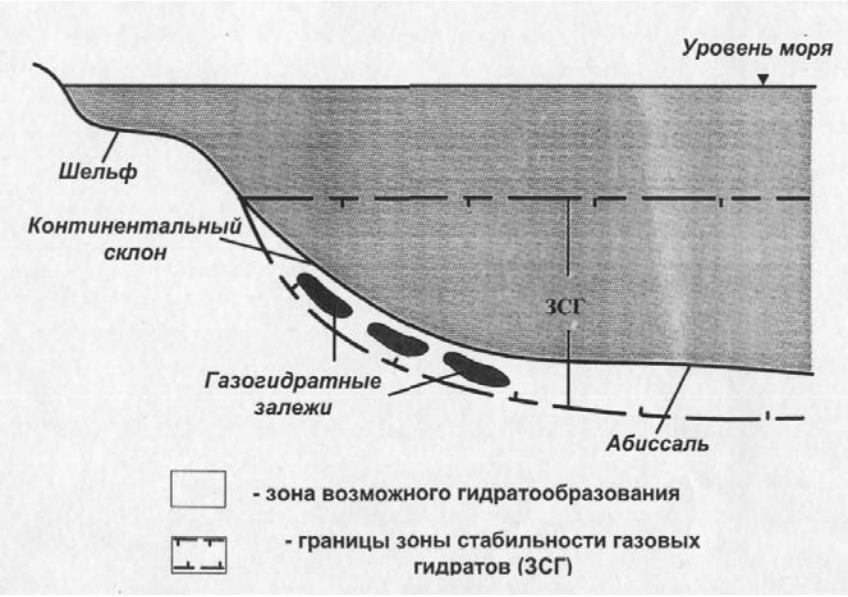


Рис. 3.1. Схема субаквально-биохимических газогидратных залежей

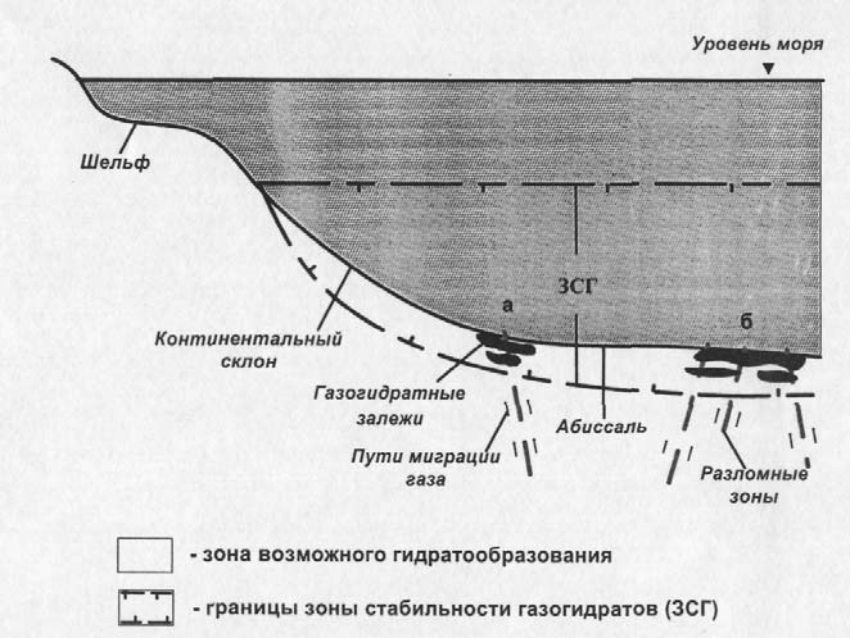


Рис. 3.2. Схема субаквально-катагенных газогидратных залежей:
а – ловушки несливающегося типа, *б* – ловушки сливающегося типа

Количество сконцентрированного газа, наряду с общей газогенерационной обстановкой, будет также определяться частотой разломной сети, наличием каналов фильтрации, обеспечивающих приток газа к местам его аккумуляции в пределах ЗСГ. Кроме того, в определенных геологических условиях возможно образование ***полигенетических (смешанных) ГГЗ***, когда в сформированную залежь газа биохимического генезиса мигрирует глубинный катагенный газ, или наоборот.

Следующим важным этапом является типизация субаквальных ГГЗ по конечному химическому составу добываемого газа (см. табл. 3.1). В субаквально-биохимических ГГЗ,

благодаря специфике образования метана *«in situ»* при микробиальной переработке органического материала, в химическом составе газа маловероятны примеси тяжелых гомологов метана. ***Как правило, микробиальный природный газ имеет двухкомпонентный состав – метан и азот,*** парагенетичный биохимическому метану. То есть, с точки зрения подготовки газа, в субаквально-биохимических ГГЗ больших экологических проблем не возникнет (например, образования жидких углеводородов после диссоциации гидратов).

Однако промышленная разработка этого вида залежей – вопрос отдаленного будущего, так как ресурсы биохимического гидратного газа часто «размазаны» по гидратоносной провинции и локализовать их сконцентрированную часть (собственно залежи) на данном этапе исследований проблематично.

Таким образом, на первый план выходит добыча гидратного газа из субаквально-катагенных залежей, которые, с одной стороны, имеют меньший ресурсный потенциал, но, с другой – существенно лучше картируются в своей сконцентрированной части. Однако проблемы, обусловленные многокомпонентным составом газа-гидратообразователя (присутствие тяжелых гомологов метана) для субаквально-катагенных ГГЗ, будут стоять более остро из-за ряда экологических ограничений, а также *изменения реальных P/T условий гидратообразования смешанного газа,* которые *сложно прогнозировать* (в отличие от термодинамически гидратообразования чистого метана) и т.д.

3.2. Возможные механизмы формирования химического состава катагенного гидратного газа

Компонентный состав катагенного гидратного газа во многом зависит от геологических условий его миграции к местам аккумуляции. Рассмотрим два основных механизма

формирования конечного химического состава гидратного газа катагенных газогидратных структур в субаквальных условиях (рис. 3.3 *а, б*).

Во-первых, *возможен вариант* равномерной достаточно разряженной разломной сети *с постоянным подтоком глубинного газа в ЗСГ. При таких условиях возможна определенная «геохимическая сепарация и зональность» газогидратов* того или иного химического состава. То есть *гидраты более тяжелых гомологов метана могут подстилать* собственно *гидратную метановую залежь* и добытый газ будет иметь кондиционный химический состав (см. рис. 3.3 *а*). При этом клатратная влага, образовавшаяся после диссоциации газогидратов, может отводиться непосредственно в морской бассейн без серьезных экологических последствий.

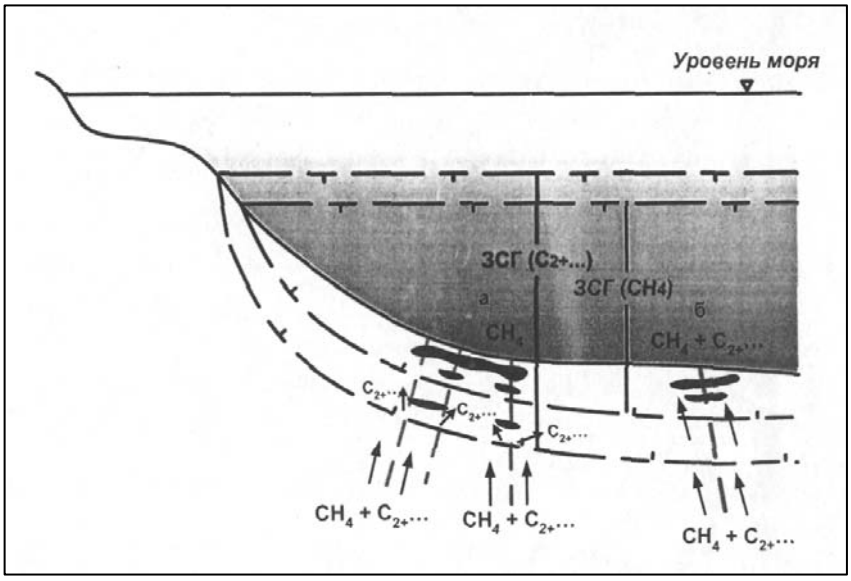


Рис. 3.3. Возможные механизмы образования газогидратных залежей с различным химическим составом гидратного газа:
а – механизм образования монокомпонентных газогидратных залежей;
б – механизм образования поликомпонентных газогидратных залежей

Во втором случае, когда разломная сеть представлена малочисленными изолированными каналами, с некоторого момента околоразломное пространство будет тампонироваться образовавшимися гидратами и доступ воды прекратится. В таких условиях катагенный газ сложного состава будет мигрировать до придонной области и только так (в неизменном виде) переходить в клатратную форму. В результате возможно образование субаквально-катагенных залежей, состав газа-гидратообразователя которых нуждается в серьезной технологической переработке перед транспортировкой и использованием (см. рис. 3.3 *б*). Кроме того, нежелательной становится закачка клатратной влаги в морской бассейн, так как в ней вполне вероятно наличие пленок жидких углеводородов.

3.3. Субаквальные газогидратные залежи как индикатор более глубоких залежей нефти и газа

В последнее время все большее внимание уделяется связи придонных гидратопроявлений с каналами разгрузки глубинных углеводородных газов. Каналы разгрузки хорошо фиксируются при сейсмоакустических исследованиях и часто насквозь пронизывают разрез ЗСГ. Интенсивные перетоки водно-углеводородных флюидов по каналам разгрузки сопровождаются диапировыми деформациями осадков и переходом к грязевулканической деятельности. Наличие таких потоков свидетельствует о возможных подгидратных скоплениях углеводородов, в том числе существенно глубже подошвы ЗСГ.

Во многих зарубежных публикациях обосновывается участие перетоков глубинного катагенного метана в формировании газогидратных залежей. Так, в газогидратах придонных осадков метан часто имеет изотопно-геохимические характеристики не только биохимического, но и катагенного

генезиса. Например, на хребте Блейк Ридж формирование газогидратов связывается с перетоками катагенного метана. В этом регионе осадки в пределах ЗСГ не могли быть источником метана, поскольку содержат низкие концентрации органического вещества. Как известно, возможность накопления газогидратов в разрезе ЗСГ во многом определяется его литологией и степенью диагенетических преобразований.

Очевидно, что в прогнозе существования подгидратных скоплений углеводородов необходимо учитывать не только наличие путей миграции углеводородов, но также существование в разрезе покрышек и ловушек для их перехвата и аккумуляции.

Большую значимость приобретают изотопно-геохимические исследования газогидратного и подгидратного метана для выявления их генезиса с учетом новейших интерпретаций. В настоящее время фактические данные по изотопному составу углерода и водорода метана интерпретируются поразному. Так, по одной из точек зрения, изотопно-легкий по $\delta^{13}C$ или δD метан может иметь глубинную (катагенную) природу, но испытывать бактериальную трансформацию в приповерхностных горизонтах. Другая теория предполагает возможность биохимической генерации изотопно-легкого метана как в приповерхностных условиях, так и на глубинах до 4-5 км и более. По каналам разгрузки могут мигрировать не только метан и его гомологи, но и более высокомолекулярные углеводороды. Присутствие нефтяных компонентов наряду с газогидратами может свидетельствовать о поступлении углеводородов снизу из зоны генерации газообразных и жидких углеводородов.

В России возможность использования газогидратных залежей как индикатора более глубоких залежей нефти и газа может быть проверена в настоящее время в наиболее исследованных акваториях Черного и Охотского морей.

В большом количестве публикаций отмечается, что Черное море может оказаться одним из самых благоприятных регионов (среди современных морских бассейнов) для формирования газогидратных и подгидратных скоплений метана. На это указывает целый ряд прямых и косвенных признаков. Кроме того, немаловажным для газо- и гидратонакопления метана в Черноморском регионе является сильное уменьшение окислительных процессов из-за сильного сероводородного заражения акватории. Большинство авторов оценивают Черное море как наиболее перспективный район для поиска и разведки газогидратных залежей в промышленных масштабах и подгидратных скоплений углеводородов. При этом ресурсы газогидратного метана в Черном море оцениваются в $49 \cdot 10^{12}$ м^3, причем $12{,}6 \cdot 10^{12}$ м^3 из них в концентрированном виде.

В Охотском море, на восточном континентальном склоне Северного Сахалина, вблизи разбуриваемых нефтегазоносных структур, выявлена линейная зона протяженностью около 130 км, в пределах которой установлено свыше 150 очагов разгрузки углеводородных газов. При этом специально выполненные работы показали значительные колебания интенсивности разгрузок углеводородных газов во времени. При изучении грунтовых колонок по всей их мощности были обнаружены газогидратные включения линзовидно-слоистой текстуры. По некоторым данным, гидратонасыщенность поднятых осадков достигла 40% от объема породы.

В ближайшие годы Черное и Охотское моря станут, по-видимому, объектами более интенсивных исследований в связи с высокими перспективами разработки субаквальных ГГЗ в этих регионах и подтверждением связи газогидратных скоплений с более глубоко залегающими залежами газа и нефти. При этом субаквальные газогидраты рассматриваются в качестве надежного признака существования процессов глубинной генерации углеводородов гигантских масштабов и

существования фокусированных потоков миграции, формирующих не только газогидратные, но и другие скопления углеводородов.

Вопросы для самопроверки

1. Генетико-геохимическая типизация субаквальных газогидратных залежей.
2. Схема субаквально-биохимических газогидратных залежей.
3. Схема субаквально-катагенных газогидратных залежей.
4. Основные механизмы формирования конечного химического состава гидратного газа катагенных газогидратных структур в субаквальных условиях.
5. Анализ субаквальных газогидратных залежей как индикатора глубинной генерации углеводородов.

Глава 4

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ ОХОТСКОГО МОРЯ

Результаты исследований по газогидратной тематике последних десятилетий показали, что газогидратоносность акватории Охотского моря, как и акваторий Мирового океана в целом, определяется наличием именно скоплений газовых гидратов, а не равномерным распределением в пределах термобарической зоны их стабильности. В настоящее время в Охотском море известны два скопления газовых гидратов в приповерхностных отложениях в прибрежье островов Сахалин и Парамушир. Эти скопления расположены вблизи дна в очагах разгрузки газосодержащих флюидов и контролируются флюидопроводниками (разломы, грязевые вулканы, диапиры).

В прибрежье о. Парамушир (глубина воды около 800 м) газовые гидраты были обнаружены и изучены экспедицией Института океанологии АН СССР в 1986 г. на научно-исследовательском судне «Академик Мстислав Келдыш». В 1991 г. в ходе последующих специальных экспедиционных исследований на судне «Геолог Петр Антропов» с участием сотрудников ВНИИОкеангеология и ПО «Дальморгеология» было обнаружено новое скопление газовых гидратов, приуроченное к одному из многочисленных очагов разгрузки газа на северо-восточном склоне о. Сахалин (на глубине около 700 м). В дальнейшем, с 1998 по 2002 г. в рамках Российско-Германской программы КОМЕХ (Kurile-Okhotsk Marine Experiment) с участием Тихоокеанского океанологического

института Дальневосточного отделения РАН, Института океанологии РАН, Исследовательского центра геологии моря GEOMAR при университете Кристиана Альбрехта (Германия), ВНИИОкеангеология в Охотском море проводились комплексные исследования, направленные на изучение геологической истории развития региона, роли Охотского моря в формировании водных масс северо-восточной части Тихого океана и в глобальном биогеохимическом цикле. Кроме того, изучались источники, состав и масштабы миграции газосодержащих флюидов, гидрогеохимические особенности гидратосодержащих отложений, а также проводился сезонный мониторинг метана в водной толще.

Результаты этих экспедиций послужили основой для выяснения природы и механизмов образования газовых гидратов и позволили оценить (качественно) газогидратоносность акватории Охотского моря в целом и выявить потенциально газогидратоносные районы моря.

4.1. Газовые гидраты Охотского моря: закономерности формирования и распространения

4.1.1. Особенности газогидратопроявлений в очагах разгрузки флюидов в Охотском море

Одной из целей экспедиции Института океанологии АН СССР в 1986 г. было исследование предполагаемой гидротермы вблизи о. Парамушир, признаком которой считался газовый «факел» на эхолотных записях, неоднократно наблюдавшийся с 1982 г. Кроме того, повышенные содержания в морской воде в районе «факела» растворенных водорода, метана и кремниевой кислоты также рассматривались как признак гидротермальной разгрузки на морском дне. В ходе экспедиционных исследований с применением подводных обитаемых аппаратов было установлено, что наблюдаемый

на эхограмме «факел» не является результатом гидротермальной активности, а обусловлен выходами на дне пузырьков газа.

В прибрежье о. Парамушир выходы газа оказались приурочены к вершине у вала (глубина моря 768 м) шириной около 400 м, длиной 800 м и относительной высотой до 15 м. Морское дно в районе очага разгрузки характеризуется наличием ям и воронок, изрыхленностью грунта, особым составом донной фауны, а также наличием массивных карбонатных корок, покрытых белым налетом, часто нависающих над ямами и образующих пластины неправильной формы и кавернозные желваки. Предполагается, что такие карбонатные корки образовались в результате насыщения воды углекислым газом, выделяющимся при окислении восходящих потоков метана. Отметим, что к настоящему времени выявлено множество очагов субмаринной разгрузки газонасыщенных флюидов, где наблюдается аутигенное минералообразование. В частности, в Черном море, в прибрежье Флориды, Австралии и к западу от Ирландии, в прибрежье Орегона, в районе плато Воринг в Норвежском море отложения в очагах разгрузки флюидов включают многочисленные карбонатные образования (корки, желваки, карбонатизованные раковины и др.) часто в сочетании с бактериальными матами (сообщества метанотрофных организмов), сходными по внешнему виду с белым налетом, обнаруженным на карбонатных корках в прибрежье о. Парамушир.

В экспедиции 1986 г. образцы газовых гидратов были подняты на двух станциях. На одной из станций газовые гидраты были обнаружены на поддонной глубине 185 см – в наконечнике грунтовой трубки находился слой сплошного снежно-белого гидрата толщиной 2 см. Предполагается, что поднятый агрегат гидрата был оторван трубкой от более мощного гидратного тела. Выше газогидратного слоя наблюдался слой разрыхленного (рассыпающегося) ила толщиной около 10 см, в нижней части которого были обнаружены бы-

стро разлагающиеся линзочки (миллиметровые) газовых гидратов. На другой станции слой с тонкими мелкими линзами гидратов был обнаружен в призабойном интервале глубин 220-240 см, а выше располагался метровый слой разрыхленного ила. Газогидратовмещающие отложения представляют собой черные, кремнистые диатомово-вулканокластические алевритовые илы с тонкими прослоями (до 1-2 см) алеврита; отложения имеют сильный запах сероводорода. Химический анализ состава гидратного газа показал, что на 97,8% он состоит из метана и содержит $4{,}5 \cdot 10^{-2}$% этана, $1 \cdot 10^{-4}$% пропана, $8{,}96 \cdot 10^{-2}$% диоксида углерода. Углерод метана оказался сравнительно «легок» по изотопному составу: значение $\delta^{13}C$ составило -54,6 PDB (PDB – *Belemnitella Americana* из формации Пиди мелового возраста в Южной Каролине – общепринятый стандарт изотопного состава углерода).

Газогидратопроявления в прибрежье о. Парамушир исследовались также в экспедиции ВНИИОкеангеология в 1991 г. Газовый «факел» был пересечен пятью промерными профилями и пятнадцатью профилями с пробоотбором и геотермическими измерениями, что позволило уточнить его местоположение. Диаметр «факела» вблизи морского дна, по данным эхолотных пересечений, составляет 350-400 м. Газовые гидраты были обнаружены на двух станциях, расположенных вблизи западной окраины «факела», причем одна из них оказалась за его пределами. На ряде других станций были выявлены косвенные признаки гидратов (пониженная концентрация хлорид-ионов в поровой воде, повышенное газосодержание и обводнение осадков, запах сероводорода, карбонатизация отложений). Газовые гидраты в виде уплощенных обломков неправильной формы (размером от нескольких миллиметров до 7 см по длинной оси) были обнаружены на поддонной глубине 10-40 см в глинисто-алевритовых отложениях с многочисленными включениями кар-

бонатных корок, стяжений, карбонатизованных раковин двустворчатых моллюсков и их обломков. Данные газовой хроматографии подтвердили преобладание метана в составе гидратного газа, тогда как значение $\delta^{13}C$ углерода метана оказалось существенно ниже, чем полученное для гидратного газа в экспедиции 1986 г., и составило -67,3‰.

В прибрежье о. Сахалин проводился грунтовый пробоотбор на трех полях субмаринной разгрузки газа. Наиболее интересные результаты получены в районе одного из полей, где газовые гидраты были обнаружены на пяти грунтовых станциях. Вмещающие газовые гидраты алевропелиты были представлены преимущественно диатомовыми илами с незначительной примесью терригенного материала. Глубина залегания кровли газогидратосодержащих отложений варьировала от 0,3 до 1,2 м, а их вскрытая мощность составила от 0,1 до 1 м. На всех станциях газовые гидраты прослеживались вплоть до забоя.

В кернах, отобранных на станциях, газовые гидраты имели линзовидно-слоистую текстуру, напоминающую криогенную. Слои и линзы газогидратов толщиной от 0,5 до 7 мм располагались параллельно морскому дну (рис. 4.1). Слоистость, обусловленная гидратами, наблюдалась во всех газогидратоносных интервалах; иной слоистости, в частности седиментационной, обнаружено не было. Часто два соседних субгоризонтальных прослоя гидратов соединялись третьим – наклонным. Реже газовые гидраты наблюдались в виде субвертикальных, близких к цилиндрическим, выделений диаметром до 0,5 см и длиной до 5 см. Предполагается, что это заполненные газовыми гидратами трубочки полихет (класс морских червей). Не исключается также, что газовые гидраты находятся между прослоями и линзами в виде микровключений в порах. Максимальное газогидратосодержание в гидратоносных интервалах составило, по визуальным оценкам, 30-40% от объема породы. При этом никакой законо-

мерности в вариациях формы, размеров и количества гидратных образований по глубине не наблюдалось. В одном из гидратосодержащих кернов были отмечены многочисленные карбонатные конкреции и наросты карбоната кальция на раковинах моллюсков.

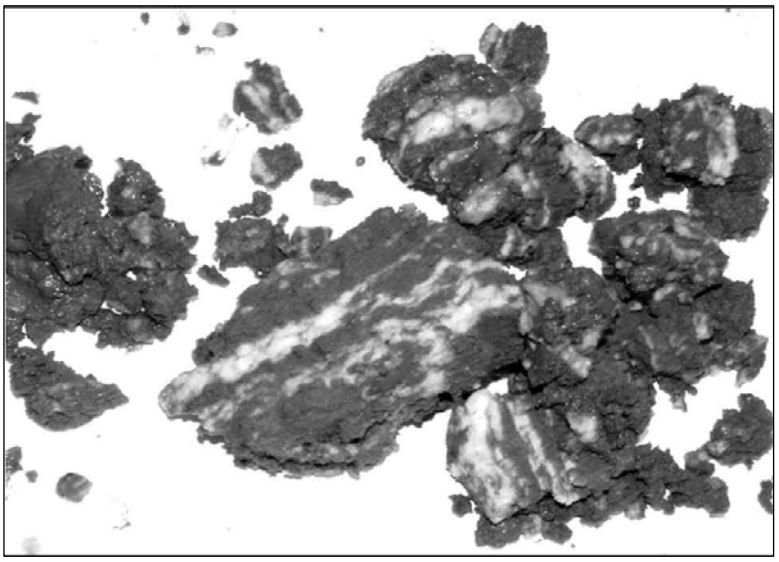


Рис. 4.1. Линзовидно-слоистая текстура керна, обусловленная формированием газовых гидратов
(Охотское море, скопление гидратов в прибрежье о. Сахалин)

Таким образом, скопления газовых гидратов у о. Сахалин характеризуются гидратопроявлениями трех типов:

1) гидраты, формирующие субгоризонтальную линзовидно-слоистую текстуру отложений;

2) изометричные включения гидратов, обусловливающие порфировидную текстуру отложений;

3) гидраты, представляющие собой микроскопические включения в поровом пространстве отложений, в большинстве случаев диагностируемые только по косвенным при-

знакам (поскольку при подъеме кернов они быстро разлагаются).

В качестве косвенных признаков присутствия газовых гидратов в отложениях принимались во внимание следующие показатели: уменьшение содержания хлорид-ионов в поровой воде с увеличением поддонной глубины и отдельные отрицательные аномалии хлорности, вызванные разложением газовых гидратов в кернах; аномально высокая газонасыщенность отложений; разжижение и повышенная обводненность осадков. Вместе с тем в некоторых кернах было зафиксировано повышение содержания хлорид-иона с увеличением поддонной глубины, что интерпретировалось как результат концентрирования солей в поровой воде интервалов осадочного разреза, смежных с гидратосодержащими осадками, поскольку ***при образовании гидратов, аналогично льдообразованию, лишь пресная вода вовлекается в их кристаллическую структуру.*** *Визуальные оценки содержания газогидратов в кернах хорошо коррелировались с концентрацией хлорид-ионов в поровой воде*.

Основным газом, выделяющимся при разложении гидратов, является метан. Согласно данным изотопного анализа углерода метана, выделившегося из гидратов при их спонтанной дегазации (значения $\delta^{13}C$ изменяются в интервале от -59,6‰ до -67‰), гидратный газ может иметь как биохимическую, так и катагенетическую природу и, вероятно, представляет собой полигенетическую смесь.

Исследования газовых гидратов в скоплении вблизи о. Сахалин, выполненные двумя экспедициями по программе КОМЕХ, позволили выявить ***ряд интересных особенностей. Вскрытые гидраты формировали линзовидно-слоистые текстуры***, субпараллельные дну моря. Обращают на себя внимание наблюдавшиеся изменения во времени поддонной глубины, на которой обнаруживаются гидратосодержащие отложения. В частности, в ходе экспедиции 1999 г.

на судне «Маршал Геловани», газогидратосодержащие интервалы были обнаружены на поддонных глубинах 3-3,2 м, а спустя два года в том же районе образцы газовых гидратов были подняты с поддонной глубины 4-4,2 м. Эти факты могут свидетельствовать о значительном увеличении поддонной глубины нахождения газовых гидратов за последние годы.

Результаты изотопного анализа кислорода и водорода поровой и гидратной воды позволили оценить состав исходного газогидратообразующего флюида в рассматриваемом скоплении. При гидратообразовании, наряду с опреснением, происходит накопление тяжелых изотопов как кислорода, так и водорода воды в результате изотопного фракционирования. Например, коэффициент разделения $^{18}0/^{16}0$ для гидратов составляет 1,003, что определяет разницу между изотопным составом исходной и гидратной воды в 3‰. Хорошая корреляция концентрации хлорид-ионов с изотопным составом воды позволила сделать вывод, что газовые гидраты рассматриваемого скопления образовались из поровой воды с содержанием хлорид-ионов от 530 до 570 моль/л и изотопным составом воды: кислорода от -1,4‰ до -1,8‰ и водорода от -13‰ до -18‰ относительно SMOW (Standart Mean Ocean Water – стандарт средней океанической воды). Флюид с таким составом, вероятнее всего, представляет собой смесь морской воды и фильтрующейся снизу воды, обогащенной солями.

Другой особенностью, выявленной в результате гидрогеохимических исследований в рейсах 1999-2002 гг., является линейное увеличение хлорности поровой воды вниз по осадочному разрезу. Характер связи элементного состава поровой воды с содержанием хлорид-ионов в керне, отобранном на одной из станций, позволил предположить, что в прибрежье о. Сахалин наряду с разгрузкой свободного газа имеет место и восходящая миграция воды с повышенным содержанием ионов хлора и калия. Данные по изотопному составу

кислорода и водорода поровой воды и воды из гидратосодержащего образца, полученного из этого же керна, не выявили увеличения значения δD и $\delta^{18}O$. Вместе с тем в одном из кернов, отобранном на некотором удалении от газового «факела» и вскрывшем аномально газонасыщенные отложения, выявляются значительные вариации хлорности поровой воды по разрезу. Понижение содержания хлорид-иона, сопровождающееся «утяжелением» изотопного состава кислорода и водорода в поровой воде из некоторых интервалов вскрытого осадочного разреза, можно интерпретировать как следствие нахождения в поровом пространстве микровключений гидратов, разложившихся при подъеме керна на поверхность. Повышение концентраций ионов хлора в смежных интервалах является свидетельством сегрегационного механизма гидратообразования.

4.1.2. Механизмы формирования газовых гидратов в Охотском море

Приуроченность известных скоплений газовых гидратов в Охотском море к очагам разгрузки газа не вызывает сомнений. Скопления такого типа имеют ряд особенностей. Рассмотрим их в рамках геологической модели газогидратообразования в очагах разгрузки, предложенной в работах, с учетом некоторых других опубликованных данных и новых материалов.

Газовые гидраты в рассматриваемых скоплениях образуются на очень малых поддонных глубинах, в частности, в прибрежье о. Сахалин они были обнаружены в интервале поддонных глубин от 0,3 до 1,2 м. *Существование газа в гидратной фазе в непосредственной близости от морского дна возможно только в условиях постоянного его притока снизу. Об этом же свидетельствует и отмечаемое в ряде случаев значительное содержание газовых гидратов в отложениях (до 40%). Глубина моря вблизи о. Сахалин и о. Па-*

рамушир составляет от 600 до 1000 м, гидростатическое давление варьирует от 6 до 10 МПа, а придонная температура изменяется в интервалах 2,2-2,3°С и 1,7-2,2°С, соответственно. Зона стабильности гидратов метана при таких значениях температуры и давления на дне может простираться до поддонных глубин, достигающих по крайней мере 100 м. Положение нижней границы этой зоны определяется величиной геотермического градиента, тогда как глубина залегания гидратосодержащих отложений зависит в первую очередь от интенсивности восходящего потока газа. Чем интенсивнее поток газа, тем на меньшей поддонной глубине могут образовываться газовые гидраты. Обнаруженное в ходе недавних экспедиций увеличение глубины залегания кровли гидратосодержащих отложений возможно является свидетельством уменьшения интенсивности восходящего потока газа со временем. Вместе с тем разница в поддонной глубине нахождения газогидратосодержащих отложений может быть результатом неоднородности распределения агрегатов газовых гидратов по разрезу в пределах одного скопления, ограниченного областью разгрузки газонасыщенного флюида. Гидрогеохимические данные, полученные в рамках программы КОМЕХ, свидетельствуют о современном и достаточно быстром процессе газогидратообразования в очаге разгрузки флюидов у о. Сахалин.

Другой особенностью скоплений газовых гидратов, формирующихся в очагах разгрузки газонасыщенных флюидов, являются специфические текстуры гидратосодержащих отложений. Гидратообусловленная линзовидно-слоистая текстура отложений, определяемая субпараллельными шлирами, чередующимися с более или менее выдержанными прослойками гидратов, аналогична криогенной текстуре, формирующейся при промерзании тонкозернистых отложений. Такие гидратные текстуры обнаружены в скоплениях гидратов в Мексиканском заливе, в прибрежьях Северной Калифорнии и штата Орегон. В субмаринной обстановке газовые гидраты могут образовываться только при перенасыщении газом по-

ровой воды. В условиях разгрузки свободного газа насыщение им поровой воды за пределами собственно газовой струи должно происходить путем диффузии. При этом газовые гидраты могут образовываться только в пределах диффузионного ореола рассеяния. Линзовидно-слоистая текстура формируется при связывании поровой воды диффундирующим газом. Недостаток воды, способной образовывать гидраты, в месте начала процесса гидратообразования восполняется за счет миграции поровой воды из близлежащих отложений к фронту гидратообразования (рис. 4.2). Такой процесс образования гидратов был назван сегрегационным.

Существенная роль в формировании скоплений газовых гидратов в рассматриваемом очаге разгрузки принадлежит не только процессам диффузии газа, но также и фильтрации газонасыщенной воды в направлении дна, о чем свидетельствуют данные гидрогеохимических исследований, описанных выше. Наличие восходящего потока фильтрующегося флюида весьма важно для осуществления процесса гидратообразования на некотором расстоянии от очага разгрузки. Мигрирующая снизу вода становится переносчиком тепла в направлении дна. Этим определяется температурный градиент между центром очага разгрузки флюида (характеризующегося максимальными температурами) и его периферией (где температура понижается). Пониженные температуры создают благоприятные термобарические условия для образования гидратов на некотором расстоянии от центра очага разгрузки газа (т.е. за пределами собственно газовой струи, где насыщение поровой воды газом значительно меньше). Таким образом, процесс гидратообразования может идти одновременно как в месте наиболее интенсивного потока газа, так и на некотором удалении от него. Диффузия растворенного в воде газа в этом случае является основным механизмом, ответственным за гидратообразование. С понижением температуры равновесное давление гидратообразования (и, как следствие,

растворимость газа в воде) также понижается, инициируя тем самым процесс образования газовых гидратов.

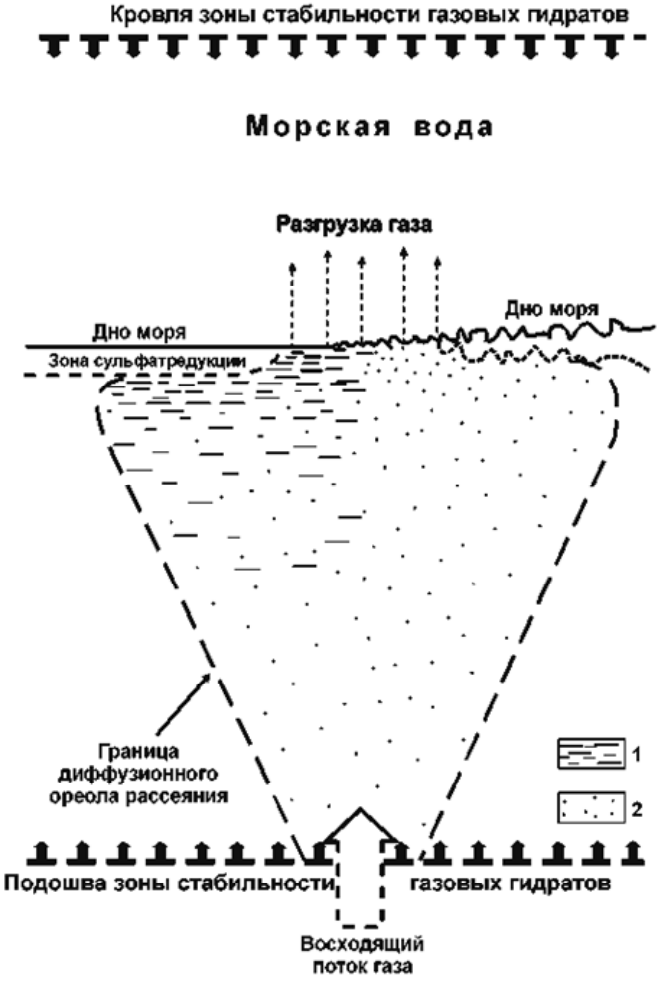


Рис. 4.2. Геологическая модель формирования скопления газовых гидратов в очаге разгрузки газа в Охотском море:
1 – гидратообусловленные линзовидно-слоистые текстуры газогидрато-содержащих осадков; *2* – порфировидные текстуры

Сосуществование газовых гидратов и различных образований аутигенных карбонатов (конкреции, корки и т.п.) в зоне разгрузки свободного газа, вероятнее всего, связано с окислением метана, ведущим к насыщению воды углекислым газом и последующему выпадению из растворов карбонатов.

В заключение отметим особенности распределения влажности по вскрытому грунтовым пробоотбором разрезу в рассматриваемых очагах разгрузки флюидов. Поскольку гидратосодержащие отложения вблизи раздела «вода–дно» представляют собой очень однородные тонкозернистые осадки, то очевидно, что в процесс образования гидратов могла вовлекаться не только поровая вода из интервала гидратообразования, но и поровая вода из близлежащих к гидратосодержащему слою интервалов, а также придонная морская вода. Так, на одной из грунтовых станций, расположенной в границах скопления гидратов у о. Сахалин влажность отложений в слоях, прилежащих к гидратосодержащим, не достигала и 45% (масс), тогда как в гидратоносных интервалах она увеличивалась до 65-66%. Если бы гидраты образовывались только из местной поровой воды, влажность однородных отложений оставалась бы одинаковой и в гидратных, и в безгидратных интервалах. *Отмеченная разница в значениях влажности до 20% (масс), безусловно, свидетельствует о миграции воды при гидратообразовании.*

4.1.3. Потенциально газогидратоносные акватории Охотского моря

Принимая во внимание широкое распространение очагов разгрузки газонасыщенных флюидов, создающих благоприятные условия для образования газовых гидратов, а также подходящие термобарические условия, можно заключить, что в пределах Охотского моря велика вероятность существования и других скоплений газовых гидратов.

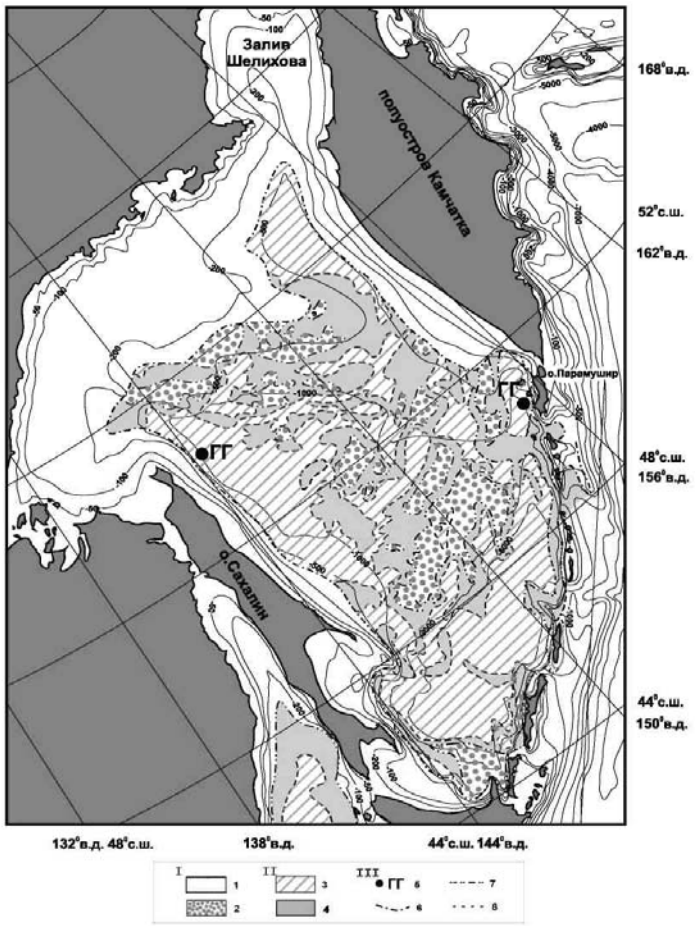


Рис. 4.3. Прогнозная карта условий гидратоносносности Охотского моря:

I – области, в которых гидраты углеводородных газов не могут существовать из-за отсутствия необходимых термобарических условий (*1*) и достаточного количества газа (*2*); *II* – области, где возможно образование скоплений газовых гидратов фильтрогенного типа преимущественно из катагенетического газа (*3*) и фильтрогенного типа преимущественно из биохимического газа (*4*); *III* – прочие обозначения: *5* – визуальные наблюдения газовых гидратов; *6* – граница термобарической зоны стабильности гидратов метана; *7* – граница областей с отсутствием достаточного для гидратообразования количества газа; *8* – граница между областями распространения различных типов скоплений газовых гидратов. Изобаты – в метрах

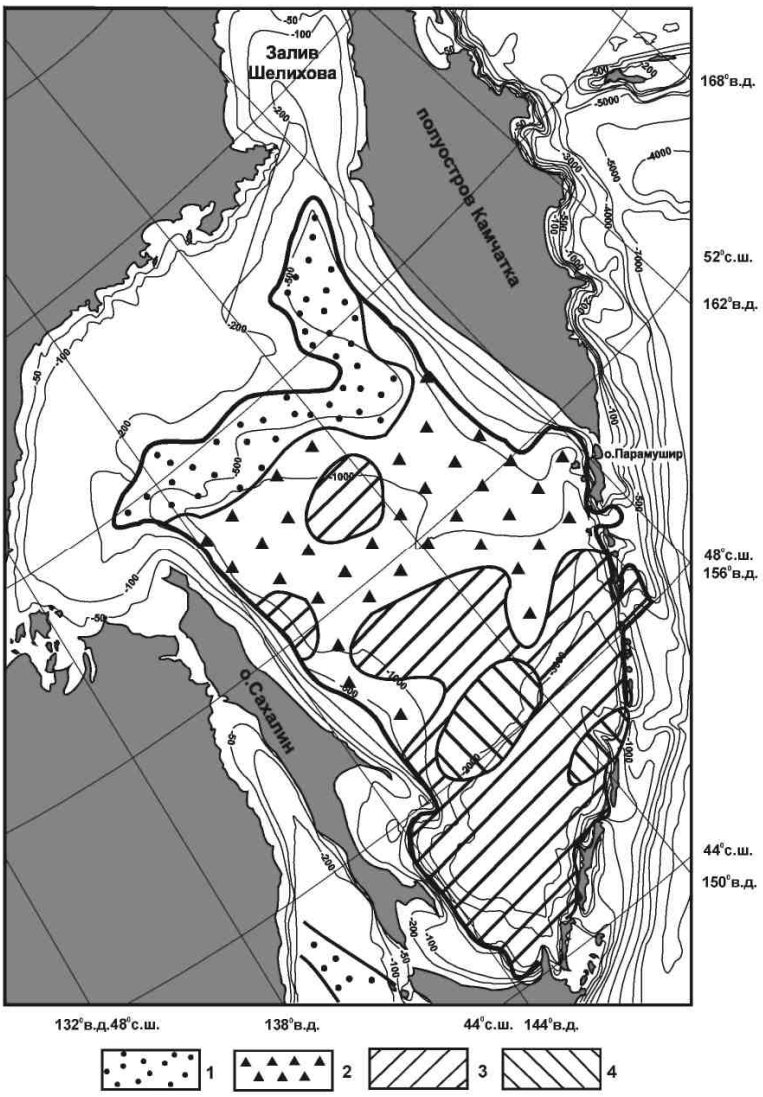


Рис. 4.4. Площади распространения и мощности зоны стабильности газовых гидратов (жирная линия) в Охотском море:
1 – менее 100 м; *2* – от 100 до 200 м; *3* – от 200 до 300 м;
4 – от 300 до 400 м

Для выявления потенциальных районов распространения газовых гидратов была построена прогнозная карта условий гидратоносности Охотского моря в масштабе 1:7 500 000 (рис. 4.3 и 4.4). Карта явилась результатом региональной оценки (в значительной мере качественной) потенциальной гидратоносности акватории Охотского моря. На картах выделены области, где возможно присутствие скоплений газовых гидратов различного генетического типа, оценены мощности термобарической зоны стабильности газовых гидратов и определены акватории, в пределах которых газовые гидраты не могут существовать из-за отсутствия либо необходимых термобарических условий, либо достаточного для образования гидратов количества газа.

Для выделения акваторий с достаточными (или недостаточными) для гидратообразования термобарическими условиями и оценки мощности зоны стабильности газовых гидратов использовались следующие параметры: давление (глубина воды), температура дна (придонного слоя воды), геотермический градиент в пределах первых сотен метров осадочного разреза, а также равновесные значения температуры и давления для системы «гидрат–вода + газ». При составлении карты была использована программа расчета поддонной глубины подошвы зоны стабильности газовых гидратов, образованных из чистого метана и пресной воды. Надежность получаемых результатов существенно зависит от точности используемой величины геотермического градиента – ее неопределенность порядка +0,1 °С/км дает погрешность оценки общей глубины подошвы зоны стабильности (глубина воды плюс поддонная глубина) около ±1%.

По результатам расчетов были построены номограммы для оценки поддонной глубины подошвы зоны стабильности гидрата метана при температуре дна (2-2,2 °С) и геотермическом градиенте (от 2 до 7 °С/100 м) для глубин моря от 0 до 1000 м и от 500 до 5000 м. Номограммы позволили методом интерполяции получить искомую величину для любых зна-

чений температуры и геотермического градиента в указанных пределах, а также учесть соленость воды, участвующей в гидратообразовании. Например, *вода с соленостью, близкой к морской, образует гидраты при более низкой температуре по сравнению с пресной (разница температур при этом составляет порядка 2 °С)* и, следовательно, для учета солености морской воды достаточно принять температуру дна на 2 °С больше реальной. Поскольку сведений о геотермическом градиенте, а тем более о его вариациях, в пределах акватории Охотского моря относительно мало, основным материалом для оценки вариаций геотермического градиента служили результаты измерения теплового потока зондовым методом. Геотермический градиент оценивался по этим данным с учетом средних значений теплопроводности. Дополнительные оценки вариаций геотермического градиента сделаны на основе материалов сейсморазведки по глубине наблюдения отражающего сейсмического горизонта BSR, маркирующего подошву зоны стабильности газовых гидратов.

Мощность зоны стабильности газовых гидратов (см. рис. 4.4) рассчитывалась в точках, распределенных по равномерной сети, и путем интерполяции строились изолинии с интервалом 100 м. Нулевая изолиния, согласованная с сеткой изобат, является границей распространения термобарической зоны стабильности гидратов метана.

Как известно, необходимым условием гидратообразования в недрах является значительное содержание органического вещества в отложениях при относительно высокой скорости его седиментации, что обеспечивает генерацию биохимического метана в верхней части разреза, а при большой мощности осадочных толщ обусловливает возможность образования катагенетического газа. Исходя из этих представлений, к негидратоносным были отнесены те акватории Охотского моря, где нет достаточного для образования гидратов количества газа, т.е. отсутствуют условия для его генерации и сохранения. Это те районы, в пределах которых

мощность отложений не превышает 500 м, поскольку примерно до такой поддонной глубины может простираться зона сульфатредукции, препятствующая метаногенерации. Все остальные районы Охотского моря, где термобарические условия благоприятны для гидратообразования, должны рассматриваться как потенциально гидратоносные.

Если мощность отложений не превышает 2 км, то в случае достаточного количества органического вещества, способного произвести столько газа, сколько необходимо для насыщения им поровой воды, источником для гидратообразования является только биохимический газ. Однако фактические данные свидетельствуют о том, что в районах с мощностью осадочного чехла менее 2 км в большинстве случаев содержание органического вещества в отложениях недостаточно для образования газа. При мощности осадочных толщ более 2 км гидраты могут образовываться как биохимическим, так и катагенетическим газом. Таким образом, изопахита (линия, соединяющая на карте или плане одинаковые мощности одновозрастных отложений) осадочного чехла 2 км ограничивает наиболее вероятные потенциально газогидратоносные акватории.

Оценки потенциально газогидратоносных и негидратоносных площадей в Охотском море (табл. 4.1) показывают, что относительно ограниченное распространение потенциально гидратоносных площадей в Охотском море (менее 50%) связано с большими площадями, где отсутствуют необходимые термобарические условия (обширные шельфы). Что касается прогнозов запасов газа в скоплениях газовых гидратов Охотского моря, то в ряде работ можно найти оценку количества метана, сосредоточенного в скоплении газовых гидратов, приуроченного к очагу разгрузки флюидов в прибрежье о. Сахалин. В соответствии с этой оценкой в данном скоплении должно быть сконцентрировано $8 \cdot 10^8$ м^3/км^2 газа. Для такой оценки за основу принималась геологическая мо-

дель образования гидратов. Суммарное же количество метана в газовых гидратах Охотского моря оценивается величиной порядка $2 \cdot 10^{12}$ м^3. Результатом проведенных в последнее десятилетие исследований явилась разработка геологической модели газогидратообразования в очагах разгрузки флюидов Охотского моря. В частности, *установлено, что газовые гидраты в этом регионе образуются по двум моделям: из фильтрующейся газонасыщенной воды и в ходе сегрегации воды мигрирующим газом*. Обе эти модели имеют принципиальное значение для понимания процессов газогидратообразования в очагах разгрузки газосодержащих флюидов.

Таблица 4.1

Оценка негидратоносных и потенциально газогидратоносных площадей в Охотском море

Негидратоносные акватории				
Площадь, тыс. км²	Отсутствие *pT*-условий		Недостаточное количество газа	
	площадь, тыс. км²	% от площади моря	площадь, тыс. км²	% от площади моря
1603	753	47,0	130	8,1
Потенциально газогидратоносные акватории				
Площадь, тыс. км²	% от площади моря	% от площади *pT*-условий	Средняя мощность зоны стабильности, км	Максимальный объем зоны стабильности, тыс. км³
720	44,9	84,7	до 0,2	144

Имеющиеся на данный момент геологические, гидрогеохимические, геотермические и геофизические материалы по газовым гидратам Охотского моря позволили перейти к

качественным региональным оценкам объемов газа, сосредоточенного в газовых гидратах, и к прогнозированию потенциально гидратоносных акваторий. Эти проблемы составляют часть фундаментальных исследований по гидратной тематике – выяснение роли газовых гидратов в ряду прочих горючих полезных ископаемых. Надо сказать, что многие принципиальные вопросы в рамках этих проблем все еще далеки от решения и требуют проведения многоплановых работ в данном направлении. Такие работы должны включать как экспериментальные и экспедиционные исследования, так и разработку новых технологий и методов, направленных на изучение природных газовых гидратов.

4.2. Термобарические параметры и запасы газовых гидратов Охотского моря

Первоначально предполагалось, что субмаринные газовые гидраты образуются главным образом из аутигенного биохимического газа, а весь генерирующийся биохимический и попадающий в зону гидратообразования катагенетический газ стабилизируется в гидратной форме. Также допускалось, что газовые гидраты распространены в океане практически повсеместно в пределах всей термобарической зоны их стабильности и залегают в виде сплошного слоя, который непроницаем для свободного газа, под которым скапливаются свободные углеводороды. Из этих предпосылок следовало, что количество газогидратного газа на порядок превышает эквивалентные суммарные ресурсы угля, нефти и природного газа на земном шаре. Оценки количества метана в субмаринных скоплениях газовых гидратов основывались на распределении сейсмического горизонта BSR (Bottom Simulating Reflector), маркирующего подошву зоны стабильности газовых гидратов; привлекались также геотермические данные и данные о толщине осадочного чехла потенциально

газогидратоносных акваторий. Уточнение оценок ресурсов газогидратного газа требует более детального рассмотрения особенностей существования газовых гидратов в акваториях Мирового океана.

Термобарические условия их существования характерны для большей части дна Мирового океана с глубинами воды более 300-400 м. На арктическом шельфе зона стабильности газовых гидратов связана с наличием субмаринной криолитозоны и может существовать при значительно меньшей глубине воды, если подошва криолитозоны находится на глубине более 260 м от уровня моря. Поддонная глубина подошвы зоны стабильности газовых гидратов в среднем составляет 400-600 м.

Самым распространенным природным газом-гидратообразователем в субмаринных условиях является метан.

Поскольку для гидратообразования помимо термобарических условий нужно достаточное количество газа, газовые гидраты оказываются приуроченными в основном к континентальным и островным склонам и подножиям, а также к глубоководьям внутренних и окраинных морей – к районам, где сочетаются условия для генерации газа (биохимического и катагенетического), условия для переноса газосодержащих флюидов в направлении дна и условия стабильности газовых гидратов. Площадь таких акваторий составляет около $3{,}6 \cdot 10^7$ км². В ее пределах газовые гидраты распространены не повсеместно, а весьма дискретно, в виде скоплений. В целом распространение газовых гидратов характеризуется явно выраженной циркумконтинентальной зональностью.

Газогидратоносность акваторий, аналогично другим видам горючих ископаемых, определяется именно скоплениями, а не равномерным распределением газовых гидратов в породах. Зона стабильности определяется параметрами давления газа-гидратообразователя и температуры. При этом давление газа обычно подменяется значением внешнего дав-

ления, как правило гидростатического. Пересечения равновесной кривой диссоциации гидрата того или иного состава с кривой распределения температуры по глубине определяют гипотетические верхнюю, обычно находящуюся в толще воды на значительном удалении от дна, и нижнюю границы зоны, в пределах которой ранее образовавшиеся гидраты стабильны. Для реализации же процессов образования гидратов и их накопления требуется переохлаждение или, иначе говоря, пересыщение газом относительно равновесных значений. Таким образом, только в скоплениях газовые гидраты могут находиться в относительно стабильном состоянии, поскольку их равновесие определяется не внешним, а равновесным давлением газа-гидратообразователя и, следовательно, предельным насыщением газом поровой воды. Такие условия носят, как правило, локальный характер (требуется постоянное поступление газа) и контролируются определенными геологическими (гидрогеологическими) условиями.

Граница преобразования опала залегает на глубинах, более чем в 2 раза превышающих глубины подошвы газогидратных слоев во впадине Дерюгина.

Геотермическая оценка глубины подошвы газогидратного слоя является примером комплексирования геофизических методов. В тех районах Мирового океана, где имеется достаточно плотная изученность теплового потока и получены достоверные сведения о температурах на дне водоема, а также плотностных характеристиках осадочных пород, для расчета давления в толще осадков, применена оценка термобарических параметров на подошве гидратосодержащего слоя.

Давление на нижней границе слоя газовых гидратов вычисляется как сумма давления гидростатического (на глубине морского дна h_w) и литостатического, создаваемого весом толщ осадков. В упрощенном варианте осадочную толщу можно принять однородной и для расчетов принять ρ_s посто-

янной и равной 1800 кг/м^3. Расчет производиться по формуле:

$$P_{BSR} = g(\rho_w h_w + \rho_s h_s), \qquad (4.1)$$

где g – ускорение силы тяжести (9,81 м/с^2); ρ_w – удельная плотность морской воды (1025 кг/м^3); h – глубина (в м); P_{BSR} измеряется в атм. (тех.).

Температура на подошве слоя газовых гидратов вычислялась по формуле:

$$T_{BSR} = T_o + \sum \frac{2q_i h_i - A_i h_i^2}{2\lambda_i}, \qquad (4.2)$$

где T_o – температура на поверхности осадочного слоя (°С); q_i – тепловой поток (мВт/м^2) на поверхности i-го слоя осадков в толще, содержащей газовые гидраты; h_i – мощность i-го слоя (m); λ_i – среднее значение коэффициента теплопроводности (КТ) осадков i-го слоя (Вт/(м·К)); A_i – среднее значение удельной плотности радиогенного тепловыделения (мкВт/м^3).

Для гидратосодержащих слоев в осадках Охотского моря, при интервале давлений 120-450 атм., диапазон температуры составляет 25-35 °С, что свидетельствует о существенной примеси к метановому гидрату компонент, формируемых за счет гомологов метана, диоксида углерода или сероводорода. Сопоставление полученных результатов с данными лабораторных экспериментов по формированию гидратов из смесей метана с этаном в различных пропорциях, а также сравнение с оценкой полей стабильности ГГ в южной части Каспийского моря подтверждают высказанное предположение о составе газовых гидратов в Охотском море (об их явно катагенетическом происхождении в нижней части зоны стабильности газовых гидратов) и полигенетическом характере этих скоплений.

Большая мощность гидратосодержащих толщ объясняется также тем, что гидрогеологическая обстановка в при-

донной глубоководной части моря благоприятствует созданию в приповерхностной части осадочного чехла зоны охлаждения, обусловленной очень низкими температурами (около 2 °С) придонного слоя воды в Охотском море.

Не исключено, что структура газогидратного слоя Охотского моря аналогична той, которую предполагают Д. Минерт и Д. Посеванг в полярных районах Атлантики, где были выделены многослойные толщи газовых гидратов, свидетельствующие, по мнению этих исследователей, о диссоциации ГГ в многоэтажной гидратосодержащей толще. В Охотском море это подтверждается данными придонных газовых съемок, а также многочисленными проявлениями газовых факелов.

Были обнаружены газовые гидраты в шельфовой зоне северо-восточнее о. Сахалин, в пределах поля 1 на всех пяти грунтовых станциях. Координаты поля – 54°27,0' с.ш., 144°04, 9' в.д. Осадки в колонках представлены в основном диатомовыми илами с небольшой примесью терригенного материала. В шельфовой зоне северо-восточнее о. Сахалин в пределах поля, кровля гидратоносных отложений изменяется по глубине ниже дна моря от 30 до 120 см, а мощность гидратосодержащего слоя от 10 до 100 см.

Теплота разложения газогидратов составляет 420-500 кДж/кг и поглощение тепла из окружающей среды при разрушении гидратной толщи за период от 200 до 100 лет может уменьшить фоновый ТП в зоне разгрузки на 30-60 мВт/м^2. Этим эффектом, видимо, обусловлено существование на фоне относительно повышенного теплового потока в Охотском море участков малых значений ТП в зонах активного просачивания газов из приповерхностных гидратных слоев. Такие участки пониженного теплового потока (~20÷35 мВт/м^2) зарегистрированы как вдоль западного борта впадины Дерюгина, так и у юго-западного берега Камчатки (в частности, во впадине Голыгина). Этот геотермический

феномен может служить дополнительным критерием при поисковых работах на газовые гидраты.

Подошвы слоя газовых гидратов в осадках Охотского моря при сопоставимых глубинах воды находятся ниже морского дна, на глубине, примерно вдвое большей, чем океанические метановые гидраты. Это свидетельствует о значительном потенциале газогидратной толщи в осадках Охотского моря.

При оценке ресурсов метана в гидратосодержащих осадках Охотского моря площадь протяженности гидратосодержащей зоны моря оценивалась в 100 тыс. км^2, а ее мощность – в среднем в 200 м. Согласно формуле Д. Лаберга, запасы метана (при коэффициенте содержания 0,1) составляют более $2 \cdot 10^{12}$ м^3.

Проблема изучения гидратоносности недр Мирового океана является актуальной и в перспективе долгосрочной. Для Дальнего Востока она особо важна в силу обнадеживающих прогнозов огромных запасов метана на континентальных склонах и их подножиях в окраинных морях как потенциального энергетического источника в будущем. Не менее важны проблемы изучения гидратов как вероятного источника поступления метана в атмосферу, что может воздействовать на климат. Обращает на себя внимание проблема диссоциации гидратов на континентальных склонах, связанная с оползневыми процессами на склонах котловин и поднятий.

Вопросы для самопроверки

1. Открытие газовых гидратов в прибрежье о. Парамушир и о. Сахалин в Охотском море.
2. Особенности газогидратопроявлений вблизи о. Парамушир.
3. Особенности и типы гидратопроявлений у о. Сахалин.

4. Особенности и параметры гидратообразования вблизи о. Сахалин и о. Парамушир.
5. Сегрегационный процесс образования гидратов.
6. Распределение влажности в гидратосодержащих и прилегающих слоях.
7. Прогнозная карта условий гидратности Охотского моря.
8. Геотермический градиент в пределах акватории Охотского моря.
9. Оценки потенциально гидратоносных и негидратоносных площадей в Охотском море.
10. Две модели образования газовых гидратов.
11. Условия стабильного состояния газовых гидратов.
12. Оценка термобарических параметров на подошве гидратосодержащего слоя.
13. Оценка ресурсов метана в гидратосодержащих осадках Охотского моря.

Глава 5

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Одним из наиболее значительных современных достижений российских исследователей, изучающих природные газовые гидраты, несомненно, является открытие гидратов метана в осадках оз. Байкал. До этого были известны только скопления метангидратов в осадках окраинных морей. В 1997-2002 гг. большая группа ученых из России, Бельгии, США, Японии экспериментально установила наличие гидратов метана в осадках пресноводного озера Байкал. В настоящей главе кратко описывается история данного открытия и приводятся некоторые результаты комплексных исследований.

5.1. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал

5.1.1. Геофизические свидетельства существования газогидратов в осадках озера Байкал

Геотермические данные

Для образования газовых гидратов в осадках водоемов необходима совокупность совершенно конкретных условий: низкая, но не обязательно отрицательная температура, высокое давление, достаточные количества воды и газа (обычно метан). Термобарические условия определяют зону стабиль-

ности газогидратов, границы которой можно определить по фазовым диаграммам, полученным для разных газов и воды (например, для метана, рис. 5.1). Термобарические условия, существующие в осадках оз. Байкал, были идентифицированы в 70-80-х гг. прошлого столетия после накопления информации о рельефе, температуре дна и тепловом потоке через дно. Сейчас известно, что среднегодовая температура придонной воды на глубинах более 300 м изменяется незначительно и в среднем составляет (3,3+0,2) °С. Согласно фазовой диаграмме, определяющей условия стабильности гидратов метана в чистой воде (см. рис. 5.1), образование метангидратов при этой температуре возможно при давлении порядка 3,5 МПа.

Такое давление обеспечивается слоем воды толщиной более 350-400 м. Следовательно, термобарические условия, благоприятные для формирования гидратов метана, существуют в донных отложениях всей глубоководной части (более 400 м) оз. Байкал, причем верхняя граница зоны стабильности газогидратов совпадает с поверхностью дна. Расположение нижней границы зоны стабильности можно оценить также с помощью фазовой диаграммы по температуре осадков. Отметим, что поддонные температуры достаточно надежно рассчитываются по значениям теплового потока, который сейчас определен в 800 пунктах дна озера.

Первая прогнозная карта глубины расположения нижней границы зоны стабильности газогидратов (или ее мощность) в осадках всего оз. Байкал была опубликована в 1997 г. Для Байкала характерна значительная мощность зоны стабильности метангидратов. В целом она коррелирует с глубиной озера: максимальные значения мощности зоны стабильности (более 600 м) прогнозируются в Центральной, наиболее глубокой впадине, в осадках же Северной котловины этот слой лишь местами может превышать 250 м. На глубинах озера менее 400 м, а также в зонах геотермических аномалий газогидратный слой выклинивается. Подчеркнем,

что геотермический прогноз позволяет лишь обозначить слой осадков, в котором существуют благоприятные для образования газогидратов термобарические условия, но не дает информации о наличии или отсутствии реальных гидратов.

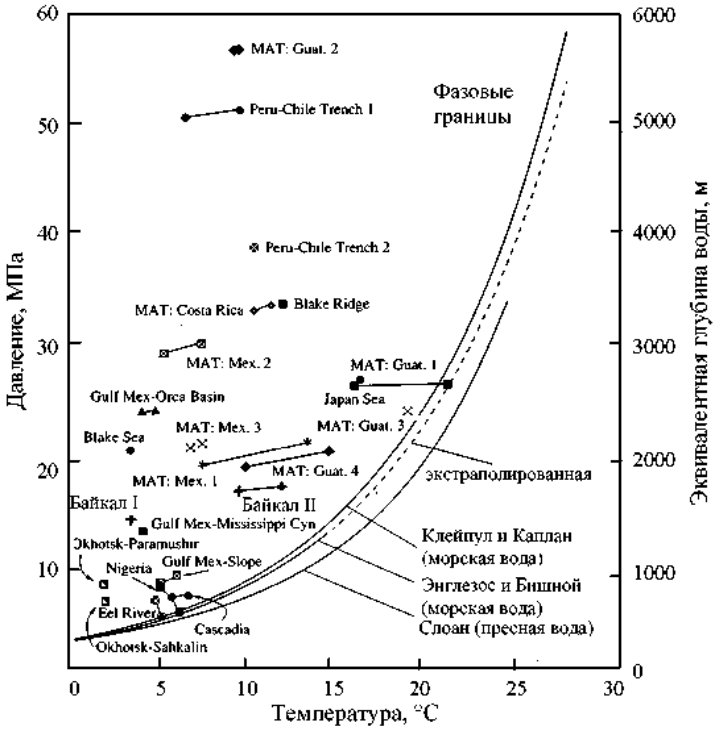


Рис. 5.1. Фазовые диаграммы свободного метана, гидрата метана, пресной и морской воды (по четырем изменениям)

Знаками (крестики, кружки, квадраты и др.) отмечены залежи газовых гидратов, обнаруженные к настоящему времени в разных акваториях, включая оз. Байкал (Байкал I – метангидраты на глубине 120-160 м ниже дна, Байкал II – придонные метангидраты). Шкала глубин предполагает градиент давления 10,1 кПа/м.

Геологические свидетельства существования газогидратов в осадках оз. Байкал

В ходе реализации международной программы «Байкал–Бурение» («Baikal Drilling Project») (координатор – Институт геохимии СО РАН) в 1993-1999 гг. было пробурено шесть подводных скважин. Одна из этих скважин, BDP-97, была пробурена в 1997 г. в центре Южно-Байкальской котловины (координаты скважины 51°47'51" с.ш. и 105°29'14" в.д., глубина воды 1433 м). По геофизическим данным, в этом месте прогнозировался достаточно мощный газогидратный слой (300-350 м). Следует отметить, что скважина была пройдена лишь до глубины 225 м из-за сложных геологических условий. Керн удалось поднять только из верхней части ствола скважины (до 42 м) и с глубин 121 и 161 м. Геологический разрез, восстановленный по фрагментам керна и по результатам каротажа, представляется сложенным преимущественно песчаными турбидитами (слои мелко-среднезернистого песка толщиной 3-90 см) с прослойками тонких илов или глин. Возраст осадков предположительно голоцен-верхнеплейстоценовый. Наличие плотных глинистых прослоек делает турбидитные отложения естественными ловушками газа, который, накапливаясь, при благоприятных термобарических условиях может перейти в газогидратную форму.

В верхней части разреза обнаружить газовые гидраты не удалось, хотя иногда из ствола скважины наблюдалось усиленное выделение газа (в основном метана, 74% об.). И только с глубин 121 и 161 м, где температура превышает 8-9 °С, были подняты образцы керна, представляющие собой смерзшийся песчано-алевритовый материал, бурно выделявший при нагревании газ. После оттаивания образцы теряли прочность и рассыпались.

Тот факт, что керн, взятый из области положительных температур, при подъеме на поверхность оказался замерз-

шим, является одним из очевидных признаков наличия газовых гидратов в осадке. Разложение газогидратов при подъеме образцов на поверхность происходит с поглощением тепла, что приводит к охлаждению осадков на 10-15 °С, их замораживанию (покрытию льдом) и замедлению дальнейшего распада гидратов вследствие проявления эффекта самоконсервации. Видимо, эти явления и происходили в ходе бурения скважины BDP-97. Исследование одного из образцов керна непосредственно на борту бурового комплекса показало, что выход газа из образца в 10 раз превышает газовыделение из осадков других подводных скважин. На основании совокупности данных был сделан вывод о содержании в замерзших образцах керна газогидратов и были приняты меры для их сохранения и возможности проведения комплексных исследований.

Первые сутки образцы керна хранились в морозильной камере, а затем в жидком азоте. В дальнейшем материал транспортировался в лаборатории НИИ Иркутска, Новосибирска (основной объем исследований выполнен в ИНХ СО РАН), Японии и изучался различными физико-химическими методами.

В рамках комплексных исследований были проведены измерения объема газа, выделяющегося при оттаивании осадка, а также газовой смеси рентгенофазовым, дифференциально-термическим, хроматографическим, изотопным и некоторыми другими методами. Определены электропроводность, pH, ионный состав поровых вод (табл. 5.1).

В составе водной вытяжки керна доминируют катионы аммония и гидрокарбонат-анионы, что свидетельствует о наличии восстановительных условий в осадке. Концентрация хлорид-ионов в 1,5-2 раза ниже, чем, например, в поровых водах кернов, отобранных из скважины BDP-93 с глубины более 50 м и не содержащих газовые гидраты. Пониженное содержание хлорид-ионов в поровых водах осадков является

важным косвенным признаком присутствия газогидратов в осадках.

Таблица 5.1

Ионный состав поровых вод

Ионы	**Содержание, мкг/г**	**Ионы**	**Содержание, мкг/г**
pH	6,28	HCO_3^-	151
NH_4^+	48	F^-	6
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	18	Cl^-	17
Na^+	12	NO_3^-	2,5
K^+	12	SO_4^{2-}	7
$\sum$ катионов	90	$\sum$ анионов	184
Суммарное содержание ионов – 274 мкг/г исходной породы			

Комплексные исследования подтвердили наличие в керне гидратов метана ($CH_4 \times 6H_2O$) с содержанием около 3,3% (масс). Данные рентгенофазового анализа наилучшим образом соответствуют текстурированному и частично разложившемуся гидрату кубической структуры I, КС-I (такую же структуру имеет и гидрат метана). Газ, полученный из гидрата, состоит на 99% из метана. Присутствуют также углекислый газ и в незначительном количестве этан и пропан (<0,005%). Не вызывает сомнений, что значительная часть находившегося в породе газового гидрата разложилась при хранении и транспортировке. Истинное его содержание *in situ* значительно выше и может составлять 10-20% (масс).

Актуальным является вопрос об источнике метана в газогидрате. Изотопный анализ углеродного состава выделенной из гидратосодержащих образцов газовой смеси CH_4, $C0_2$, CO, выполненный масс-спектрометрическим методом, показал, что величина $\delta^{13}C$ для углекислого газа составляет -17‰, а для различных образцов метана – 57,6-68,2‰. Полученные значения $\delta^{13}C$ указывают на биогенное происхождение метана, который, скорее всего, образовался при разложении органического материала, привносимого в озеро рекой Селенга. При наличии гидротермальных систем и соответственно термокатализа органического вещества значения $\delta^{13}C$ обычно находятся в пределах от -50 до -15 %.

Таким образом, лабораторные исследования смерзшихся кернов однозначно подтвердили присутствие в образцах гидратов метана биогенного происхождения. Бурение скважины BDP-97 дало первое материальное подтверждение наличия гидратов метана в газогидратном слое Южной котловины Байкала пока только в двух горизонтах – 121 и 161 м.

Отсутствие керна в интервале глубин 42-121 м не позволяет сделать полное заключение о гидратонасыщенности вскрытого скважиной разреза (к тому же скважина BDP-97 не достигла границы BSR). Геофизические исследования в стволе скважины (температурный, электрический, радиоактивный, в частности нейтронный, каротажи), выполненные на разных глубинах (90-121 м), также не внесли ясность в этот вопрос. По каротажным данным хорошо выделяются песчаные пласты, переслаивающиеся с плотными глинистыми осадками. По расчетам пористость песчаников изменяется от 28 до 34%, т.е. они могут быть коллекторами для газа (и газогидратов). Термокаротаж, проведенный, к сожалению, только от дна до 96 м, зафиксировал монотонное повышение температуры до 5 °С на глубине 64 м. В более глубоких пластах наблюдалось резкое снижение температуры до 4,5 °С. Эта отрицательная аномалия возможно является свидетель-

ством существования газогидратов в осадках уже на глубине 64 м. Известны многочисленные примеры появления таких температурных аномалий при проходке подводных скважин гидратонасыщенных осадков. В целом следует признать, что проблема надежного выделения гидратосодержащих слоев по материалам геофизических исследований скважин пока еще не решена.

В месте бурения скважины BDP-97 были проведены дополнительные высокоразрешающие сейсмические работы с целью детального акустического исследования газогидратного слоя. В этом районе сейсмический разрез не показал каких-либо признаков, указывающих на присутствие газогидратов, в том числе на глубинах 120-160 м. Непосредственно под скважиной не выявлена и граница BSR, она появляется на некотором удалении от скважины. К сожалению, приходится констатировать, что существующие сейсмические технологии не позволяют фиксировать пласты даже со значительным содержанием газогидратов (до 10-20%). Поэтому отсутствие в сейсмическом разрезе четких признаков гидратов (границы BSR и др.) не всегда означает их реальное отсутствие в геологическом разрезе.

5.1.2. Поиски и открытие поддонных метангидратов

Выше было показано, что в пределах большей части Байкальской впадины существуют благоприятные термобарические условия для образования газовых гидратов непосредственно в поддонных отложениях. Однако, несмотря на многолетнее изучение верхнего слоя осадков с применением грунтовых трубок длиной до 10 м, газогидраты долгое время не могли обнаружить.

Мировой опыт показывает, что скопления газогидратов в придонных осадках обычно связаны с местами разгрузки подводных метановых источников. Водная толща, постоянно недонасыщенная метаном, как бы отсасывает и растворяет

газ, выделяемый из верхнего слоя осадков. Поэтому фоновых потоков газа не хватает для формирования в осадках газовых гидратов. Гидратообразование на поверхности дна возможно только при аномально высокой скорости восходящих газовых потоков.

В пределах Байкала давно известно несколько подводных источников подземных флюидов, однако все они расположены на небольших глубинах, где не могут образоваться газогидраты. Необходимо было выявить подобные источники на глубинах более 400 м и, естественно, искать их вдоль активных зон разломов. Как показали сейсмические работы 1989 и 1992 гг., такие зоны могут быть выделены по степени дезинтеграции отражающих границ BSR. Поиск поддонных скоплений газогидратов был успешно осуществлен российско-бельгийскими геолого-геофизическими экспедициями 1998-2000 гг., организованными Лимнологическим институтом СО РАН.

Рекогносцировочные сейсмические работы этого периода были сосредоточены в центральной части Байкала. Особое внимание уделялось изучению южно-байкальских осадков, гидратоносность которых ранее была доказана многоканальным сейсмическим методом и бурением. На этапе рекогносцировки с применением различного сейсмического оборудования исследовались как способность сейсмического метода к выявлению и детализации границы BSR в условиях Байкала, так и возможность количественной оценки содержания газовых гидратов и свободного газа в отложениях вблизи границы BSR. Установлено, что сейсмический образ отражающей границы в большой степени определяется частотой сейсмического сигнала. Лучший результат получается при использовании сейсмических источников, генерирующих колебания с частотой не более 40-120 Гц. Установлено также, что значения коэффициентов отражения сейсмических волн, их зависимость от угла падения для различных моделей гидратосодержащего слоя можно использовать для

выявления скоплений свободного газа ниже отражающей границы. Так, средний коэффициент отражения порядка 0,063-0,085 свидетельствует о наличии свободного газа ниже границы BSR, а сравнение теоретических и экспериментальных данных о коэффициентах отражения сейсмических волн позволяет ориентировочно судить о количестве газогидратов и свободного газа в отложениях. Обработка по этой методике ряда сейсмических профилей, проходящих через Южную котловину Байкала, показала, что содержание свободного газа и газогидратов вблизи нижней границы зоны стабильности в этом районе не превышает 1-10% порового объема.

Наиболее важный результат на этом этапе рекогносцировки – выявление в северной части Южной котловины аномального района, где наблюдалось сложное строение границы BSR, ее смещение, а местами и полное разрушение. Дальнейшие комплексные исследования были сосредоточены именно в этом районе на участке дна озера размером 15 × 16 км, расположенном севернее места бурения скважины BDP-97 и юго-западнее дельты р. Селенги, вблизи Посольского глубинного разлома. Глубина озера в этом районе составляет 1320-1440 м.

Геофизические работы 1999 г. включали сейсмическое и гидролокационное (съемка сонаром бокового обзора) профилирования, эхолотирование дна, измерение теплового потока. В итоге были получены геолого-геофизические данные, описывающие новый тип активно действующих процессов, которые приводят к дестабилизации газогидратного слоя, к образованию нового слоя газовых гидратов и массивному метановому потоку через дно Байкала.

Методом высокоразрешающего сейсмического профилирования установлено, что в пределах аномального района обычный вид границы BSR, ее параллельность дну существенно нарушается. Помимо глубинного Посольского разлома разрез осложнен целой серией небольших активных разломов «обратного» направления, прослеживаемых на глубине

до 200-300 м. Эти «обратные» разломы, раскалывающие осадки на отдельные сегменты, играют, судя по всему, основную роль в дестабилизации газогидратного слоя. В некоторых таких сегментах граница BSR смещается вертикально вверх на 150-200 м (относительно нормального ее расположения на глубине 300-350 м). В других сегментах, где обнаруживаются локальные вертикальные зоны акустического хаоса, граница BSR полностью разрушается. Такие зоны полного отсутствия сейсмических отражений пронизывают весь газогидратный слой от его подошвы до дна озера и им соответствует структура типа «газовой трубы». Эти структуры интерпретируются как зоны вертикальной флюидной проводимости, вызванной разгрузкой газонасыщенных потоков. При удалении от аномального района граница BSR нормализуется и снова соответствует рельефу дна.

По геотермическим измерениям, выполненным с использованием отечественного кабельного термографа ГЕОС-Т, зоны дезинтеграции, распада границы BSR фиксируются по интенсивному тепловому потоку. Непосредственно над трубообразной флюидовыводящей структурой плотность теплового потока достигает 110-165 мВт/м^2, что существенно превышает в данном районе его фоновые значения, 55-90 мВт/м^2.

Смещения фазовой границы BSR могут быть вызваны значительными изменениями какого-либо из параметров, контролирующих ее положение (температура, давление, количество газа и воды). Обнаружение положительной аномалии теплового потока над зоной дезинтеграции BSR позволяет сделать вывод о решающем влиянии температурного фактора: изменения положения границы BSR хорошо коррелируют с вариациями измеренного теплового потока. Граница BSR мигрирует вверх, по-видимому, в результате воздействия глубинного теплового импульса, который вызывает распад первоначальной границы BSR (на глубинах 350-400 м) и генерацию большого количества свободного метана, фильт-

рующегося и поступающего вверх по локальным трубчатым зонам. Следовательно, геотермические измерения, ориентированные на поиск локальных аномалий теплового потока в глубоководной части озера, являются весьма полезной составляющей комплекса методов поиска флюидовыводящих структур.

Заслуживает внимания геотермический метод поисков и картирования донных осадков, содержащих незначительные количества газогидратов. Метод заключается в измерении температуры осадков при размещении в них линейного источника тепла постоянной мощности. При наличии газовых гидратов в осадках фиксируются заметные температурные аномалии, предположительно связанные с распадом гидратов под действием теплового импульса от источника. Метод был опробован в аномальном районе и уже в 1999 г. позволил предсказать наличие в ряде пунктов рассеянных количеств газогидратов в верхнем двухметровом слое осадков.

Исследования эхолотом и локатором бокового обзора дна озера позволили выявить четыре морфологические аномалии, напоминающие по строению подводные грязевые вулканы, получившие названия «Маленький», «Большой», «Старый», «Малютка». Диаметр этих аномальных структур не превышает 500-800 м. В каждой из них выделяются депрессии глубиной до 10 м (кратеры). Над кратерами в придонном слое воды фиксируются 10-25-метровые акустические аномалии (плюмы), свидетельствующие о наличии действующих газовых (или газофлюидных) источников. Вблизи вулкана Маленький прошел один из сейсмических профилей, который проявился как приповерхностная аномалия типа «газовая труба». Полученный по этому профилю сейсмический разрез связал в общую картину глубинную структуру с поверхностными аномалиями.

Итак, в результате геофизических работ 1998-1999 гг. в Южной котловине Байкала удалось выявить участок дна, в пределах которого существуют все условия для формирования скоплений газогидратов в поддонных осадках.

В марте 2000 г. были организованы геолого-геофизические работы для изучения выявленных газовыделяющих структур диаметром 100-200 м на глубинах более 1300 м. Исследовать столь малые объекты на дне с дрейфующего судна весьма сложно. Однако можно проводить исследования с поверхности льда. Наличие достаточно мощного слоя льда в зимние месяцы, с точки зрения возможностей изучения газогидратов, является несомненным преимуществом оз. Байкал по сравнению с другими акваториями. Дальнейшие исследования в районе всех обнаруженных вулканов включали отбор проб осадков в центральных частях кратеров грунтовыми трубками длиной 1-2 м и отбор проб воды и газа для химических анализов.

Наиболее интересные результаты были получены в кратере вулкана Маленький, где было отобрано 17 кернов на площади радиусом 150 м, длина кернов не превышала 15-67 см. На одной из станций из центра обследуемой площади после нескольких спусков грунтовой трубки были, наконец, подняты белые кристаллы газовых гидратов. Фактически это был первый случай визуального наблюдения кристаллов газогидратов в осадках оз. Байкал. Мощность слоя гидратов составила 10 см в нижней части керна. Выше располагался 25-сантиметровый слой алеврит-пелитового диатомового ила со следами недавней переработки. Очевидно, была вскрыта лишь самая верхняя часть газогидратной залежи. Пройти слой гидратов не удалось из-за ограниченного проникновения грунтовых трубок. Кристаллы газовых гидратов сохранялись в жидком азоте. Лабораторные исследования показали, что они содержат метан биогенного происхождения. В 2002 г. и позднее метангидраты неоднократно доставались здесь также и летом с корабля.

Параллельно с отбором проб осадков проводилось вертикальное зондирование придонного слоя воды прибором CTD (автономные измерения температуры, электропроводимости, прозрачности придонной воды и концентрации в ней

кислорода). В пределах плюма над кратером вулкана Маленький зафиксированы небольшая положительная температурная аномалия порядка 0,002-0,006 °С и отрицательная аномалия по кислороду порядка 0,08-0,09 мг O_2/кг. Эти аномалии могут быть связаны с окислением поднимающихся пузырей метана (или обломков кристаллических образований газогидратов). Повторные измерения показали нестационарность этих аномалий (измеряемые параметры изменялись в течение недели), что может свидетельствовать о прерывистой «работе» газового источника в кратере вулкана Маленький.

В табл. 5.2 приведены результаты анализа проб поровых вод осадков, отобранных из кратеров газовыводящих структур, из фоновых районов, а также воды из газогидратов кратера вулкана Маленький.

Таблица 5.2

Результаты анализа проб поровых вод осадков (средние концентрации (в мг/л) анионов в газогидратной и поровой водах из района образования придонных метангидратов в Южной котловине Байкала)

Анализируемый объект	Число определений	NCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}
Придонная вода	2	80	1,0	5,2
Газогидратная вода	1	24	19,8	5,8
Поровый раствор				
Придонные осадки, все станции	25	45	10,5	4,8
Придонные осадки, станции в районе кратера Маленький	16	48	13,6	5
Концентрации, типичные для донных осадков котловины вне аномального района	4	76	0,8	5,5

Интересно отметить, что концентрация хлорид-ионов в газогидратной воде и в воде осадков оказалась здесь довольно высокой, 12-20 мг/л. Эти значения в целом соответствуют содержанию хлорид-ионов в воде из газовых гидратов скважины BDP-97 (табл. 5.2) и в поровых водах из глубокозалегающих осадков. В то же время средние концентрации хлорид-ионов в поровых водах придонных осадков Южной котловины намного ниже, порядка 0,8 мг/л. Поскольку озеро Байкал является пресноводным бассейном с очень низкой минерализацией воды, обогащение хлоридом гидратных и поровых вод в осадках кратера вулкана Маленький может быть связано только с привносом хлора из нижерасположенных осадков или даже из береговых гидротермальных источников.

Количественный анализ метана в поровых водах придонных осадков показал, что за пределами аномального района фоновое содержание CH_4 составляет 5-10 % общего количества газа, т.е. наблюдается большая недонасыщенность осадка метаном. В пределах же кратеров поровые воды осадков содержат до 80-90 % биогенного метана. Очевидно, что только здесь существуют благоприятные условия для формирования метангидратов.

Полученные данные о геохимии плюмов и донных осадков кратеров позволяют отнести выявленные газовыводящие структуры к холодным метановым источникам, которые обычны для морских газогидратных провинций. Можно утверждать, что кратеры и глубоководные метановые источники на Байкале формируются над неглубоко залегающей или полностью разрушенной нижней границей газогидратного слоя. Все открытые источники генетически связаны с аномалиями фазовой границы BSR. Такие поверхностные источники возникают в результате прорыва огромных объемов метана (и воды), возникающих при распаде ранее существовавших газовых гидратов. Ориентировочные расчеты

подтверждают это. Так, объем метана, который мог быть освобожден, например, при разрушении газогидратов в структуре, фиксируемой вулканом Маленький, оценивается в $3{,}9 \cdot 10^9$ м^3. Выброс такого большого количества газа при локализованном распаде газогидратов, несомненно, приведет к увеличению порового давления, к разрывам и перемешиванию вышележащих осадочных пород и формированию на дне метановых (вместе с водой) источников. В то же время часть свободного газа будет снова фиксироваться в гидратной форме на других уровнях, в том числе и в придонных отложениях.

На данном этапе геохимических исследований есть основания предполагать, что тепловой импульс, необходимый для дестабилизации газогидратов и последующего формирования глубоководных метановых источников, может быть вызван подъемом гидротерм вдоль глубинных разломов к границе BSR. Восхождению флюидного потока возможно способствуют расширение рифтового бассейна и сейсмическая активность, которая в районе Байкала весьма высока. Цикличность этих тектонических процессов может также определять и наблюдаемую ритмичность выделения газовых флюидов.

Поток метана из подводных источников Южной котловины Байкала количественно пока еще не оценен. Однако имеющиеся характеристики источников указывают на значительное количество метана, поступающего из них в воду. Такой метановый поток должен существенно отражаться как на физико-химических характеристиках придонного слоя воды, так и на развивающемся здесь биологическом сообществе.

В связи с этим, параллельно с изучением химического состава вод, газа и осадков проводились микробиологические исследования биоразнообразия бентосных организмов в осадках, а также процессов деструкции органического вещества, сульфатредукции, образования и окисления метана.

Основная цель этого направления – поиск геохимических и биологических маркеров придонных скоплений метангидратов в условиях пресноводного бассейна. Ранее такие исследования выполнялись только в отношении осадков морских бассейнов.

Установлено, что в осадках обследуемого района Южно-Байкальской впадины развивается разнообразная донная фауна (хирамониды, олигохеды, остракоды и др.). Биологические сообщества, обитающие вокруг газогидратных источников, оказываются под существенным влиянием поступающего из них метана. Плотность некоторых видов бентоса в кратерах вулканов на порядок превышает значения, ранее отмеченные для глубоководных районов Байкала. Во всех пробах осадков обнаружены живые клетки бактерий. Получены данные об интенсивности процессов сульфатредукции (1,3-54 мкг S/кг в сутки) и метаногенерации (до 350 мкл CH_4/кг в сутки), которые обеспечивают деструкцию органического вещества в осадках. В целом физико-химические условия, существующие в глубоководной части озера, благоприятствуют деятельности метанообразующих бактерий.

Геофизические данные и результаты бурения были использованы для предварительной оценки запасов метангидратов и соответственно метана в осадках центральной части оз. Байкал. Площадь зоны стабильности газогидратов в расчетах принималась равной 11 тыс. км^2, мощность газогидратного слоя 100-200 м, пористость осадков 50%, содержание газогидратов 1 или 10% порового объема. При этих условиях осадки центральной части озера могут содержать максимум $(40\text{-}50)\cdot 10^9$ м^3 метангидрата. При факторе расширения газа, равном 164, максимальный объем метана (при нормальных условиях) в газогидратном слое составит не более $9\cdot 10^{12}$ м^3, это всего лишь 13% запасов месторождения Blake Ridge в Северной Атлантике.

Многолетние исследования газогидратных залежей в акватории оз. Байкал завершились открытием скоплений гидратов биогенного метана на разных глубинах в донных отложениях этого пресноводного бассейна: непосредственно выше границы BSR (косвенные данные), на глубинах 121 и 161 м и в придонных осадках.

В Южно-Байкальской впадине выявлен район развития флюидовыводящих структур, представляющих собой подводные грязевые вулканы с кратерами и холодными метановыми источниками. В пределах одного из этих кратеров открыты залежи поддонных газогидратов. Аномальные структуры встречаются в тех местах, где нижняя граница газогидратного слоя (BSR) расположена близко ко дну или разрушена. Разрушение BSR может быть вызвано восходящим (по разломам) потоком гидротермальных флюидов. Исследования привели к открытию неизвестного ранее процесса дестабилизации (и одновременно образования на других глубинах) природных метангидратов, идущего в условиях рифтового пресноводного бассейна. Этот процесс сравнительно быстротечен и ограничен количеством газогидратов, мощностью и длительностью теплового импульса. Имеющиеся данные свидетельствуют, что стабильность газогидратного слоя, обычно располагающегося на небольших глубинах ниже дна озера, может быть легко нарушена не только поверхностными факторами (изменение уровня воды или придонной температуры), но также и глубинными (эндогенными) факторами. Поток метана, возникающий при распаде гидратов, может существенно повлиять на физико-химические характеристики придонных воды и осадков и отразиться на биоте. Это необходимо учитывать при изучении экосистем Байкала.

Работы по исследованию газогидратов в осадках оз. Байкал продолжаются в рамках новых международных и российских проектов. На это, в частности, ориентирован и начавшийся в 2003 г. Интеграционный проект СО РАН «Природные и синтетические газовые гидраты». Байкал представляет

исключительные возможности для комплексного изучения природы и закономерностей формирования скоплений гидратов в донных осадках. На озере можно проводить исследования как летом с кораблей, так и зимой с поверхности льда. Необходимо продолжить развитие и совершенствование сейсмических (и других геофизических) методов изучения структуры BSR, выделения гидратосодержащих пластов в пределах газогидратного слоя, поисков и оконтуривания районов дестабилизации BSR и приуроченных к ним поддонных скоплений гидратов. Актуальной задачей является изучение особенностей геологического строения, объема и структуры тел поддонных гидратов, как наиболее доступных и оказывающих прямое воздействие на гидродинамику, вентиляционные процессы и биоту озера.

5.2. Новые находки газовых гидратов в донных осадках озера Байкал

Проведено изучение газовых гидратов Байкала и обнаружение их в районах новых структур, а также описание особенностей байкальских осадков, содержащих газовые гидраты в приповерхностном слое.

Первые упоминания о возможности нахождения газовых гидратов в оз. Байкал относятся к концу 70-х гг. прошлого столетия. При изучении состава осадков озера были получены насыщенные газом керны с нарушенной первичной структурой. Исследователи отнесли эти признаки к последствиям разложения газовых гидратов и построили первую схему области возможного их накопления в оз. Байкал. Позднее на основе измерения теплового потока была создана прогнозная карта глубины нижней границы газогидратного слоя. Но основной, признанный для морских осадков, косвенный геофизический признак гидратоносности акватории – BSR в пресноводном водоеме (оз. Байкал) был

получен только после проведения многоканальной сейсмической съемки. По результатам последней съемки в районе дельты Селенги была составлена более точная карта глубины залегания нижней границы слоя газогидратов.

Дальнейшие работы после нахождения в 1997 г. газовых гидратов на Байкале свелись к поиску на дне озера *структур, связанных с разгрузкой газонасыщенного флюида.* Известно, что именно в подобных районах обнаружены основные скопления субмаринных газовых гидратов вблизи поверхности дна морей и океанов. Применение геофизических методов съемки рельефа дна и зондирования осадков позволило в 1999 г. обнаружить в Южной котловине Байкала несколько структур в виде небольших возвышенностей (высотой до 40 м, диаметр до 800 м) с подводящими «газовыми каналами». На одной из них (кратер Маленький) в донных отложениях обнаружены приповерхностные скопления гидратов метана биогенного происхождения.

При проведении геологического опробования структур на дне оз. Байкал были обнаружены новые районы скопления приповерхностных газовых гидратов как в Южной котловине (структура кратера Большой – в 8 км от кратера Маленький), так и впервые в Средней – структура К-2* (рис. 5.2). Гидраты, имеющие вид цельного агрегата белого цвета, встречены только вблизи центров структур под маломощным (0,2-2 м) слоем осадка. Как и на кратере Маленький, в большинстве случаев была вскрыта только верхняя часть (до 40 см) газогидратного слоя. В единичном случае слой гидрата мощностью 4 см пройден полностью.

Текстура гидратов была порфировидной или линзовидно-слоистой. На удалении от центра *гидраты обнаружены в виде отдельных включений (размер их не более 5×10 мм)* или зафиксированы косвенные признаки их наличия – сильное обводнение участков керна в результате разложения микроскоплений газовых гидратов в поровом пространстве осадка.

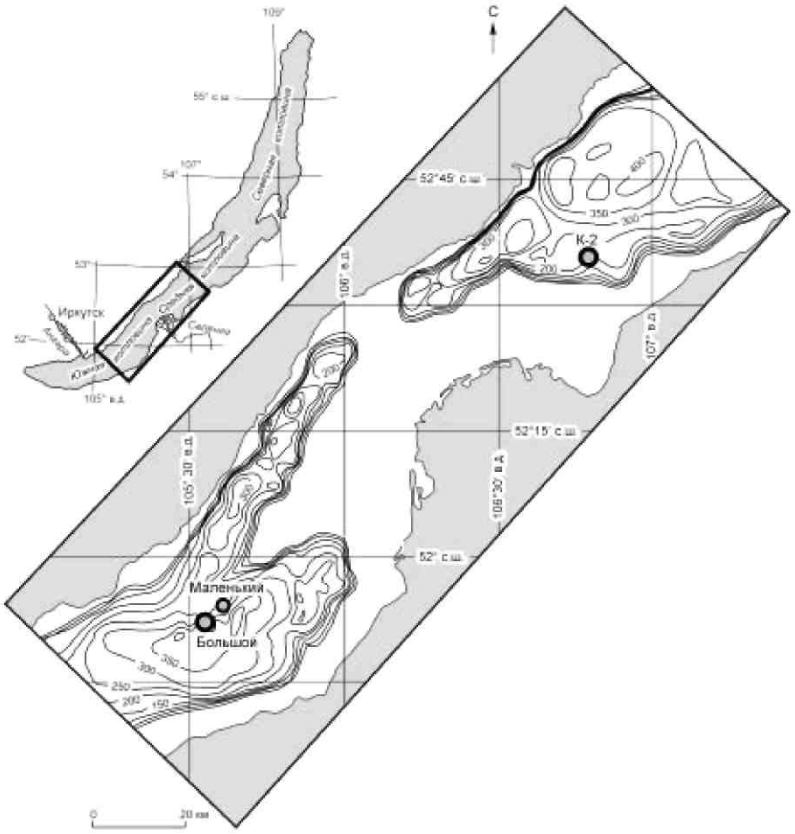


Рис. 5.2. Карта глубины залегания нижней границы слоя газогидратов

Кружками отмечены места обнаружения крупных скоплений газовых гидратов. На врезке – оз. Байкал, рамкой выделен район исследования.

В гидратосодержащих кернах, отобранных как в районе структур кратеров Маленький и Большой, так и структуры К-2, в большом количестве присутствовала грязевулканическая брекчия, позволяющая отнести эти структуры к грязевым вулканам. Брекчия отличалась от основной массы

осадка как внешне, так и по физико-механическим свойствам. Она представляла собой окатанные обломки темно-серой плотной и сухой (влажность не более 30%) алевритовой глины, неравномерно распределенной в основной массе вязкого (влажность 50-60 %) светлого оливково-серого алевритисто-пелитового материала. Осадок с грязевулканической брекчией перекрывал газогидратный слой, играя роль покрышки и был обильно насыщен газом и перемешан (как известно, покрышки (экран) из плотных пород, перекрывающих нефтяные и газовые пласты, как правило, не насыщены обильно газом, что является определенным отличием рассматриваемых покрышек для газогидратов, по сравнению с экранами для нефтегазовых пластов). Первичная слоистость не сохранилась или была сильно нарушена. В разрезе таких кернов отсутствовали окисленный слой и верхний голоценовый слой диатомового ила, характерные для поверхностных осадков большинства районов озера. Результаты детальных исследований газовых гидратов в новых районах оз. Байкал позволяют выделить несколько поисковых, легко диагностируемых визуально в полевых условиях геологических признаков их присутствия в байкальских осадках. Во-первых, осадки, содержащие гидраты, состоят из смешанного по физико-механическим свойствам и возрасту (грязевулканическая брекчия) материала, приуроченного к центральным участкам грязевого вулкана.

Во-вторых, они характеризуются отсутствием верхнего диатомового и окисленного слоев, нарушением первичной слоистости и обильной газонасыщенностью.

Применение данных поисковых признаков позволит в будущем в короткие сроки находить скопления газовых гидратов в оз. Байкал для дальнейшего их изучения и корректной оценки запасов газа в них.

5.3. Метан бактериального и термогенного происхождения, полученный при разложении газовых гидратов

В рамках проекта «Байкал–Бурение» изучены изотопный состав углерода метана и содержание этана в газе, свободно выделяющемся из осадка, по всему разрезу донных отложений, вскрытому глубоководными скважинами (максимальная глубина разреза 600 м, скв. BDP-98). В результате проведенных работ удалось зафиксировать лишь метан бактериального происхождения. Однако говорить о генезисе байкальского метана в целом на основании данных, характеризующих лишь три локальные точки озера, где были пройдены глубоководные скважины, нельзя. Поэтому в 2003-2005 гг. проведено систематическое изучение содержания метана.

Работы проводились по всей акватории озера (рис. 5.3). Особое внимание было уделено местам разгрузки газа со дна озера как в мелководной, так и в глубоководной его части.

В прибрежной, мелководной части Байкала исследован газ из ряда так называемых пропарин, которые представляют собой участки свободной воды (полыньи) в ледовом покрове озера, образующиеся обычно в конце марта – начале апреля за счет интенсивного выделения газа со дна озера. Глубина воды здесь обычно не превышает 30-40 м.

Изучение газопроявления в глубоководной части Байкала началось в конце 1990-х гг. после обнаружения сейсмоакустических признаков разгрузки газов со дна. В результате комплексных геофизических работ в Южной котловине озера на глубинах около 1400 м обнаружено несколько морфологически выраженных структур в виде небольших возвышенностей высотой до 40 м и диаметром, достигающим 800 м, с подводящими к ним газовыми каналами и повышенным тепловым потоком. Позднее было установлено, что в осадках здесь присутствует грязевулканическая брекчия. Этот факт позволил классифицировать обнаруженные структуры как подводные грязевые вулканы.

Рис. 5.3. Схема расположения станций отбора проб газа

Подробно исследованы вулканы Маленький и Большой в Южной котловине Байкала, а также грязевой вулкан К-2 в районе подводного Кукуйского каньона (Средняя котловина). На всех этих структурах в приповерхностных слоях осадка были обнаружены газовые гидраты (ГГ).

Объектом исследований был газ, выделенный из осадка, газ, полученный при разложении ГГ, а также газ, выде-

ляющийся в виде пузырьков из пропарин и термальных источников, расположенных на побережье озера.

Для отбора донных отложений использовались бентосные донные трубки (BGC), позволяющие получать керны с ненарушенным верхним слоем осадка, а также гравитационная трубка (GC), которая дает возможность поднимать колонки донных отложений длиной до 3 м.

Газ из осадка выделялся методом фазово-равновесной дегазации. Содержание метана и его гомологов в газовой фазе определялось хроматографически (ХПМ-2 с пламенно-ионизационным детектором).

Проведенные исследования показывают, что на Байкале имеется метан всех трех известных генетических типов (бактериальный, термогенный и эндогенный).

Наиболее характерен для Байкала, как, впрочем, и для любого водоема, *метан бактериального происхождения.*

Первая область с относительно высоким содержанием преимущественно этана характеризует образцы свободного газа, отобранные из кернов глубоководных скв. BDP-96 и BDP-98, пробуренных на подводном Академическом хребте (интервал опробования 11,4-600 м).

Во вторую область попадает газ, отобранный в местах его разгрузки со дна озера, как в мелководной части Байкала (пузырьки газа из пропарина), так и в глубоководной (подводные грязевые вулканы Маленький, Большой, газ, выделенный из осадка, а также полученный при разложении ГГ).

Третья область характеризует газ из спокойных частей Байкала, где не зафиксировано заметного газовыделения со дна озера.

Различия в составе углеводородных газов определяются природой органического вещества, участвующего в процессе генерации метана, что в конечном счете зависит от конкретных условий осадконакопления в различных районах Байкала.

Определенную роль, видимо, играют процессы смешения газов, образующихся в различных условиях.

Метан термогенного происхождения на Байкале впервые обнаружен в образце газа, полученного при разложении ГГ, который был найден в осадках грязевого вулкана К-2, расположенного в районе подводного Кукуйского каньона.

Следует отметить, что байкальские газовые гидраты, которые были впервые обнаружены при бурении глубоководной скв. ИВЗ-97 на глубине 121 и 161 м, а затем и в приповерхностном слое осадка, имели структуру КС-1 и содержали незначительные примеси тяжелых углеводородов. Аномально высокое, по крайней мере для Байкала, содержание этана в ГГ с Кукуйского каньона может служить косвенным признаком того, что газовые гидраты здесь имеют структуру КС-2.

Метан термогенного генезиса зафиксирован также в газе, выделенном из осадка на станции Ver 05-01 St 16. Эта станция при глубине воды 900 м характеризуется наличием нефтепроявлений со дна и мощным газовым факелом, четко фиксируемым на экране эхолота. Бентосной донной трубкой в районе газового факела отобраны два керна донных отложений длиной 70 см. Поднятые на поверхность осадки визуально обладали признаками высокой газонасыщенности. Отличительной особенностью ст. Ver 05-01 st. 16 является высокая доля пропана и бутана в составе гомологов метана, в то время как для всех остальных станций их содержание ничтожно мало по сравнению с этаном.

В Кукуйском каньоне термогенный метан присутствует лишь в осадках, отобранных в непосредственной близости от центра грязевого вулкана. Уже при незначительном удалении (50-100 м) от него метан имеет смешанный (бактериальный + термогенный) генезис. Такой метан характеризуется более низким содержанием тяжелых углеводородных газов и более легким изотопным составом углерода.

Кроме Кукуйского каньона метан смешанного генезиса обнаружен в газе, выделяющемся в виде пузырей со дна озера в районе города Бабушкин.

Эндогенный метан зафиксирован лишь в свободном газе из термального источника, расположенного у самого уреза воды в бухте Змеиная. Отмечается, что это источник азотного типа и содержание метана в газе здесь не превышает 2%.

Обращает на себя внимание бухта Фролиха, расположенная на севере озера. Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что газ содержит примеси термогенного или даже эндогенного метана.

Таким образом, на Байкале имеются все три известных генетических типа метана. *Наиболее распространенным является метан бактериального происхождения*. Он зафиксирован в большинстве исследованных образцов газа. *Метан термогенного генезиса присутствует в местах разгрузки газа со дна озера*. Эндогенный метан зафиксирован лишь в термальных источниках, расположенных на побережье озера. Характерен для Байкала и метан смешанного происхождения (термогенный + бактериальный), который обнаружен в многочисленных пробах газа, отобранных как в мелководных газовых сипах (пропаринах), так и в осадках с подводных грязевых вулканов.

5.4. Определение теплопроводности гидратосодержащих осадков озера Байкал

Для обнаружения придонных скоплений газовых гидратов предлагается определять коэффициент теплопроводности (теплопроводность) донных осадков *in situ*. Реакция разложения гидрата метана является эндотермической, т.е. протекает с поглощением скрытой теплоты диссоциации, забирая тем самым часть энергии нагревателя.

Был исследован процесс установления температуры игольчатого зонда, помещенного в осадки, содержащиеся в порах гидрата метана, и на этой основе определялись условия, при которых по данным измерений можно судить о наличии газовых гидратов в осадках и об изменении теплопроводности среды в процессе ее нагревания. Для этого решена задача о фазовом переходе (задача Стефана) в среде с осевой симметрией с учетом того, что реакция диссоциации гидрата метана является эндотермической.

Рассмотрены теоретические зависимости для теплопроводности трехкомпонентного (минеральный скелет, поровая вода и гидрат метана или метан-газ) осадочного материала. При этом в качестве теплопроводности гидрата примем значение $\lambda_{гд}$ = 0,4Вт · м$^{-1}$ · К$^{-1}$, теплопроводность минеральной матрицы (скелета) осадка обозначим $\lambda_{гд}$ = 2,5Вт · м$^{-1}$ · К$^{-1}$, теплопроводность поровой воды – $\lambda_{гд}$ = 0,6Вт · м$^{-1}$ · К$^{-1}$, теплопроводность метана-газа – $\lambda_{гд}$ = 0,037Вт · м$^{-1}$ · К$^{-1}$, μ – относительный объем воды, освобождающийся при диссоциации единичного объема гидрата ($\mu = 0{,}9$).

Максимальной теплопроводностью обладает тот же осадочный материал, когда тепловой поток направлен вдоль его параллельных компонент. Для этой модели имеем $\lambda_{макс}^{эф} = \lambda_2 = \lambda_2^{макс}$ до диссоциации, т.е.

$$\lambda_2 = (1-\theta)\lambda_{ск} + (1-\mu)\theta\lambda_в + \theta\delta\lambda_{гд};$$

и $\lambda_{макс}^{эф} = \lambda_1 = \lambda_1^{макс}$ после нее, т.е.

$$\lambda_1 = (1-\theta)\lambda_{ск} + [1-(1-\mu)\delta]\theta\lambda_в + (1-\mu)\theta\delta\lambda_г .$$

Обе модели теплопроводности, безусловно, являются экзотическими, но позволяют оценить весь диапазон воз-

можных значений эффективной теплопроводности донных осадков.

Существенно более реалистичной является такая модель теплопроводности осадка, в которой множество частей каждой из его компонент распределено в объеме случайно. При этом до диссоциации суммарные относительные объемы минеральной, водной и клатратной компонент равны соответственно $(1-\theta),(1-\delta)\theta$ и $\theta\delta$. После диссоциации при прежнем суммарном объеме минеральной компоненты водная и газовая компоненты имеют суммарные относительные объемы $[1-(1-\mu)\delta]\theta$ и $(1-\mu)\delta\theta$. Такая модель является частным случаем многокомпонентной модели, получившей название модели теплопроводности эффективной среды. Вычисления подобных теплопроводностей трехкомпонентных осадков для этапов до и после диссоциации гидрата осуществляются путем нахождения положительных корней λ_2 и λ_1 кубических уравнений:

$$\frac{1}{\lambda_2} = 3\left[\frac{1-\theta}{2\lambda_2+\lambda_{ск}} + \frac{(1-\delta)\theta}{2\lambda_2+\lambda_в} + \frac{\theta\delta}{2\lambda_2+\lambda_{гд}}\right], \lambda_{сл}^{эф} = \lambda_2 = \lambda_2^{сл};$$

$$\frac{1}{\lambda_1} = 3\left\{\frac{1-\theta}{2\lambda_1+\lambda_{ск}} \frac{[1-(1-\mu)\delta]\theta}{2\lambda_1+\lambda_в} + \frac{(1-\mu)\theta\delta}{2\lambda_1+\lambda_г}\right\}, \lambda_{сл}^{эф} = \lambda_1 = \lambda_1^{сл}.$$

Зависимости теплопроводности от концентрации гидрата метана в поровом пространстве осадка или гидратосодержания рассчитаны при типичном для морского дна значении пористости $\theta = 0{,}6$.

Как показывают расчеты, практически при любой пористости осадка относительное возрастание его теплопроводности после диссоциации в модели эффективной среды выше по сравнению с моделью максимальной теплопровод-

ности. Максимальное (на 30%) относительное возрастание теплопроводности при 100% пористости соответствует случаю, когда газогидрат заполняет все поровое пространство, т.е. является массивным.

Радиус r_0 игольчатого зонда, используемого для изменения теплопроводности донных осадков *in situ*, обычно составляет приблизительно 2 мм. В полученных выражениях для теплопроводностей рассмотрено изменение температуры зонда, погруженного в донные осадки (например озера Байкал), содержащие в порах помимо пресной воды гидрат метана.

В районе южной впадины Байкала, где на дне обнаружены скопления гидрата метана, глубина озера в среднем равна 1350 м, а температура придонной воды близка к $T_0 = 3{,}4$ ºC. Для пористости донных осадков можно принять $\theta = 0{,}6$ (60%). В соответствии с фазовой диаграммой для пресной воды при давлении 135 атм. равновесная температура составляет $T_ф = 16$ ºC.

Одной из особенностей природного газогидратообразования является способность гидратов не только заполнять имеющиеся поры и пустоты, но и организовывать собственное пространство, формируя массивные тела. Такая ситуация особенно вероятна для донных скоплений газовых гидратов.

Определение теплопроводности донного осадка *in situ* предполагает использование внедренного в дно игольчатого зонда, опущенного на тросе с борта судна, которое с помощью двигателей удерживается в фиксированной относительно дна точке при значительной глубине водоема. Если гидрат заполняет все поровое пространство осадка с пористостью, например, $\theta = 60\%$ (типичное значение для донных отложений), то для того чтобы фронт диссоциации за один час достиг поверхности иглы, необходима мощность нагревателя, превосходящая ~25 Вт/м. В случае меньшего гидра-

тосодержания осадка для измерений требуется еще более мощный нагреватель. Следует учитывать также, что для надежной фиксации изменения теплопроводности необходимо продолжить измерения в течение некоторого дополнительного времени после начала диссоциации.

Большинство исследователей использует значение теплопроводности гидрата метана (0,4-0,5) Вт · $м^{-1}$ · $К^{-1}$.

Именно этими обстоятельствами объясняется то, что при расчетах в качестве основного, как правило, принимают значение теплопроводности $\lambda_{гд}$ = 0,4Вт · $м^{-1}$ · $К^{-1}$.

Независимо от типа теплопроводности осадка, содержащего в порах газовые гидраты, ход температуры иглы претерпевает изменение после их диссоциации. Чем выше концентрация гидрата, тем заметнее это изменение. Наблюдение такого процесса в реальных условиях может служить поисковым признаком присутствия газовых гидратов в донных отложениях.

Результаты расчетов показывают, что для изучения *in situ* процесса изменения теплопроводности донных осадков с помощью внедренного в них игольчатого зонда линейная мощность используемого нагревателя должна быть достаточно большой, желательно превосходящей 50 Вт/м. В этом случае продолжительность одного измерения не будет превосходить одного часа при любом типе теплопроводности донных отложений.

Вопросы для самопроверки

1. Фазовая диаграмма зоны стабильности гидратов метана о. Байкал.
2. Геотермический прогноз существования газогидратов.
3. Анализ керна из прогнозной зоны гидратообразования.
4. Эффект самоконсервации гидратов при подъёме образцов керна на поверхность.

5. Косвенный признак присутствия газогидратов в осадках.
6. Анализ геофизических исследований в стволе скважины.
7. Применение сейсмического метана для выявления отражающей границы и количественной оценки содержания газовых гидратов вблизи границы.
8. Геотермический метод поиска донных осадков, содержащих газогидраты.
9. Первый случай визуального наблюдения кристаллов гидратов по керну, отобранному из кратера вулкана Маленький на дне о. Байкал.
10. Поиск геохимических и биологических маркеров придонных скоплений метангидратов в условиях пресноводного бассейна.
11. Предварительная оценка запасов метангидратов в осадках центральной части о. Байкал по геофизическим данным и результатам бурения.
12. Процесс дестабилизации природных метангидратов.
13. Отличие покрышек для газогидратов по сравнению с экранами для нефтегазовых пластов.
14. Поисковые геологические признаки присутствия газогидратов в байкальских осадках.
15. Генетические типы метана о. Байкал.
16. Способность гидратов формировать массивные тела.
17. Изучение процесса изменения теплопроводности донных осадков с помощью внедренного игольчатого зонда.

Глава 6

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗРАБОТКИ ГАЗОГИДРАТНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения типа $M \cdot nH_2O$, в которых вокруг газа с молекулярной массой M удерживается n молекул воды через водородные связи. В зависимости от термобарических условий количество удерживаемой воды колеблется от 6 до 17. В качестве гидратообразователя могут быть углеводороды C_1–C_4, а также CO_2 и N_2. Известны не только индивидуальные, но и смешанные газогидраты.

Один объем воды связывает 70-210 объемов газа, при этом газовые гидраты нестабильны: с изменением температуры и давления идет перестройка кристаллической структуры. В пласте гидрат представляет собой твердое вещество, существующее при определенных давлениях и температурах, и 1 м^3 гидрата содержит в зависимости от состава около 0,78 м^3 воды и 170 м^3 метана.

Разложение гидратов сопровождается поглощением теплоты с высокой удельной энтальпией 0,5 МДж/кг (к примеру, теплота плавления льда составляет 0,34 МДж/кг), поэтому простое понижение давления над гидратами до значения ниже равновесного или повышение их температуры выше равновесной еще не является достаточным условием для достижения устойчивого процесса разложения гидратов в пласте. Для совершения фазового перехода необходимо непре-

рывно подводить теплоту. В природных условиях разложение гидрата будет происходить за счет аккумулированной теплоты в самом пласте и теплового потока от окружающих пород. Однако последний крайне незначителен, поэтому в реальных условиях разложение гидратов будет сугубо эндотермическим процессом (т.е. с поглощением теплоты).

Впервые возможность существования газовых гидратов высказал в 1946 г. И.Н. Стрижов. В 1969 г. было зарегистрировано научное открытие группы ученых МИНХ и ГП им. И.М. Губкина (Ю.Ф. Макогон, Ф.А. Требин, В.Г. Васильев, Н.В. Черский и А.А. Трофимук), посвященное обоснованию существования газогидратов в твердом состоянии.

Выбор технологии разработки газогидратных залежей зависит от конкретных геолого-физических условий залегания (наличие или отсутствие свободного газа под гидратной залежью) и от степени «переохлаждения» гидратов (разность между пластовой температурой и равновесной температурой гидратообразования).

Сейчас рассматриваются только три основных метода вызова притока газа из гидратного пласта: понижение давления ниже равновесного давления, нагрев гидратосодержащих пород выше равновесной температуры, а также их комбинация (рис. 6.1). Известный метод разложения гидратов с помощью ингибиторов вряд ли окажется приемлемым вследствие высокой стоимости ингибиторов. Другие предлагаемые методы воздействия, в частности электромагнитное, акустическое и закачка углекислого газа в пласт, пока еще мало изучены экспериментально.

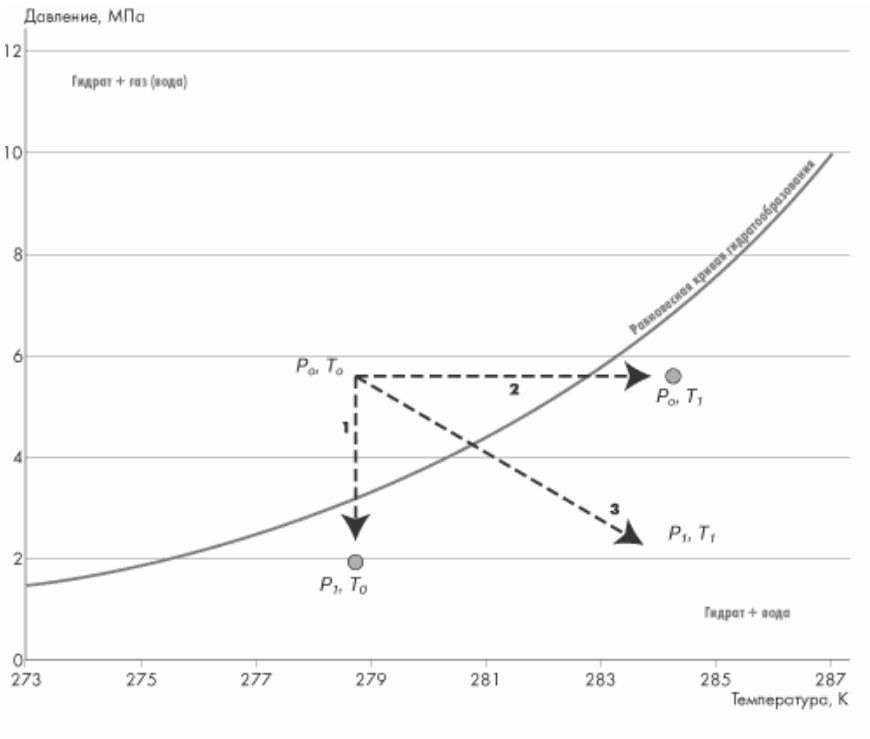


Рис. 6.1. Схематическое представление методов добычи газа из гидратов:
1 – метод понижения давления; *2* – тепловой метод;
3 – комбинированный метод

6.1. Метод понижения давления, используемый для вызова притока газа из гидратного пласта

Наиболее экономичной технологией разработки гидратных месторождений, с точки зрения энергетических затрат, является понижение пластового давления ниже равновесного с последующим отбором свободного газа. Подобную схему разработки реализовали на Мессояхском газогидратном месторождении в Западной Сибири, где за счет отбора свободного газа, подстилающего гидратный пласт, понижалось давление и инициировалось разложение гидратов. Однако дальнейшие исследования показали, что геологические условия Мессояхского месторождения, при которых только часть продуктивного разреза находится в гидратном состоянии, а насыщенность гидратами невелика (20-40%), уникальны. Открытые в последнее время крупнейшие газогидратные месторождения в Канаде и Японии характеризуются высокой степенью насыщенности пор гидратами (до 90%) и отсутствием каких-либо значительных запасов подстилающего свободного газа, что затрудняет применение подобной схемы.

Отбор газа непосредственно из гидратонасыщенного интервала путем понижения давления возможен только для пластов, находящихся в равновесных условиях гидратообразования, при которых совместно существуют газ, гидрат и вода, насыщенность гидратами невелика, а газ или вода не потеряли свою подвижность. В этом случае за счет фильтрации газа и воды давление будет понижаться в значительной области. Но при эксплуатации таких пластов вследствие эффекта Джоуля–Томсона будет происходить техногенное образование гидратов в призабойной зоне, что потребует ввода ингибитора или спуска забойного нагревателя (рис. 6.2).

На рис. 6.2 отчетливо прослеживаются зоны незначительного разложения гидрата (*I*), зона вторичного гидратообразования (*II*) и фильтрации только газа (*III*), поскольку в этой зоне вся свободная вода перешла в гидрат. Следует от-

метить тот факт, что природный гидрат в пласте разлагается крайне медленно. Даже если не учитывать зону вторичного гидратообразования, предполагая, что была осуществлена закачка на забой метанола, то доля гидратного газа в общем дебите составит 0,5-1,5%.

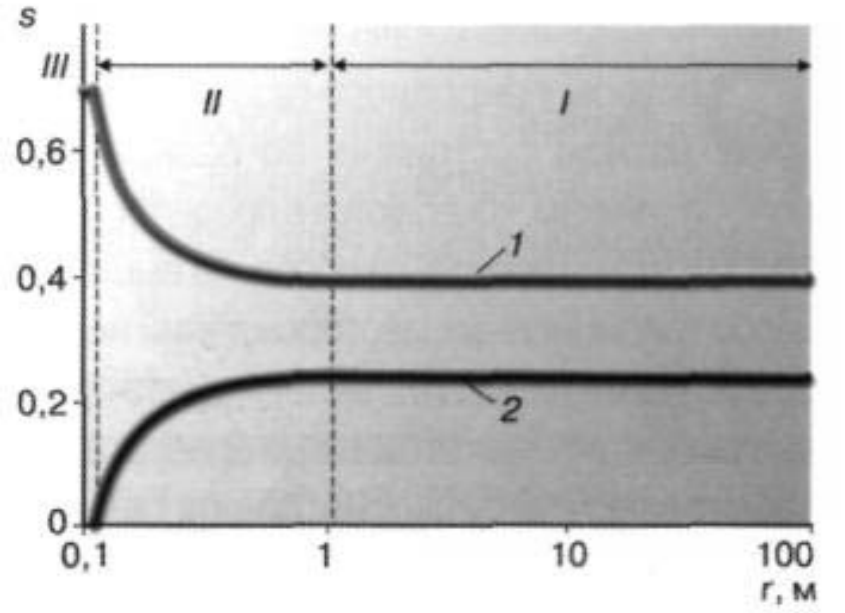


Рис. 6.2. Распределение водо- и гидратонасыщенности (s) в призабойной зоне скважины, вскрывшей гидратосодержащий пласт на момент 30 сут. при начальной гидратонасыщенности 40%, водонасыщенности – 24%, проницаемости – 0,01 мкм^2, дебите – 3700 м^3/сут., толщине пласта -10 м:
1 – гидрат; *2* – вода

Другой ограничивающий фактор при разработке гидратных месторождений методом понижения давления – падение температуры. При начальной температуре 10 °С и давлении 8 МПа коэффициент Джоуля–Томсона составляет

3-4 °С на 1 МПа депрессии. Таким образом, при депрессии 3-4 МПа забойная температура может достичь температуры замерзания воды, что не только снижает проницаемость призабойной зоны, но и приводит к более катастрофичным последствиям – смятию обсадных колонн, разрушению коллектора. Поэтому вполне очевидно, что нулевая температура – тот самый разумный предел, до которого стоит разрабатывать месторождение методом падения давления.

Помимо призабойной зоны образование льда и техногенных гидратов возможно и в колонне НКТ, и на устье скважины. Поэтому необходимо скважинное оборудование дооснастить нагревательными устройствами и дополнительно закачивать метанол в ствол скважины, что значительно увеличит себестоимость добываемого газа.

Как показывают расчеты, при высокой насыщенности пор гидратами и низких пластовых температурах получать приемлемые дебиты газа из гидратов путем снижения забойного давления практически невозможно. Это связано с тем, что наличие гидрата в порах значительно сокращает проницаемость по газу, поэтому разложение гидратов будет происходить в узкой зоне и крайне медленно. Кроме того, при низкой начальной температуре может оказаться недостаточно аккумулированной энергии в пласте для инициирования разложения гидратов при положительных температурах (т.е. без образования льда).

6.2. Метод теплового воздействия на газогидратную залежь

Вызвать приток газа из «переохлажденных» гидратных пластов, имеющих, как правило, высокое содержание гидратов в порах, возможно только тепловым методом. Подводить теплоту можно как через забой скважины с помощью забойного нагревателя или циркулирующей по скважине горячей

воды, так и через подошву пласта, например, закачкой теплоносителя в подстилающий гидраты пласт.

6.2.1. Практика разработки Мессояхского месторождения газовых гидратов

В 1970 г. впервые в мире было введено в эксплуатацию Мессояхское месторождение, подтвердившее наличие газогидратных залежей. Месторождение расположено за Северным полярным кругом, на левом берегу Енисея, газом снабжается г. Норильск. Горно-геологические условия Мессояхского месторождения следующие: глубина газогидратной залежи – около 850 м, глубина мерзлых пород – 420-480 м, продуктивная толщина – 76 м. Горнотехнические параметры: средняя пористость – 25%, средняя водонасыщенность – 40%, гидратонасыщенность порового пространства – 20-40%. Термобарические условия: начальное пластовое давление – 7,8 МПа, температура у кровли залежи – 8 °С, у почвы – 12 °С. Горно-технические и термобарические условия Мессояхского месторождения можно считать типовыми для прибрежных газогидратных залежей. Упомянутые термобарические условия являются равновесными, и нарушение их (снижение давления и повышение температуры) должно сопровождаться переходом газа из равновесного гидратного в неравновесное газообразное состояние.

На Мессояхском месторождении основной технологический принцип заключался в простой разгрузке добычных скважин путем их периодического сообщения с низконапорным газоотводом. В результате такой технологии пластовое давление снизилось с 7,8 до 6,2 МПа и дебит скважины составлял 100-150 тыс. $м^3$/сут. Ежегодный отбор из восьми добычных скважин составлял 200-400 млн. $м^3$ газа, за 30 лет эксплуатации месторождения добыто около 12 млрд. $м^3$ газа.

6.2.2. Тепловое воздействие на газогидратную залежь через забой скважины

Как показывают расчеты, а также результаты первого эксперимента по добыче газа из гидратов, тепловое воздействие через забой скважины малоэффективно. В лучшем случае зона теплового воздействия исчисляется первыми метрами. На рис. 6.3 представлена динамика растепления полностью гидратонасыщенного пласта толщиной 10 м, которая показывает, что за 100 сут. непрерывного прогрева нагревателем мощностью 12 кВт фронт разложения гидратов проходит в среднем 3,5 м. С учетом того, что в трех растопленных метрах содержится 20 100 м^3 газа (при стандартных условиях), даже при полном его извлечении среднесуточный дебит не превысит 200 м^3/сут., что было получено на канадском месторождении Маллик.

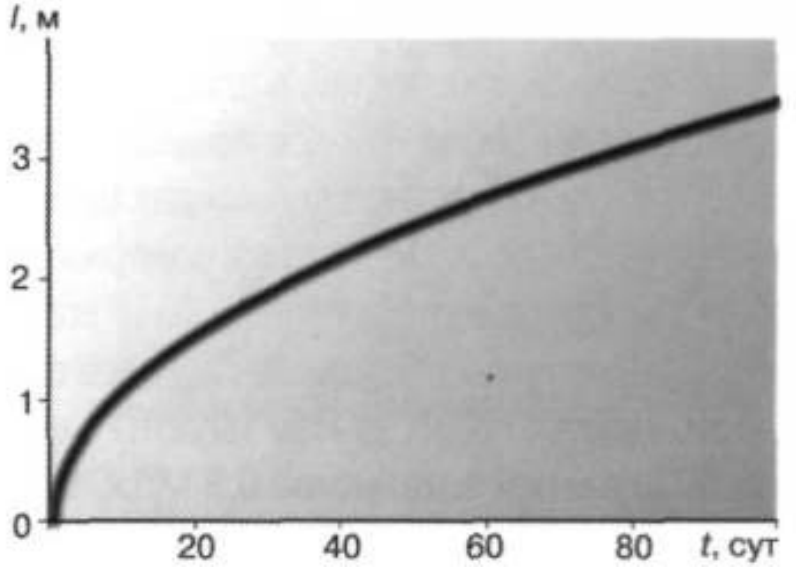


Рис. 6.3. Динамика положения фронта разложения гидратов при прогреве призабойной зоны скважины забойным нагревателем

6.2.3. Тепловое воздействие на газогидратную залежь через подошву пласта

Данный тепловой метод опирается на опыт разработки нефтяных месторождений. В основном предлагается закачивать горячую воду под подошву гидратного пласта либо использовать технологию гравитационного дренажа с помощью пара, которая неплохо зарекомендовала себя при разработке нефтенасыщенных песков и битумов. Однако механический перенос тепловых методов разработки нефтяных месторождений на гидратные залежи не всегда оправдан. Для разложения 1 кг гидратов необходима теплота 0,5 МДж, что равносильно нагреву 1 кг однофазной нефти (при теплоемкости 2,3 кДж/(кг · °С)) на 217 °С. То есть условно количество теплоты, необходимой для разложения гидрата, равно количеству теплоты, затрачиваемой для разработки высоковязких нефтей и битумов. Но при равенстве затрачиваемой энергии ценность продукции нефтяного и гидратных месторождений отличается кратно. С другой стороны, даже если тепловым методом растопить гидрат в пласте с гидратонасыщенностью 100%, то результирующая насыщенность по воде станет равной 79%, и только остальные (21%) будет занимать газ. Предположительно при этом большая часть газа останется защемленной водой, а дебиты газа будут невелики. Соотношение газ/вода в добываемой продукции определится видом фазовых проницаемостей и составит 0,5 $м^3$ воды на 1000 $м^3$ газа (при стандартных условиях), что потребует использования устройства для подъема воды на поверхность. Поэтому маловероятно, что масштабные тепловые методы воздействия на гидратный пласт окажутся рентабельными.

6.2.4. Совместная разработка залежи высоковязкой нефти и гидратных отложений тепловым воздействием

Гидратные пласты могут находиться в контакте с пластами тяжелых нефтей и битумов. Здесь также можно предложить совместную разработку, при которой в нефтяной части залежи осуществляют обычное внутрипластовое влажное горение, а за счет теплоты, поступающей в кровлю, разлагают газовые гидраты (рис. 6.4). Помимо нефти дополнительно будут добывать газ из гидратов, что повысит рентабельность подобного проекта разработки.

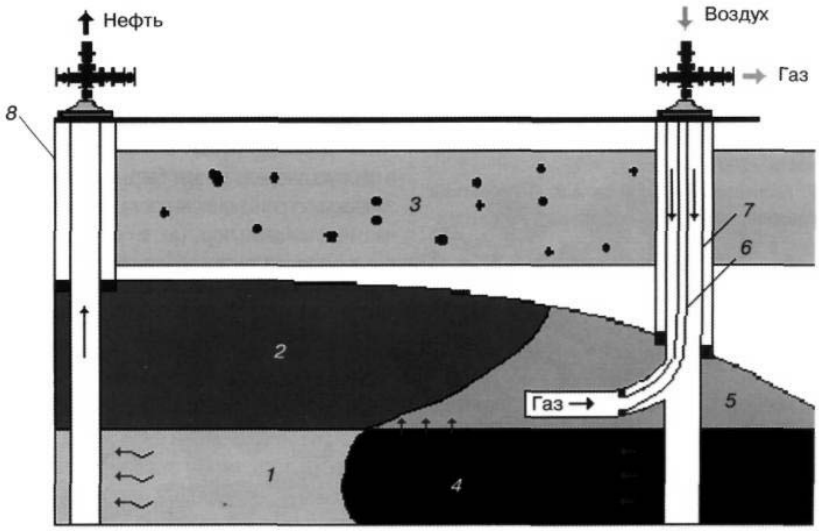


Рис. 6.4. Схема совместной разработки залежи высоковязкой нефти и гидратных отложений методом внутрипластового горения:
1 – залежь высоковязкой нефти или битума; *2* – гидратная залежь; *3* – многолетнемерзлые породы; *4* – очаг горения; *5* – зона разложившихся гидратов; *6* – колонна НКТ для добычи гидратного газа; *7* – эксплуатационная колонна для закачки окислителя (воздуха); *8* – добывающая нефтяная скважина

Для оценки эффективности предлагаемого теплового воздействия на гидраты рассматривается тепловой баланс, составленный для условия сжигания нефти в нижележащем нефтяном пласте:

$$q^* = q_{п.т.} + q_{пл}. \qquad (6.1)$$

где q^* – теплота от сгорания нефти; $q_{п.т.}$ – потери теплоты в кровлю и подошву; $q_{пл}$ – накопленная теплота в пласте.

В свою очередь, количество генерированной теплоты от сгорания нефти определяется выражением:

$$q^* = Az_к h_н b\omega_ф , \qquad (6.2)$$

где A – теплота сгорания нефти в пласте, Дж/кг; $z_к$ – содержание горючего материала нефти (кокс) в единице объема пласта, кг/м^3; $h_н$ – толщина нефтяного пласта, м; b – ширина пласта, м; $\omega_ф$ – скорость фронта горения, м/с.

Для дальнейших расчетов пренебрегают теплотой $q_{пл}$. При небольшой толщине нефтяного пласта это допущение вполне приемлемо. Тогда на разложение гидратов будет расходоваться только та часть теплоты, которая идет в кровлю нефтяного пласта. Предполагая, что вся теплота, поступающая к газогидратному телу, расходуется только на его разложение, получим следующее выражение:

$$q = \frac{q^*}{2} = mH\rho_г h_г b\omega_ф , \qquad (6.3)$$

где q – теплота, расходуемая на разложение гидратов; m – пористость гидратонасыщенного пласта; H – теплота фазового перехода при разложении гидратов, Дж/кг; $\rho_г$ – плотность гидрата, кг/м^3; $h_г$ – толщина разложившегося гидратного пласта, м.

Решая совместно уравнения (6.2), (6.3), получаем соотношение толщины нефтяного пласта $h_н$, необходимого для разложения гидратного пласта толщиной $h_г$:

$$\frac{h_г}{h_н} = \frac{Az_к}{2Hm\rho_г}. \qquad (6.4)$$

Рассматривается следующий пример. Под газогидратной залежью имеется пласт тяжелой нефти толщиной $h_н$. Содержание горючего кокса в породе $z_к$ равно 25 кг/м^3, теплота сгорания кокса A = 25,14·10^6 Дж/кг, теплота фазового перехода гидратов H = 0,5·10^6 Дж/кг, пористость гидратного пласта m = 0,3 и плотность гидратов $\rho_г$ = 910 кг/м^3. Окончательно получается:

$$\frac{h_г}{h_н} = \frac{25{,}14 \cdot 10^6 \cdot 25}{2 \cdot 0{,}5 \cdot 10^6 \cdot 0{,}3 \cdot 910} = 2{,}3.$$

То есть при сжигании тяжелой нефти в пласте толщиной 1 м можно растопить гидратный пласт толщиной 2,3 м.

Для оценки эффективности добычи тепловым методом вводится понятие тепловой эффективности как отношение теплоты, получаемой от сжигания добытого метана из гидратов, к количеству теплоты, затраченной на его разложение:

$$E = \frac{q_{см}}{q*} = \frac{h_г m \rho_г \varepsilon G}{h_н z_к A}, \qquad (6.5)$$

где $q_{см}$ – теплота от сжигания метана, добытого из гидратов; ε – массовая доля газа в гидрате (0,13); G – теплота сгорания метана (51,2·10^6), Дж/кг. Для рассмотренного примера это соотношение составит:

$$E = 2{,}3\frac{0{,}3 \cdot 910 \cdot 0{,}13 \cdot 51{,}2 \cdot 10^6}{25 \cdot 25{,}14 \cdot 10^6} = 6{,}6.$$

Таким образом, на затраченный 1 Дж теплоты дополнительно добывается 6,6 Дж энергии.

6.3. Моделирование добычи газа из гидратов методами понижения давления, нагрева гидратосодержащих пород и комбинированным методом

Рассмотрим перспективность добычи газа из гидратов на примере задачи притока газа к вертикальной скважине, полностью вскрывшей гидратонасыщенный пласт. Тогда система уравнений, описывающих разложение гидрата в пористой среде, будет иметь вид:

а) закон сохранения массы для газа и воды:

$$m\frac{\partial}{\partial t}\left((1-S)(1-v)\frac{P}{zT}\right)=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{k(v)f_g}{\mu_g}\frac{P}{zT}\frac{\partial P}{\partial r}\right)-m\rho_h\varepsilon R\frac{\partial v}{\partial t}$$
$$m\frac{\partial(S(1-v))}{\partial t}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{k(v)f_w}{\mu_w}\frac{\partial P}{\partial r}\right)-m\rho_h(1-\varepsilon)\frac{\rho_h}{\rho_w}\frac{\partial v}{\partial t} \qquad (6.6)$$

где P – давление, T – температура, S – водонасыщенность, v – гидратонасыщенность, z – коэффициент сверхсжимаемости; r – радиальная координата; t – время; m – пористость, ρ_g, ρ_w, ρ_h – плотности газа, воды и гидрата соответственно; $k(v)$ – проницаемость пористой среды в присутствии гидратов; $f_g(S)$, $f_w(S)$ – функции относительных фазовых проницаемостей для газа и воды; μ_g, μ_w – вязкости газа и воды; ε – массовое содержание газа в гидрате;

б) уравнение сохранения энергии:

$$(\rho C)_e\frac{\partial T}{\partial t}-mH\rho_h\frac{\partial v}{\partial t}-m(1-v)(1-S)\rho_g c_g\eta\frac{\partial P}{\partial t}-k(v)(\rho_w c_w\frac{f_w}{\mu_w}+\rho_g c_g\frac{f_g}{\mu_g})\frac{\partial P}{\partial r}\frac{\partial T}{\partial r}+$$
$$+k(v)\rho_g c_g\frac{f_g}{\mu_g}\Psi\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)^2=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda_e\frac{\partial T}{\partial r}\right) \qquad (6.7)$$

где ρC_e – теплоемкость породы и вмещающих флюидов; c_g, c_w – теплоемкость газа и воды соответственно; H – теплота фазового перехода гидрата; η – дифференциальный адиа-

батический коэффициент; ψ – коэффициент дросселирования (коэффициент Джоуля–Томсона); λ_e – коэффициент теплопроводности породы и вмещающих флюидов.

В каждой точке пласта должно выполняться условие термодинамического равновесия:

$$T = A \ln P + B, \tag{6.8}$$

где A и B – эмпирические коэффициенты. Зависимость проницаемости породы от насыщенности гидратов принято представлять в виде степенной зависимости:

$$k(v) = k_0 (1 - v)N, \tag{6.9}$$

где k_0 – абсолютная проницаемость пористой среды при отсутствии гидратов; N – константа, характеризующая степень ухудшения проницаемости с ростом гидратонасыщенности.

В начальный момент времени однородный и единичной мощности пласт имеет давление P_0, температуру T_0 и насыщенность гидратами v_0. Метод понижения давления моделировался заданием на скважине постоянного дебита, а тепловой метод – тепловым источником постоянной мощности. Соответственно при комбинированном методе задавались постоянный расход газа и мощность теплового источника, необходимая для устойчивого разложения гидратов.

При моделировании добычи газа из гидратов рассматриваемыми методами учитывались следующие ограничения. При начальной пластовой температуре 10 °С и давлении 5,74 МПа коэффициент Джоуля–Томсона составляет 3-4 градуса на 1 МПа депрессии. Таким образом, при депрессии 3-4 МПа забойная температура может достичь температуры замерзания воды. Как известно, замерзание воды в породе не только снижает проницаемость призабойной зоны, но и приводит к более катастрофическим последствиям – смятию обсадных колонн, разрушению коллектора и т.д. Поэтому для метода понижения давления принималось, что за 100 суток работы скважины забойная температура не должна снизиться

ниже 0 °С. Для теплового метода ограничением является рост температуры на стенке скважины и самого нагревателя. Поэтому при расчетах принималось, что за 100 суток работы скважины забойная температура не должна превысить 110 °С. При моделировании комбинированного метода учитывались оба ограничения.

Эффективность методов сравнивалась по максимальному дебиту вертикальной скважины, полностью вскрывшей газогидратный пласт единичной толщины, с учетом упомянутых выше ограничений. Для теплового и комбинированного методов энергетические затраты учитывались путем вычитания из дебита того количества газа, которое требуется для получения необходимой теплоты (в предположении, что теплота генерируется от сжигания части добываемого метана):

$$Q^* = Q - E/q, \qquad (6.10)$$

где Q – дебит газа на забое, м^3/сут.; E – подводимая к забою тепловая энергия, Дж/сут.; q – теплота сгорания метана ($33{,}28 \cdot 10^6$), Дж/м^3.

Расчеты проводились при следующих параметрах: P_0 = 5,74 МПа; T_0 = 283 К; S = 0,20; m = 0,35; ρ_h = 910 кг/м^3, ρ_w = 1000 кг/м^3; k_0 = 0,1 мкм^2; N = 1; μ_g = 0,014 мПа·с; μ_w = 1 мПа·с; ε = 0,134; A = 7,28 К; B = 169,7 К; ρC_e = = $1{,}48 \cdot 10^6$ Дж/(м^3·К); c_g = 2600 Дж/(кг·К), c_w = 4200 Дж/(кг·К); H = 0,5 МДж/кг; λ_e = 1,71 Вт/(м·К). Результаты расчетов сведены в табл. 6.1.

Анализ этих результатов расчетов показывает, что метод понижения давления является пригодным для гидратных пластов, где насыщенность гидратами невелика, а газ или вода не потеряли свою подвижность. Естественно, что при увеличении гидратонасыщенности (а значит, сокращении проницаемости согласно уравнению (6.9)) эффективность этого метода резко падает. Так, при насыщенности пор гидратами более 80% получить приток из гидратов за счет сни-

жения забойного давления практически невозможно. Таким образом, разработка гидратных залежей за счет понижения давления возможна только при закачке ингибиторов в призабойную зону, что значительно увеличит себестоимость добываемого газа.

Таблица 6.1

Дебиты газа и воды при добыче газа из гидратов различными методами

Насыщенность гидратами, %	**20**	**40**	**60**	**80**
Метод понижения давления				
Дебит газа, $м^3$/сут.	22800	15500	6700	0
Дебит воды, $дм^3$/сут.	0	0	0	0
Тепловой метод				
Дебит газа, $м^3$/сут.	- 0,22	6,9	7,8	7,95
Дебит воды, $дм^3$/сут.	0	0,2	1,38	5,2
Комбинированный метод				
Дебит газа, $м^3$/сут.	22950	15700	6980	9,45
Дебит воды, $дм^3$/сут.	0	2,1	6,5	14,0

Тепловой метод разработки газогидратных месторождений пригоден для пластов, имеющих высокое содержание гидратов в порах. Однако, как показывают результаты расчетов, тепловое воздействие через забой скважины малоэффективно. Это связано с тем, что процесс разложения гидратов сопровождается поглощением тепла с высокой удельной энтальпией 0,5 МДж/кг (для примера: теплота плавления льда составляет 0,34 МДж/кг). По мере удаления фронта разложе-

ния от забоя скважины все больше энергии тратится на прогрев вмещающих пород и кровли пласта, поэтому зона теплового воздействия на гидраты через забой скважины исчисляется первыми метрами.

Наибольшие перспективы имеет комбинированный метод, состоящий в одновременном снижении давления и подводе тепла к скважине. Причем основное разложение гидрата происходит за счет снижения давления, а подводимая к забою теплота позволяет сократить зону вторичного гидратообразования, что положительно сказывается на дебите. Недостатком комбинированного метода (как и теплового) является большое количество попутно добываемой воды (см. табл. 6.1).

6.4. Методика расчета показателей эксплуатации газогидратных залежей

В настоящее время ресурсы газогидратных месторождений рассматриваются в качестве одного из перспективных источников природного газа. Большая часть этих ресурсов сосредоточена в акваториях Мирового океана. Уже открыто более 200 месторождений, ряд из которых находится в недрах России. Степень изученности физических свойств природных газогидратов относительно высока, но проблема рентабельности применения возможных способов их разработки остается еще нерешенной. Математическое моделирование станет важным инструментом оценки различных методов добычи газа из газогидратных месторождений.

Наступает время освоения ресурсов углеводородного газа, находящегося в твердом гидратном состоянии. В некоторых странах мира уже проводятся оценки эффективности ряда возможных методов разработки газогидратных месторождений. Мощным средством для этого служит математическое моделирование.

На сегодняшний день существует несколько компьютерных программ и методик, предназначенных для осуществления прогнозных расчетов показателей эксплуатации газогидратных залежей, одна из которых была разработана в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. В ее основу положена задача о двухфазной двухкомпонентной неизотермической фильтрации в пористой среде в присутствии гидрата метана.

Схематизация и постановка задачи. Газогидратное месторождение делится на элементарные ортогональные блоки конечного объема. Для каждого блока (ячейки) решается система дифференциальных уравнений сохранения массы и энергии с помощью численных методов. Кроме того, в ячейках могут быть расположены скважины. В этом случае помимо среднего давления в центре блока, получаемого при решении задачи, вводится забойное давление. Перепад между ними определяет приток газа и воды к скважине. Распределение дебитов по ее длине вычисляется с учетом потерь давления при движении флюидов в стволе скважины.

Совокупность элементарных ячеек представляет собой неравномерную блочно-центрированную сетку, т.е. связанную систему моделей материального баланса и баланса энергии. Между сеточными блоками могут существовать тепло- и массообмен.

При постановке задачи делались следующие предположения: в начальный момент времени система «газ – вода – гидрат» находится в термодинамическом равновесии. В процессе фильтрации участвуют только вода и газ, порода и гидрат принимаются неподвижными. В качестве газа рассматривается метан. По мере того как при разработке залежи падает пластовое давление или повышается температура в случае подвода тепловой энергии, гидраты разлагаются на газ и воду:

$$nH_2O \cdot CH_4\ (гидрат) \rightarrow nH_2O\ (вода) + CH_4\ (газ), \qquad (6.11)$$

где n – число молекул воды, приходящихся на одну молекулу метана в твердом гидратном состоянии. В модели принималось $n = 6$.

Массообмен в системе «метан – вода – гидрат метана» с учетом неизотермического течения двухкомпонентной двухфазной смеси в пористой среде описывается системой уравнений, получаемых комбинацией уравнений неразрывности для отдельных компонентов с обобщенным законом Дарси.

Теплотами фазовых переходов водяной и газообразной фаз пренебрегали, так как их вклад значительно меньше теплоты, поглощаемой при разрушении гидрата, и не рассматривали прямую задачу испарения воды или конденсации метана.

Граничными условиями при решении задачи являлись: непроницаемость границ залежи для газа и воды, массовые источники или стоки, моделирующие работу скважин; источники и стоки теплоты через границы залежи и скважины.

Предполагалось, что температура пород T_n, окружающих газогидратное месторождение, на некотором расстоянии ΔL от его границ может быть постоянной. Вследствие этого теплообмен гидратонасыщенного коллектора с окружающими его породами зависит от разности температур $T_n - T_{гр}$:

$$Q_{гр} = \frac{\lambda_n}{\Delta L}\left(T_n - T_{гр}\right).$$

Здесь $T_{гр}$ – температура границ месторождения; λ_n – теплопроводность пород, лежащих за пределами продуктивных газогидратных пластов.

Для учета разложения гидратов применяли кинетическую модель Кима–Бишного. В соответствии с ней определяли массовую интенсивность разложения гидрата и высвобождения при этом метана и воды:

$$q_h = M_h q_g / Mg;$$

$$q_g = K_B M_g A_{HS} m S_h \, [f_{cq}(T) - f_g];$$

$$q_w = M_w n q_g / M_g,$$

где M_h, M_g и M_w – молекулярные массы гидрата, метана и воды; f_{cq} и f_g – коэффициенты летучести метана для равновесных и пластовых условий; A_{HS} – удельная площадь поверхности гидратов; K_B – константа скорости диссоциации:

$$K_B = k_d^0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}}.$$

Здесь k_d^0 – константа внутренней диссоциации; ΔE – энергия активации; R – газовая постоянная; T – температура.

Зависимости различных свойств флюидов и пористой среды от давления и температуры рассчитывали по существующим методикам, применяемым при моделировании «традиционных» месторождений углеводородов.

Влияние степени гидратонасыщенности пористой среды на ее проницаемость впервые было изучено российскими учеными: сначала А.С. Схаляхо, позднее К.Л. Унароковым. Не так давно японскими исследователями были проведены подобные эксперименты на искусственных кернах, состоящих из песка различного гранулярного состава. В результате была получена степенная зависимость проницаемости от гидратонасыщенности:

$$K = K_0 (1 - S_h)^N,$$

где K_0 – абсолютная проницаемость (в отсутствии гидрата); N – параметр, который определяется лабораторными методами для различных коллекторов и изменяется в пределах 2,5-9,8. В расчетах принимали $N = 3$. В качестве альтернативы этому подходу можно использовать линейное изменение абсолютной проницаемости.

Твердая фаза в модели представлена гидратом метана структуры I и сухим песчаником, свойства которых приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Свойства гидратов метана и породы

Свойства	**Гидрат метана структуры *I***	**Порода (сухой песчаник)**
Плотность ρ, кг/м^3	796	2080
Изобарная теплоемкость c_p, Дж/(кг·К)	2075	800
Теплопроводность λ, Вт/(м·К)	0,5	1,0
Удельная площадь поверхности A_{HS}, м$^{-1}$	$0{,}375\cdot10^6$	–
Молярная энергия активации ΔE, Дж/моль	89700	–
Константа внутренней диссоциации k_d^0, моль/(м^2·Па·с)	$1{,}78\cdot10^6$	–
Молярная энергия разложения гидратов E_s, Дж/моль	54000	–
Молярная масса M, кг/моль	$124{,}13\cdot10^{-3}$	–

Полагали, что двухфазная двухкомпонентная фильтрация метана и воды может происходить только в пустотах породы, заключенных между минеральными частицами (или их агрегатами) и кристаллами гидратов.

Следовательно, относительные фазовые проницаемости и капиллярное давление $P_c = P_g - P_w$ должны зависеть от псевдофункции водонасыщенности, т.е. доли воды в порах коллектора с учетом их заполнения твердым гидратом (рис. 6.5).

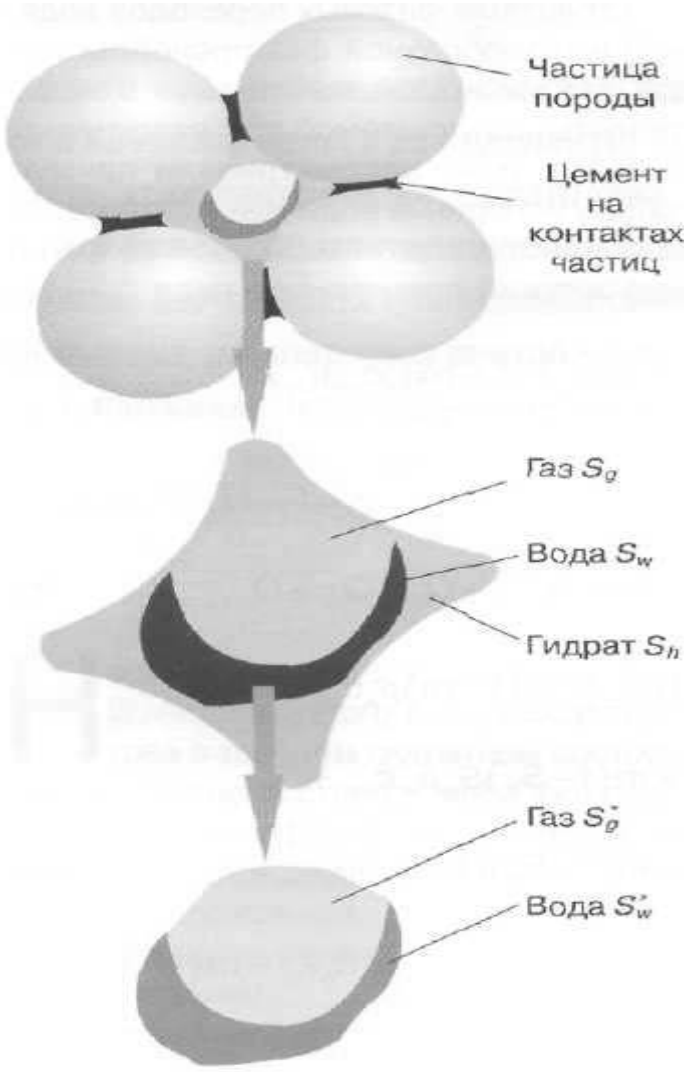


Рис. 6.5. Представление порового пространства в модели с учетом гидрата метана

В исследованиях использовали кривые фазовых проницаемостей, которые получены экспериментально для искусственных кернов, насыщенных гидратами метана (рис. 6.6).

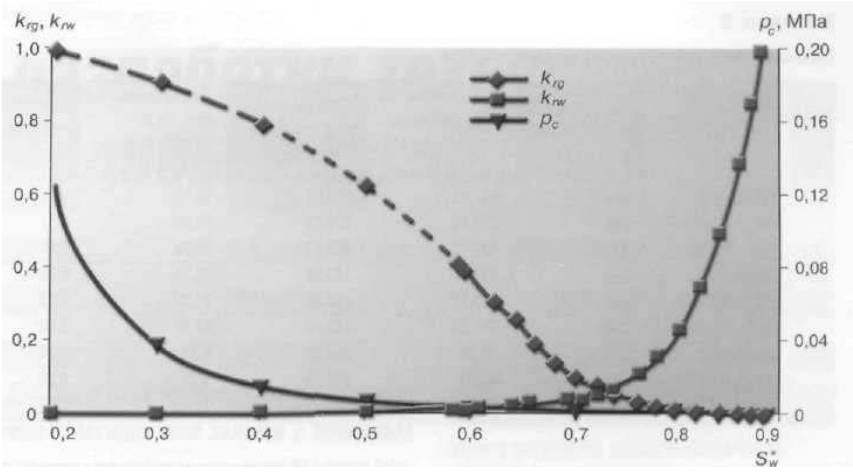


Рис. 6.6. Зависимости относительных фазовых проницаемостей газа и воды, а также капиллярного давления от псевдофункции водонасыщенности

Принимались следующие исходные данные и допущения. В качестве расчетного элемента был выбран прямоугольный в плане и разрезе представительный фрагмент полосообразного газогидратного пласта с общей толщиной 10 м. Ширина и длина объекта разработки была принята равной 2000 × 2000 м. Он был разбит на блоки неравномерной конечно-разностной сеткой. Кровля и подошва, а также боковые границы пласта принимались непроницаемыми. Для упрощения исследований предполагалось, что пласт однородный и анизотропный с абсолютной проницаемостью 0,05 мкм^2 и коэффициентом анизотропии 0,1. Пористость задавалась в каждой ячейке равной 0,2.

В начальный момент времени учитывались характерные для Мессояхского месторождения термобарические условия. По разрезу пласта от кровли к подошве устанавливалось распределение давления от 7,81 до 7,82 МПа, распределение температуры – от 286,0 до 286,4 К. Вводилось допущение, что температура пород, лежащих за пределами залежи, будет постоянной на расстоянии 20 м от ее границ. Она рассчитывалась с учетом принятого геотермического градиента 0,04 К/м.

Предполагалось, что разработка залежи осуществляется с помощью добывающих горизонтальных скважин. Длину их горизонтального участка выбирали равной 500 м. Из опыта проектирования, сооружения и эксплуатации таких скважин известно, что эффективная длина ствола составляет 300-500 м. Диаметр всех скважин задавался равным 0,14 м. Добыча газа и воды производилась с постоянной депрессией 0,4 МПа. Этот режим подбирали таким образом, чтобы интенсифицировать процесс разложения гидратов метана вблизи скважины, не создавая при этом условий для быстрого снижения температуры в призабойной зоне пласта.

Варианты разработки только с понижением пластового давления (без подвода тепловой энергии) принимали как базовые. Горизонтальный ствол добывающей скважины располагался на одинаковом расстоянии (5 м) от кровли и подошвы, 1000 м от торцевой поверхности (рис. 6.7).

Во всех вариантах расположение горизонтальных скважин в середине вертикального разреза не случайно, так как известно, что ее дебит будет максимальным именно при таком расположении по разрезу пласта.

Для интенсификации разложения гидратов производилась закачка горячей воды через нагнетательные горизонтальные скважины с такой же длиной и диаметром, как у добывающей. Расчеты проводились при постоянной температуре нагнетания воды 320 К. Были исследованы варианты эксплуатации нагнетательных скважин с постоянными вели-

чинами репрессий 0,3 и 0,5 МПа для различных случаев начальной гидратонасыщенности элемента залежи.

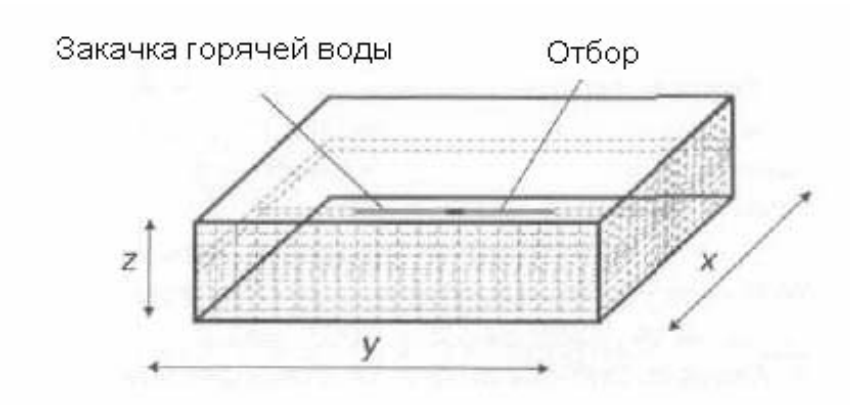


Рис. 6.7. Схема разработки элемента газогидратной залежи с использованием горячей воды

Анализ полученных результатов позволил осуществить оценку эффективности применения метода подвода теплоты к гидратному пласту посредством закачки горячей воды и оценить влияние начальной гидратонасыщенности на показатели его разработки.

Согласно расчетам, когда начальная гидратонасыщенность равна 0,1, во всех вариантах, кроме закачки горячей воды с репрессией 0,5 МПа, были получены практически одинаковые результаты. Это говорит о том, что процесс разложения гидратов шел главным образом за счет снижения пластового давления, а не повышения температуры. Следовательно, подводимой теплоты в этих случаях не хватало для интенсификации диссоциации гидратов. Более того, добывающая скважина работала чуть дольше двух лет, после чего возникла вероятность вторичного образования гидрата метана в ее призабойной зоне.

Исключением оказался вариант закачки горячей воды с репрессией 0,5 МПа. Частичный ее прорыв к добывающей

скважине уменьшил подвижность газа, но замедлил снижение температуры ниже равновесной. Прирост добычи газа по сравнению с остальными вариантами составил 13%.

В случаях разработки элемента залежи с начальной гидратонасыщенностью 0,3 и 0,5 тенденция повторилась, но коэффициент газоотдачи уменьшился в сравнении с вариантом гидратонасыщенности 0,1 (табл. 6.3). Это можно объяснить многими факторами. Во-первых, росло количество воды в пористой среде по мере разрушения гидрата, что ухудшало относительную фазовую проницаемость для газа.

В результате исследования были отмечены следующие характерные моменты. Закачка горячей воды может быть использована в качестве теплоносителя для интенсификации разработки газогидратных месторождений с начальной гидратонасыщенностью пористой среды в пределах 0,1-0,5, пластовыми давлениями и температурой близкими к равновесным условиям. При этом необходимо выбирать величину репрессии для нагнетательной скважины выше величины депрессии добывающей. Кроме того, от гидратонасыщенности пористой среды зависят показатели разработки газогидратных месторождений. Их эксплуатация возможна только в случае существования свободного от гидрата «подвижного» газа в залежи. Для продления безгидратного периода работы добывающих скважин одной из основных проблем является выбор технологий предотвращения вторичного гидратообразования в их призабойных зонах и стволах, например, применения физико-химических методов воздействия.

Предложенная методика дает возможность исследовать физические процессы, происходящие при разработке газогидратных месторождений. На ее базе создана компьютерная программа для расчетов показателей разработки месторождений природных газовых гидратов, которая может использоваться для моделирования разработки газовых месторождений с учетом неизотермических процессов двухфазной фильтрации в пористой среде.

Таблица 6.3

Основные результаты расчетов

Sn	Способ разработки	Время работы скважины, сут.	Накопленная добыча газа, млн. м³	Начальные запасы газа, млн. м³	Коэффициент газоотдачи, %	Накопленная добыча воды, тыс. м³	Накопленный объем закаченной воды, тыс. м³	Объем газа, высвободившегося из гидратов, млн. м³
0,1	Снижение *P*	730	347,08	628,93	55,19	0,93	–	52,39
	$\Delta P_{зак}$=0,3МПа	790	352,13	628,93	55,99	1,51	26,97	54,21
	$\Delta P_{зак}$=0,5 МПа	1216	432,40	628,93	68,75	3,54	64,40	78,33
0,3	Снижение *P*	365	154,85	763,09	20,29	0,38	–	21,62
	$\Delta P_{зак}$=0,3МПа	396	162,72	763,09	21,32	0,49	12,35	23,33
	$\Delta P_{зак}$=0,5 МПа	1096	318,23	763,09	41,70	3,50	52,07	68,27
0,5	Снижение *P*	365	78,86	897,25	8,79	0,16	–	13,96
	$\Delta P_{зак}$=0,3МПа	395	83,94	897,25	9,35	0,20	6,55	15,25
	$\Delta P_{зак}$=0,5 МПа	1096	201,25	897,25	22,43	2,35	34,59	52,81

Вопросы для самопроверки

1. Тип кристаллических соединений газовых гидратов.
2. Основные методы вызова притока газа из гидратного пласта.
3. Схема разработки Мессояхского газогидратного месторождения.
4. Ограничивающие факторы при разработке гидратных месторождений методом понижения давления.
5. Горнотехнологические, горнотехнические и термобарические условия Мессояхского месторождения.
6. Основной технологический принцип разработки Мессояхского месторождения.
7. Параметры теплового воздействия на газогидратную залежь через забой скважины на месторождении Маллик.
8. Параметры теплового воздействия на газогидратную залежь через подошву пласта.
9. Схема совместной разработки залежи высоковязкой нефти и гидратных отложений методом внутрипластового горения.
10. Пример расчета эффективности добычи метана из гидратного пласта при сжигании тяжелой нефти в нижележащем нефтяном пласте.
11. Анализ результатов расчета дебитов газа и воды в зависимости от гидратонасыщенности для различных методов разработки гидратных залежей.
12. Исследование результатов расчета показателей эксплуатации газогидратных залежей.

Глава 7

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ТЕПЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАЛЛИК (КАНАДА)

7.1. Схема разработки месторождения вертикальными скважинами

Приток газа из газогидратного интервала инициировали путем понижения давления и теплового воздействия.

Снижение забойного давления осуществлялось специальным динамическим прибором – пластоиспытателем, спускаемым на геофизическом кабеле в район перфорации скважин, ограниченный двойным пакером (рис. 7.1*а*). Диссоциированный газ гидратного пласта откачивали через впускной клапан.

Тепловое воздействие производилось путем циркуляции в вертикальной скважине горячей воды (90 °С) в 13-метровом перфорированном интервале гидратного пласта. Принципиальные конструктивные схемы забойной части скважины и движения теплоносителя приведены на рис. 7.1*б*.

Характерно, что зона диссоциации гидратов, зафиксированная геофизичекими методами, составляла всего лишь 30-45 см.

Оба эксперимента выявили недостатки использования вертикальных скважин для сколько-нибудь значительного извлечения диссоциированного газа. Так, при тепловом воздействии в течение 5 суток было извлечено всего лишь 500 м^3 газа.

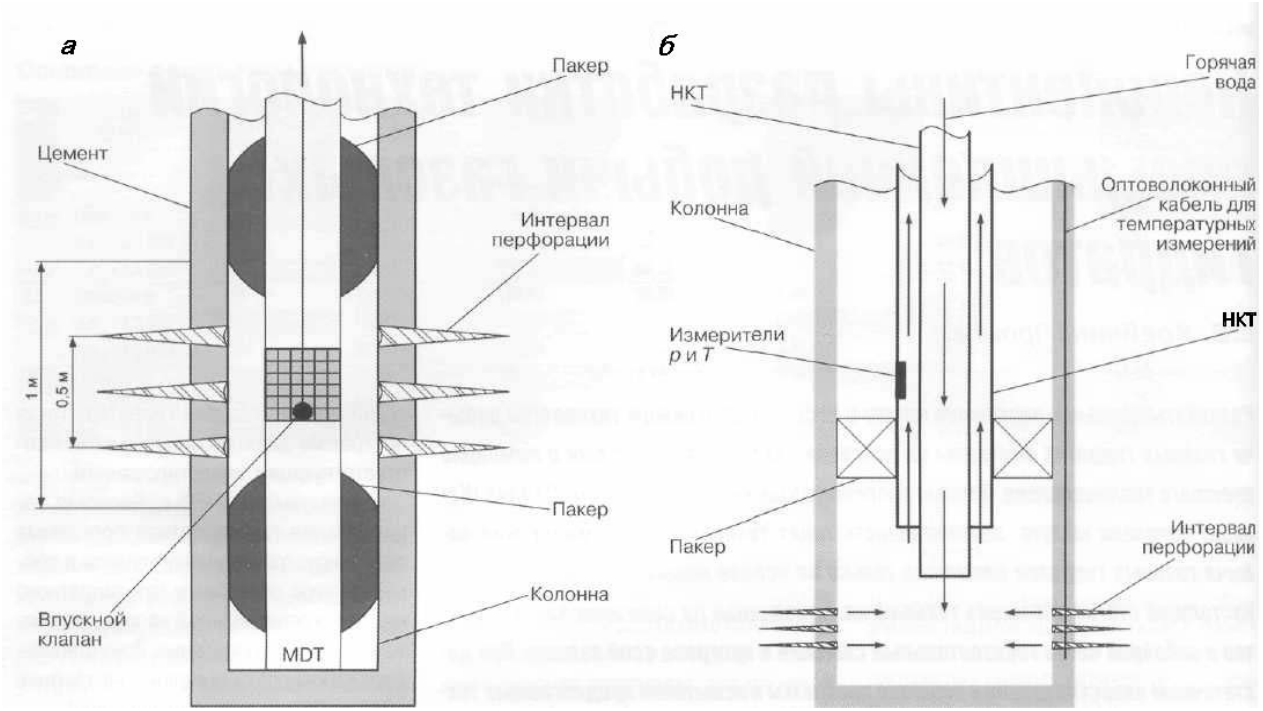


Рис. 7.1. Принципиальные схемы забойной части экспериментальных скважин в исследованиях на месторождении Маллик:

а – снижение забойного давления с помощью пластоиспытателя MDT;

б – повышение температуры с помощью циркуляции горячей воды

7.2. Нетрадиционная термическая технология добычи трудноизвлекаемых тяжелых нефтей

Имеется целая группа видов и источников углеводородного сырья, для которых критериями отнесения их к нетрадиционным являются не столько экономические, сколько технологические и геологические параметры. Среди трудноизвлекаемых топлив также выделяются газогидратные месторождения.

Особое место в ряду термических методов занимает метод внутрипластового горения. В основу ВДОГ (внутрипластовый движущийся очаг горения) положен процесс горения части нефти для увеличения подвижности несгоревших фракций. Горение протекает при постоянной подаче воздуха в одну или несколько скважин, температура фронта горения находится в пределах 400-600 °С. ВДОГ применяется с 50-х гг. XX в. в основном на месторождениях тяжелой нефти. Чаще всего нефть вытесняется от нагнетательной скважины к призабойной зоне другой эксплуатационной скважины. Иногда этот метод применяется для периодического теплового воздействия на прискважинную область, при этом периоды горения чередуются с периодами нефтедобычи. Метод ВДОГ позволяет избавиться от тепловых потерь в скважинах при нагнетании горячих теплоносителей. Теплота горения используется для повышения температуры коллектора и нефти, часть энергии рассеивается в окружающие породы.

Применяются два варианта ВДОГ. В первом из них горение инициируется в призабойной зоне нагнетательной скважины, во втором – эксплуатационной (добычной) скважины. Первый метод называется прямоточным, и фронт горения перемещается в направлении эксплуатационных скважин. Второй метод называется противоточным, и фронт горения перемещается от воспламененной зоны эксплуатационной скважины к нагнетательной скважине, т.е. в направле-

нии, противоположном направлению вытеснения нефти. Область применения противоточного метода более ограничена, чем прямоточного.

Особенности и недостатки традиционных методов прямоточного и противоточного ВДОГ обусловили поиски более совершенных и эффективных технологий. Ниже изложены основные инженерные решения новой технологии термического воздействия на нефтеносный пласт.

Главным преимуществом новой технологии является организация ВДОГ в высокопроницаемом коллекторе-канале (комбинации горизонтальных и вертикальных скважин) по проточной гидродинамической схеме. Это обусловит минимизацию энергетических затрат на сжатие воздуха, интенсивный прогрев продуктивного пласта и возможность управления направлением и скоростью движения очага горения.

Данная технология основана на создании в нефтеносном пласте протяженного бурового канала, воспламенении нефтепродукта в нем, огневой проработке бурового канала с образованием по всей его длине воспламененной поверхности. Нагнетание воздуха в подобный канал возможно как по прямоточной схеме, так и по противоточной, в которой воздух поступает в канал с одного конца, а продукты горения и термического разложения нефти извлекаются с противоположного его конца.

На рис. 7.2 приведена принципиальная схема основного модуля новой технологии ВДОГ. На нефтяной пласт *1* бурится вертикально-горизонтальная скважина *2* с рабочей частью *4* в продуктивном пласте. На конец скважины *2* бурится специальная вертикальная скважина *3*. Скважины *2* и *3* соединяют, как правило, методом гидроразрыва согласно известной технологии. После промывки щели гидроразрыва в скважине *3* разжигают нефтеносный пласт при закрытой скважине *2*, затем дутье переводят в скважину *2*, а скважину *3* постепенно открывают в атмосферу. Очаг горения начинает перемещаться по буровому каналу *4* навстречу нагнетаемому дутью. Такой термически проработанный коллектор

является хорошей дреной в нефтеносном пласте, отличающейся развитой и обожженной поверхностью. Для более интенсивного прогрева пласта обе скважины *2* и *3* могут быть нагнетательными, при этом большая величина поверхности фильтрации обеспечит низкое значение давления и большой расход нагнетаемого воздуха. Вслед за нагнетательной стадией следует стадия извлечения нефтепродуктов. Продолжительность обеих стадий (тепловое воздействие и извлечение нефти) обусловлена теплофизическими параметрами нефтеносного пласта и может различаться.

Для большего охвата нефтеносного пласта (термической обработки) модуль (рис. 7.2) может соединяться в различные сочетания.

Теплофизические особенности процесса термической добычи нефти показаны на рис. 7.3.

От нагнетательного модуля *1* до фронта горения простирается выжженная зона *2*, в которой нагнетаемый воздух нагревается перед поступлением в узкую зону горения *3*. Температура в зоне горения превышает 800 °С, что обусловливает испарение воды и легких нефтяных фракций. В зоне испарения *4* температура резко снижается, конденсирующиеся горячая вода и легкие углеводороды увлекаются воздушным потоком, а в зоне испарения остаются только тяжелые углеводороды. Вода и легкие углеводороды *5* движутся по пласту и, подобно поршню, гонят перед собой вал нефти *6*, поступающий в добывающий (эксплуатационный) модуль *8*.

Новая технология термической добычи нефти, прежде всего, рассчитана на высоковязкие нефти и разновидности природных битумов, добыча которых другими способами чрезвычайно затруднена. Варианты компоновки термически подготовленных горизонтальных буровых каналов могут быть различными. Разумным представляется параллельное расположение модулей. Последовательное чередование нагнетательных и добычных модулей, а также их цикличность в эксплуатации обеспечивают широкий охват нефтяной залежи.

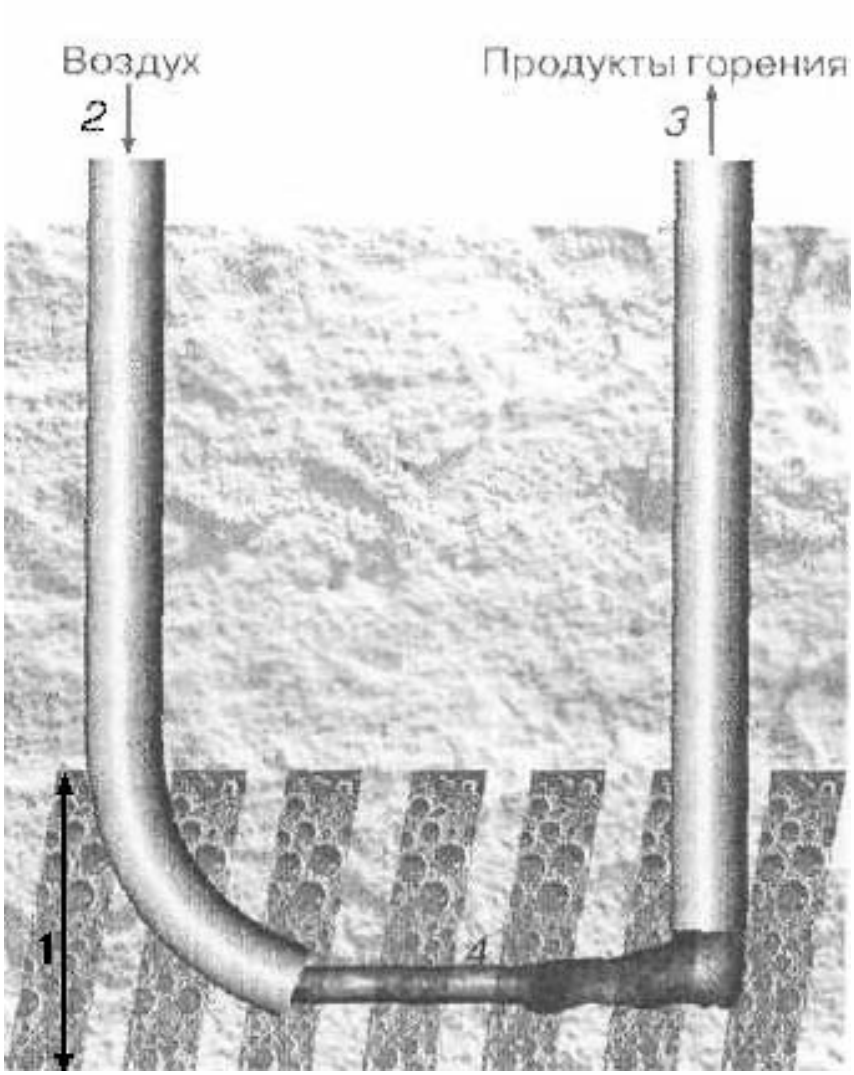


Рис. 7.2. Принципиальная схема модуля нового термического метода извлечения углеводородного сырья:
1 – углеводородный пласт; *2* – вертикально-горизонтальная скважина; *3* – вертикальная скважина; *4* – горизонтальный буровой канал

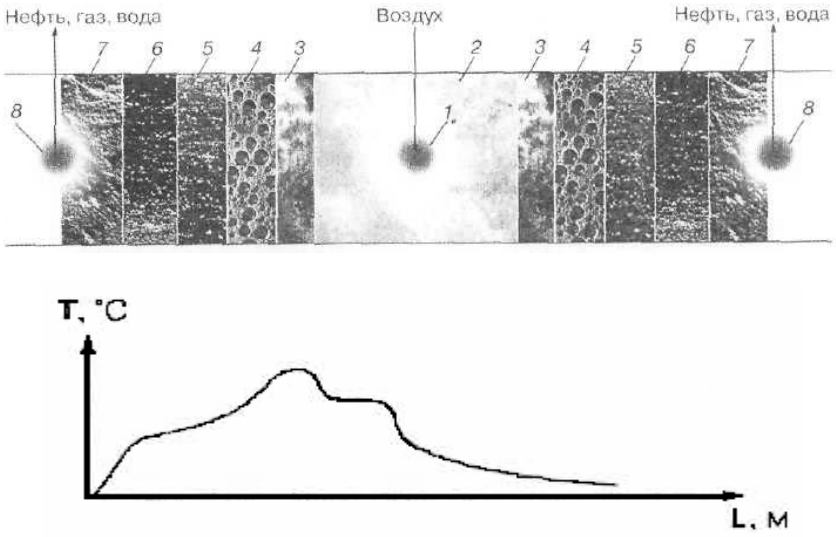


Рис. 7.3. Схема теплового воздействия на пласт вязкой нефти:
1 – нагнетательный модуль; *2* – выжженная зона; *3* – фронт горения; *4* – зона пара; *5* – горячая вода и легкие углеводороды; *6* – вал нефти; *7* – нефтеносный пласт; *8* – добычной модуль

Таким образом, термическое воздействие на пласты углеводородного сырья через горизонтальные буровые каналы включает два самостоятельных этапа:

- термическую подготовку бурового канала, заметно повышающую его дренирующую способность;
- технологическое использование системы подготовленных параллельных коллекторов для интенсивного нагнетания в пласт теплоносителя и извлечения углеводородного сырья.

Новая термическая технология применима также для залежей различных углеводородов, отличающихся как по физическим свойствам последних, так и по горно-геологическим условиям залегания пластов топлива (легкие и

средние нефти, газовый конденсат и др.). Вероятно, необходима будет корректировка технологии его регламента, но задача увеличения углеводородоотдачи видится вполне реальной.

7.3. Принципиальная схема термического метода разработки газогидратной залежи через скважину с веерными горизонтальными окончаниями

Необходимы новые, более активные и эффективные технические решения воздействия на газогидратные пласты, универсальность которых позволяла бы разрабатывать месторождения газогидратов с большими постоянными дебитами газа. В основу предложения ученых РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина положена многоствольная система горизонтальных скважин из двух вертикальных устьев. Горизонтальные окончания, пробуренные из обоих устьев, соединяются с помощью навигационных систем. Две крайние горизонтальные скважины продуваются внешним теплоносителем, а средняя скважина служит для отвода выделившегося газа в результате прогрева газогидратной залежи.

Сжигая часть углеводородного сырья на месте его залегания и используя образовавшиеся горячие продукты для прогрева продуктивного пласта, можно более эффективно решать задачу извлечения сырья.

Для масштабного воздействия на залежь газогидратов необходимо, прежде всего, создать систему гидравлически связанных буровых каналов по всей толще залежи, благодаря которым возможно непосредственно воздействовать на равновесное состояние газовых гидратов с последующим извлечением их в газообразном состоянии.

На рис. 7.4 рассматривается такой буровой модуль и последовательность его подготовки.

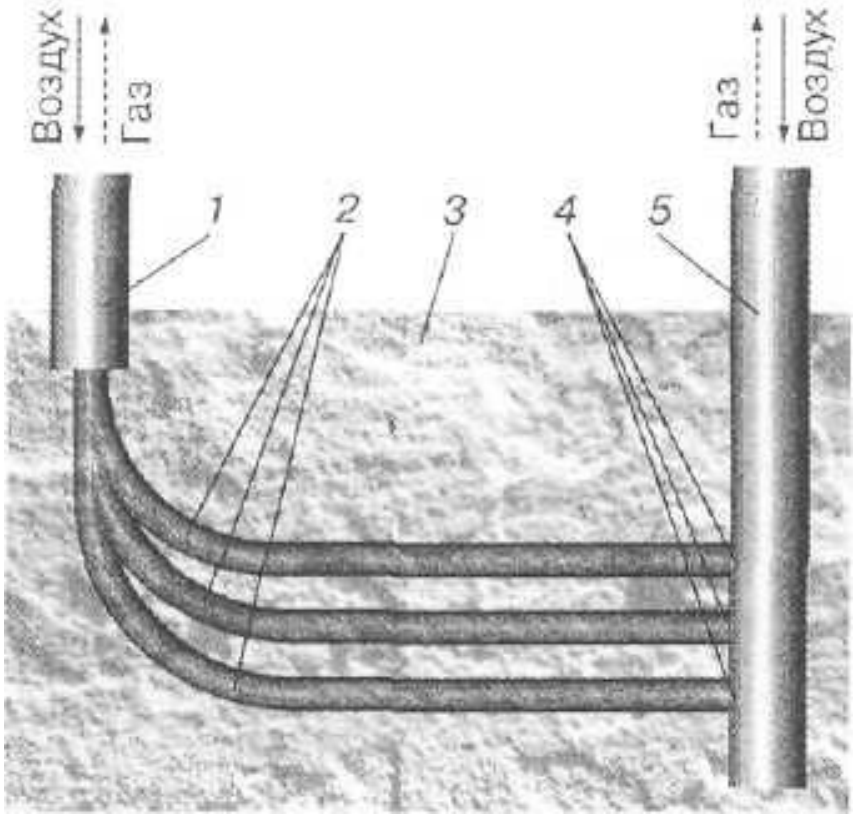


Рис. 7.4. Принципиальная схема термического метода разработки газогидратной залежи:
1 – скважина с веерными окончаниями; *2* – горизонтальные окончания; *3* – газогидратная залежь; *4* – зоны соединения вертикальной скважины с горизонтальными окончаниями; *5* – вертикально направленная скважина

На залежь (пласт) газогидратов бурят направленную скважину с необсаженными горизонтальными окончаниями, при этом горизонтальные окончания выполняют веерными

по толщине залежи и ориентируют их преимущественно в одной плоскости вкрест простирания пласта залежи. На расстоянии, равном длине веерных горизонтальных окончаний направленной скважины, в плоскости торцов веерных горизонтальных окончаний бурят вертикально направленную скважину. После этого удаляют колонну в вертикальной скважине преимущественно с помощью направленных взрывных зарядов (перфорируют) на уровне торцов веерных горизонтальных окончаний.

Места установки взрывных зарядов предварительно определяют с помощью навигационных систем при бурении веерных горизонтальных окончаний и вертикально направленной скважины. Места прострелов в колонне вертикально направленной скважины соединяют с соответствующими торцами горизонтальных окончаний непосредственно в результате прострелов или путем гидравлического разрыва пласта газогидратов. При этом гидроразрыв осуществляют последовательно с каждым из горизонтальных окончаний, применяя пакер, устанавливаемый в колонне вертикально направленной скважины. Таким образом, создают (формируют) единую гидравлическую систему буровых каналов в залежи газогидратов.

После этого воспламеняют газовый гидрат на выходе из колонны направленной скважины и нагнетают в нее воздух от передвижного компрессора под давлением, превышающим равновесное давление в залежи. В результате зона воспламенения перемещается вдоль горизонтальных окончаний по направлению от места воспламенения к местам перфорации, соответствующим торцам, в вертикально направленной скважине. Процесс прогрева газогидратной залежи продуктами горения газовых гидратов происходит более эффективно по сравнению с известными техническими решениями, осуществляемыми с помощью внешнего теплоносителя (горячая вода, водяной пар).

Предлагаемая термическая технология промышленной добычи газа гидратных месторождений имеет и некоторые элементы риска. В частности, неясна процедура розжига газогидратного пласта, режимных параметров процесса горения, скважинного отвода горячих продуктов горения и др.

Для воспламенения газа в зоне газогидратной залежи необходимо создать в ней такие тепловые условия, при которых тепловая мощность, выделяемая в результате реакций окисления, превышала бы расход тепла на разогрев этой зоны воспламенения, на нагрев залежи вокруг нее теплопроводностью и на испарение воды. При таком тепловом балансе температура в зоне воспламенения будет повышаться, а следовательно, возрастать и скорость реакции воспламенения.

Возможны два варианта розжига углеводородов в зоне воспламенения. Первый из них – самовоспламенение углеводородов в результате медленно протекающего низкотемпературного малоокислительного их пиролиза. Технологически этот вариант наиболее прост, но для его реализации в естественных условиях необходимо строгое соблюдение оптимальных гидродинамических условий нагнетания окислителя (воздуха), поиск которых представляет собой самостоятельную задачу.

Второй вариант – принудительное воспламенение газогидратов. Инициирование горения углеводородов может быть достигнуто техническими или химическими средствами. В первом случае в зону нагнетания воздуха в скважину спускается глубинная газовая горелка или электрический нагреватель. При химическом инициировании горения в зону воспламенения нагнетательной скважины спускается высокоактивное химическое вещество.

Итак, несмотря на определенные сложности розжига газогидратной залежи, проблема эта вполне разрешима. Предлагаемая технология претендует не только на энергетически эффективную, но и на достаточно универсальную. Она

конструктивно реализуема не только на суше, но и в шельфовой части газогидратного месторождения. В этом случае направленная скважина с веерными горизонтальными окончаниями размещается в прибрежной части, а вертикальная скважина – на шельфе. При этом вертикальная скважина не требует специальных решений по охлаждению горячих продуктов горения газогидратов. Данная термическая технология добычи трудноизвлекаемого углеводородного сырья (тяжелые нефти и газовые гидраты) может заметно изменить ресурсную базу не только ОАО «Газпром», но и России в целом. Необходима опытно-промышленная ее проверка, на основании которой может быть начата широкомасштабная промышленная эксплуатация.

7.4. Физическая модель термической технологии разработки газогидратной залежи

Диагностика и управление промышленной разработкой газогидратного месторождения требуют корректных физической и математической моделей предлагаемой термической технологии. От точности и объективности физической модели во многом зависит и корректность численных методов количественной оценки результатов реализации технологии.

Основу физической модели газогидратной залежи составляет образец породы, в микропорах которой содержатся гидраты метана и лед. При этом в кристаллическом соединении типа $M{\cdot}n\mathrm{H_2O}$ на одну молекулу (M) газа приходится 5,75 молекулы воды ($n = 5{,}75$).

Физическую модель предлагаемой термической технологии воздействия на газогидратную залежь можно схематично представить в виде прогрева породного массива по длине горизонтального бурового канала, продуваемого горячими продуктами сгорания гидратного метана, и по нормали от него – ГГГ (газификация газовых гидратов). Теплофизиче-

ские особенности такого теплового воздействия приведены на рис. 7.5 и 7.6.

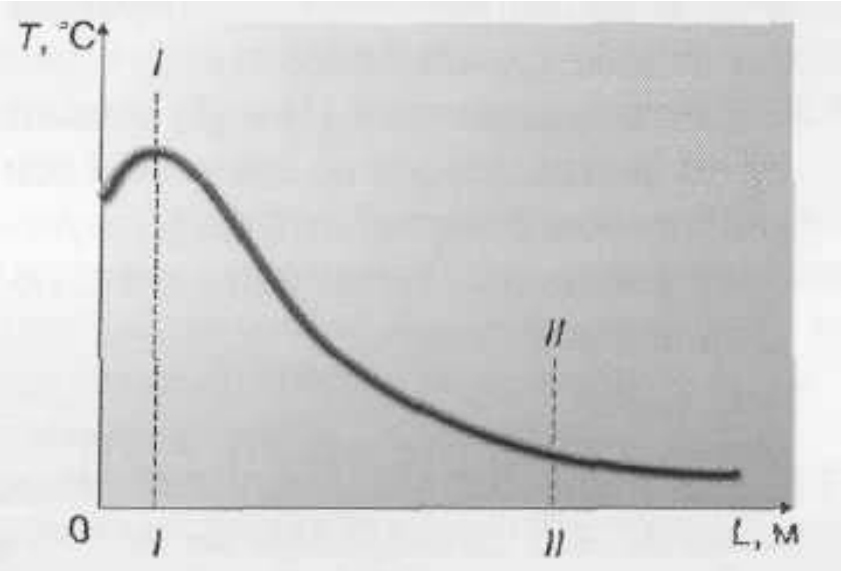


Рис. 7.5. Предполагаемое изменение температуры теплоносителя по длине горизонтального бурового канала:
I – I – зона горения; II – II – зона транспорта теплоносителя

После воспламенения метана в начальной части горизонтального бурового канала в скважину нагнетается воздушное дутье. По истечении некоторого времени зона горения переместилась в сечение I – I. Характер изменения температуры газового потока и стенки горизонтального канала схематично представлен кривой на рис. 7.5. С течением времени зона горения I – I перемещается по направлению движения газового теплоносителя. Прогрев залежи в радиальном направлении (по нормали от горизонтального канала) схематично показан на рис. 7.6. В сечении I – I нагнетаемый в

скважину воздух нагревается в выжженной зоне *1* перед поступлением в узкую зону горения *2*.

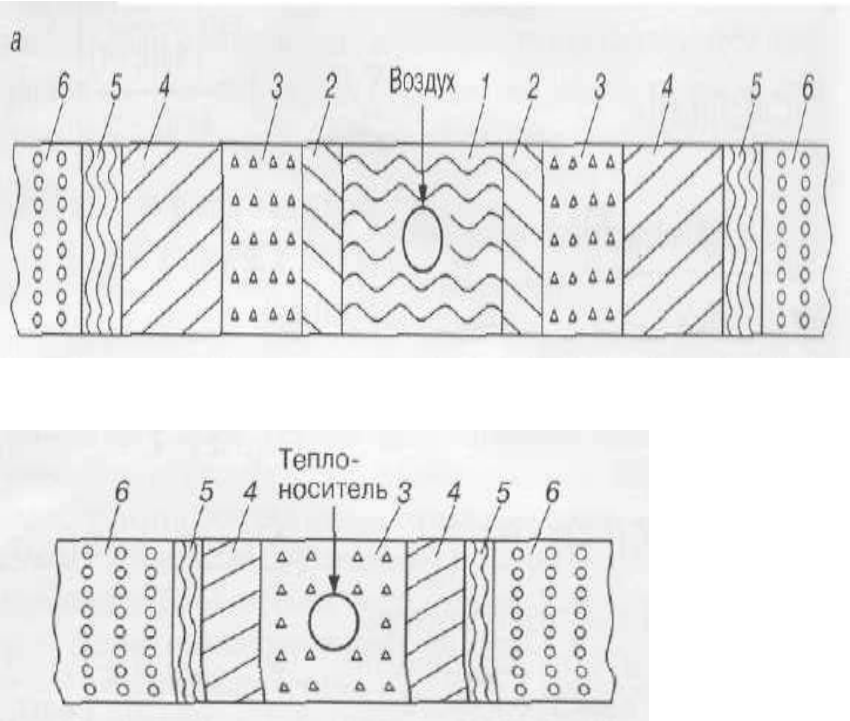


Рис. 7.6. Прогрев газогидратной залежи по нормали от горизонтального канала:
а – сечение I – I; *б* – сечение II – II;
1 – выжженная зона; *2* – фронт горения; *3* – зона активной диссоциации гидрата; *4* – горячая вода и метан; *5* – зона начала диссоциации гидрата; *6* – нетронутый газогидратный пласт

Прогрев залежи в радиальном направлении (по нормали от горизонтального канала) схематично показан на рис. 7.6. В сечении I – I нагнетаемый в скважину воздух нагревается в выжженной зоне *1* перед поступлением в узкую зону горе-

ния *2*. Температура в зоне горения, вероятно, составляет 700-900 °С, поэтому в следующей по нормали зоне *3* происходит активное разложение гидратов на воду и метан. В зоне *4* температура в массиве резко снижается, происходит испарение горячей воды и выделение метана. В зонах *5* и *6* процесс диссоциации гидратов постепенно затухает, но с течением времени изотерма начала диссоциации гидратов перемещается в глубь залежи. В зоне транспорта сформировавшегося низкотемпературного газового теплоносителя (сечение II – II) существуют только зоны диссоциации газового гидрата и образовавшихся горячей воды и метана (*3-5*). Прогрев в глубь залежи ограничен и обусловлен только теплопроводностью горного массива.

Математическое моделирование процесса термического воздействия на газогидратную залежь – задача достаточно сложная. В первом приближении к ее решению рассматриваются только теплофизические особенности термической проработки горизонтального бурового канала без учета фазовых превращений в системе «лед – вода – газ – гидрат».

Источником нагрева является высокотемпературный газовый поток. В этом случае рабочий процесс определяется, с одной стороны, теплопроводностью, благодаря которой осуществляется прогрев пласта в радиальном направлении, а с другой – конвекцией в газовом потоке вдоль бурового канала.

В предлагаемой конструктивной схеме новой технологии добычи газогидратов вертикальные стволы добычных скважин могут быть оборудованы также устройствами для понижения равновесного давления в газогидратной залежи (отсасывающие насосы на устье скважины или дросселирующие устройства на забое скважины). Это дополнительно будет содействовать диссоциации газогидратов.

Вопросы для самопроверки

1. Принципиальная схема забойной части экспериментальных скважин при снижении забойного давления или тепловом воздействии.
2. Термические методы добычи трудноизвлекаемых топлив (внутрипластовый движущийся очаг горения – ВДОГ).
3. Принципиальная схема технологии ВДОГ с использованием вертикально-горизонтальной и вертикальных скважин.
4. Схема теплового воздействия на пласт вязкой нефти.
5. Принципиальная схема термического метода разработки газогидратной залежи через скважину с веерными горизонтальными окончаниями и вертикально направленную скважину.
6. Схема прогрева газогидратной залежи по нормали от горизонтального канала.

Глава 8

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВДОЛЬ СКВАЖИНЫ ПРИ ЗАКАЧКЕ ГОРЯЧЕГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ С ЦЕЛЬЮ ТЕПЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ГАЗОГИДРАТНУЮ ЗАЛЕЖЬ

При анализе тепловых методов промышленной разработки газогидратных месторождений возникают два основных вопроса – об источниках энергии и способах ее подвода. В некоторых технологических процессах требуется охлаждать газовые реагенты. Представляется перспективным совместить необходимый процесс охлаждения реагентов с использованием его как источника теплоты для разложения газовых гидратов метана. При этом очевидно, что эффективность теплообмена сильно зависит от его площади, а потому и от геометрии нагнетательной скважины, в этой связи рассматривается действие одной выбранной модели нагнетательной скважины.

Для математического анализа и моделирования процессов, происходящих в газогидратных пластах при извлечении метана из газогидратных месторождений путем теплового воздействия, выбирали смеси горячих газов со следующими начальными параметрами: давлением 75 МПа, температурой 700 °С и объемным расходом 80 тыс. $м^3$/ч.

Расчетная модель состоит из двух вертикальных стволов скважины и горизонтального участка, соединяющего эти стволы (рис. 8.1). Горизонтальный участок скважины проходит через гидратную залежь. В расчетной программе, в кото-

рой все параметры модели можно варьировать, принимали следующие характеристики пород и гидратов: теплопроводность пород λ = 2 Вт/(м·К) и температуропроводность $\chi = 10^{-6}$ м^2/с. Газовую смесь принимали идеальной с заданной средней плотностью.

Рис. 8.1. Схема течения газовой смеси по участкам скважины, используемая при моделировании разложения гидратов

При скоростях потока много меньших скорости звука течение газа в трубе постоянного сечения при наличии теплообмена с окружающей средой описывается общепринятыми в газодинамике уравнениями:

$$d\left(\frac{v^2}{2}\right) + gdz + \frac{dP}{\rho} = -dA_{tr}$$

$$d\left(\frac{v^2}{2} + gz + w\right) = dQ_{ex},\ w = c_p T_g \qquad (8.1)$$

$$\rho v = const, \quad P = \rho \frac{R_g T_g}{\mu}$$

где v – скорость течения газа в трубе; g – ускорение свободного падения; P – текущее давление газа; ρ – плотность газа; w – энтальпия; Q_{ex} – количество теплоты, переданной породе; c_p – удельная теплоемкость при $P = const$; μ – молярная масса газа; R_g – универсальная газовая постоянная.

Работа сил трения определяется из выражения

$$dA_{tr} = \xi \frac{v^2}{2} \frac{dz}{2R},\ \xi = 0{,}0032 + \frac{0{,}221}{\mathrm{Re}^{0{,}237}}. \qquad (8.2)$$

Здесь ξ – коэффициент трения; R – радиус трубы; Re – число Рейнольдса. Формула для коэффициента трения может быть изменена в случае учета шероховатости трубы.

Теплообмен с окружающими породами определяется процессами теплопроводности пород и разложения гидратов. Стенки трубы имеют температуру газового потока T_g, которую считали постоянной по сечению потока вследствие турбулентного характера течения. Плотность теплового потока определяли по формуле:

$$Q_{ex} = -\lambda \frac{dT}{dr} при\ r \geq R, \qquad (8.3)$$

где T – температура породы.

Массовый расход газа, который рассчитывали по начальным значениям объемного расхода, давления и температуры, связан с плотностью газа:

$$Q_m = \rho v \pi R^2 = const\,. \tag{8.4}$$

Изменение температуры смеси во времени связано с изменением температуры при фиксированной координате z и с конвективным переносом:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + v\frac{\partial T}{\partial z}\,. \tag{8.5}$$

Направление оси z совпадает с направлением движения смеси и меняется от 0 до L, где L – длина скважины (см. рис. 8.1).

Изменение температуры во времени обусловлено двумя процессами: прогревом окружающих скважину пород и эндотермическим разложением гидратов. Поэтому задача имеет следующие характерные времена: время движения потока по скважине L/v и время прогрева среды за счет теплопроводности пород, а также разложения гидратов.

Тепловые потоки принимаются радиальными, и распределение температуры в породах описывается стандартным уравнением теплопроводности, в котором теплофизические параметры предполагали постоянными:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial T}{r\partial r}\right),\ R < r < \infty\,. \tag{8.6}$$

Пренебрегая эффектами Джоуля–Томсона и изменением температуры за счет работы сил давления, можно получить уравнение пьезопроводности для распределения давления в пласте:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{kP}{\eta}\frac{\partial P}{\partial z}\right), \qquad (8.7)$$

где η – динамическая вязкость газа; k – проницаемость коллектора.

Если проницаемость пород $k \geq 10^{-15}$м^2, то пьезопроводность при давлении 10 МПа имеет порядок приблизительно 10^{-2} м^2/с.

Характерные времена установления давления и температуры связаны с пьезопроводностью и температуропроводностью:

$$t_P \cong \frac{r^2}{\chi_P}, t_T \cong \frac{r^2}{\chi_T}.$$

Можно показать, что в случае нулевой проницаемости газогидратного пласта, когда весь образовавшийся газ не вытекает из пор и давление сильно возрастает, область разложения имеет протяженные размеры. Однако подавляющая доля разложения гидратов приходится на относительно малую пространственную область, в которой гидратонасыщенность резко меняется от начального до нулевого значения. Вне этой малой области гидратонасыщенность почти не меняется.

Поскольку изменением фазовой температуры с давлением при таких перепадах температур, как в рассматриваемой задаче, можно пренебречь, мы имеем стандартную задачу Стефана.

При заданных температурах границы ($x = 0$) T_0 и пород T_∞ уравнение для координаты фронта разложения гидрата определяется формулами:

$$\xi_t = \frac{x}{2\sqrt{\chi t}}, \frac{c_p}{Q_f\sqrt{\pi}} e^{-\xi_f} \cdot \left[\frac{(T_0 - T_t)}{erf(\xi_f)} - \frac{(T_t - T_\infty)}{1 - erf(\xi_f)}\right] = \xi_f. \qquad (8.8)$$

Здесь фигурирует быстро меняющаяся функция ошибок $erf(\xi_f)$.

В среде с пористостью m, гидратонасыщеностью S_h удельную теплоту Q_f следует заменить $Q_f m S_h$. Второй член уравнения в квадратных скобках для безразмерной координаты ξ_f фронта разложения описывает тепловой поток, уходящий от фронта разложения гидратов в породы, имеющие на большом расстоянии температуру T_∞.

При больших перепадах между температурой границы и температурой фазового равновесия, когда можно пренебречь тепловым уходящим потоком, получаем следующее уравнение для безразмерной координаты фронта:

$$\xi_f = \sqrt{\ln \frac{T_0 - T_f}{\sqrt{\pi Q_f / c_p}} - \ln \xi_f} \ , \qquad (8.9)$$

которое дает значения $\xi_f \approx 1$ при пористости $m = 0{,}3$, $Q_f = 0{,}5 \cdot 10^6$ Дж/кг. Отметим, что при больших перепадах температур, которые имеют место в задаче, часто используемое квазистационарное приближение для процесса разложения газовых гидратов неприменимо. Скорость распространения фронта разложения гидратов в рассматриваемом случае имеет порядок скорости распространения температурного поля в породах.

При малых временах, когда задача может рассматриваться как плоская, имеем систему уравнений для температур газовой смеси и пород:

$$
\begin{aligned}
&\rho c_p \frac{\partial T_g}{\partial z} = -Q_{ex} \\
&Q_m = \rho v h \\
&Q_{ex} = -\lambda \left(\frac{\partial T}{dx} \right)_{x=0} \\
&\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, T(t, x = 0) = T_g \\
&T(t, x = \infty) = T_{ex} \\
&T(t = 0, x) = T_{ex}
\end{aligned}
\tag{8.10}
$$

Расчетная модель плоской задачи показана на рис. 8.2, где координата x направлена перпендикулярно плоскости канала, ось z – по скорости течения, ось y – по горизонтальному направлению канала.

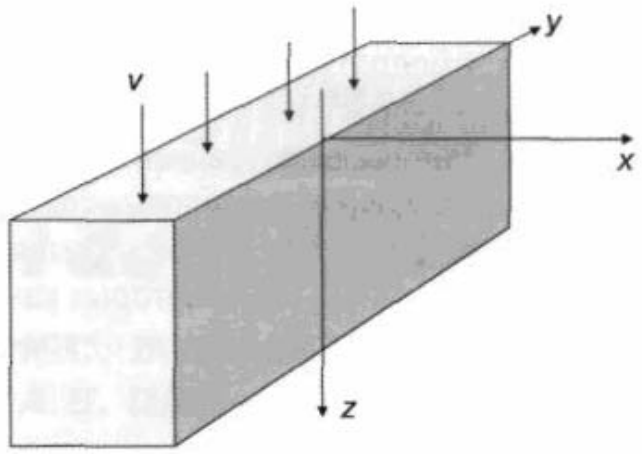


Рис. 8.2. Расчетная модель плоского течения горячей смеси газов

Задача может быть решена точно методом преобразования Лапласа по времени.

Решение имеет вид:

$$T_g(t,z) = T_\infty + \left(T_g(z=0) - T_\infty\right)\cdot\left[1 - erf\left(\frac{\lambda}{Q_m c_p}\frac{z}{\sqrt{4\chi\left(t-\frac{z}{v}\right)}}\right)\right]\cdot\eta\left(t-\frac{z}{v}\right), \tag{8.11}$$

где введена ступенчатая функция η для описания движения температурного фронта газа в трубе. Сравнение зависимостей температуры газа от продольной координаты z в плоской задаче при расходе газа на единицу длины Q_m = = 30 (кг/м)/с спустя 10 ч после запуска скважины, полученных в различных приближениях, показано на рис. 8.3.

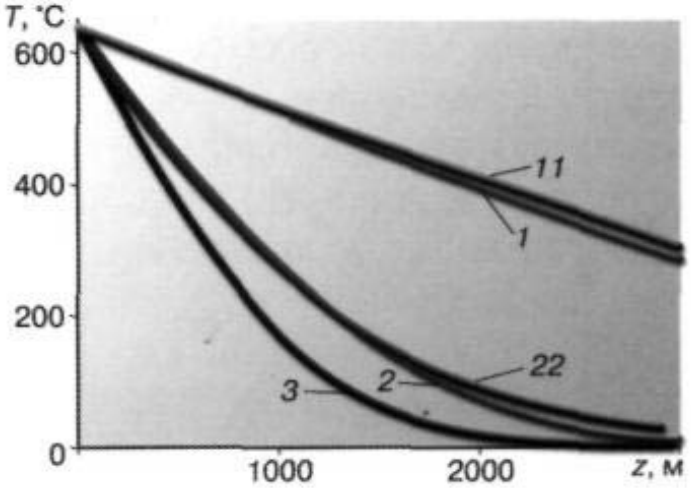


Рис. 8.3. Зависимость температуры газа от координаты *z* вдоль скважины в плоской задаче в моменты времени:
10 ч (кривые *1* и *11*), 1 ч (кривые *2* и *22*) и 0,5 ч (кривая *3*);
1, 2, 3 – точное решение; *11, 22* – численный расчет

Расчет проводился для следующих параметров:

пористость – 0,3;
гидратонасыщенность – 0,3;
радиус скважины – 0,1 м;
начальный радиус расположения гидратов от оси скважины – 0,2 м;
длина горизонтального и вертикальных участков скважины – 1 км;
удельная теплота фазового перехода (гидрат – вода + газ) – 500 кДж/кг,
температуры смеси на входе – 640 и 700 °С;
давление смеси на входе – 7,5 МПа;
массовый расход – 18 кг/с;
входная скорость течения (определяется расчетом) – примерно 28 м/с;
массовая доля метана в гидратах – 0,13;
начальная температура пород – 5 °С;
температура фазового перехода – 12 °С;
время работы скважины – 1-30 ч.

Из расчетов следует, что температура газовой смеси слабо зависит от наличия гидратов из-за высокой температуры смеси.

Температурное поле пород в зависимости от времени описывается следующей формулой:

$$T(t,x,z)=\left(T_g(z=0)-T_\infty\right)\cdot\left[1-erf\left(\frac{x+\dfrac{\lambda z}{Q_m c_p}}{\sqrt{4\chi\left(t-\dfrac{z}{v}\right)}}\right)\right]\cdot\eta\left(t-\frac{z}{v}\right). \quad (8.12)$$

При временах, больших времени движения газа по трубе, можно пренебречь производной по времени в уравнении для температуры газа. Временная зависимость температуры газа определяется временем движения температурного поля в окружающих скважину породах. Эта величина сравнима со временем движения фронта разложения газовых гидратов.

8.1. Приближенное аналитическое решение задачи определения температуры движущейся по скважине смеси и скорости разложения газовых гидратов

Зависимость температуры газа от времени и координаты, а также общие соображения показывают, что изменение температуры газа при его течении можно при достаточно больших временах описывать уравнением, где коэффициент теплоотдачи *α(t)* определяется условиями теплообмена с породами и характеризует расстояние, на которое продвинулся тепловой фронт в породах.

Для плоской задачи:

$$\alpha(t) = \frac{\lambda}{\sqrt{\pi\chi t}}\ , \tag{8.13}$$

а для осесимметричной, если ввести радиус влияния, зависящий от времени $R_{ex}(t)$,

$$\alpha(t) = \frac{2\pi\lambda}{\ln\dfrac{R_{ex}(t)}{R}}, \quad R_{ex}(t) \cong \sqrt{\chi t}. \tag{8.14}$$

Более точное выражение для коэффициента теплоотдачи можно получить методом Лапласа. При больших временах:

$$\alpha(t) = \frac{2\lambda}{R} l(t),\ l(t) = \int_0^\infty \frac{dP}{P} \frac{\exp(-Pt)}{(\ln^2 P + \pi^2)}.$$

При длительном периоде работы скважины он незначительно отличается от (8.14). Температура газовой смеси в рассматриваемом приближении определяется зависимостью

$$T_g(z,t) = T_\infty + (T_0 - T_\infty)\cdot \exp\left(-\frac{\alpha(t)}{c_p Q_m} z\right). \tag{8.15}$$

Зависимости (8.13) и (8.14) для коэффициентов теплообмена относятся к случаю постоянной температуры скважины. Поэтому решение для температуры газовой смеси (8.15) отличается от точного, что можно увидеть на примере плоской задачи, сравнивая формулы (8.11) и (8.15). Однако при больших временах продвижение фронта температур незначительно и решения мало отличаются. Следовательно, при достаточно больших временах распределение температуры газовой смеси описывается уравнением (8.15) с коэффициентом теплообмена (8.14).

Прогревание окружающих скважину пород приводит к сглаживанию распределения температурного поля в породах вблизи стенок скважины и, следовательно, к уменьшению градиентов температуры по радиусу и тепловых потоков в среду.

Полный массовый дебит $D_m(t)$ добываемого газа от разложения гидратов за время t из скважины длиной ΔL описывается зависимостью

$$D_m(t) = 2\pi r_f V_f m S_h \rho_h \varepsilon \Delta L t$$
$$V_f \cong \sqrt{\frac{\chi}{t}},\ r_t \cong V_f t \qquad (8.16)$$

где V_f – скорость фронта разложения гидрата; S_h – плотность гидратов.

Массовая доля газа в гидратах принята $\varepsilon \sim 0{,}13$.

8.2. Численный расчет распределения температуры и давления вдоль скважины. Определение дебита метана

Выполнены рассчеты распределения температуры горячей смеси, давления по скважине, температуры в газогидратной залежи и зависимость полного дебита от времени. На рис. 4 приведена зависимость температуры движущейся в трубе смеси от координаты z вдоль трубы после 30 ч работы скважины.

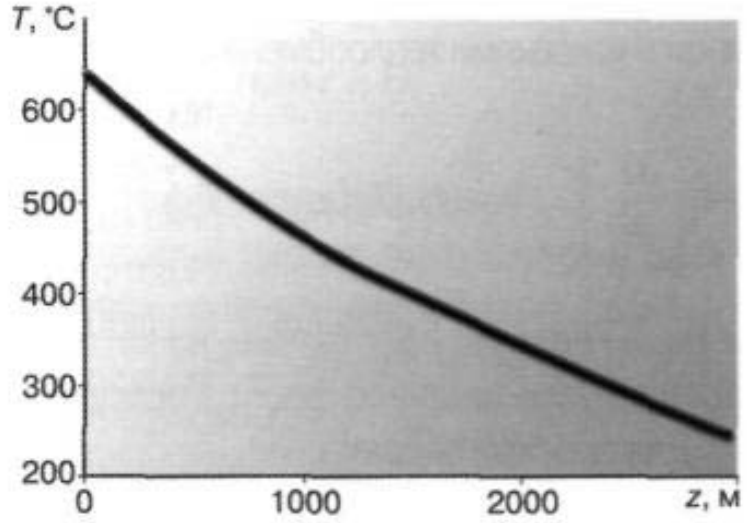


Рис. 8.4. Зависимость температуры движущейся в трубе смеси от координаты *z* вдоль трубы после 30 ч работы скважины

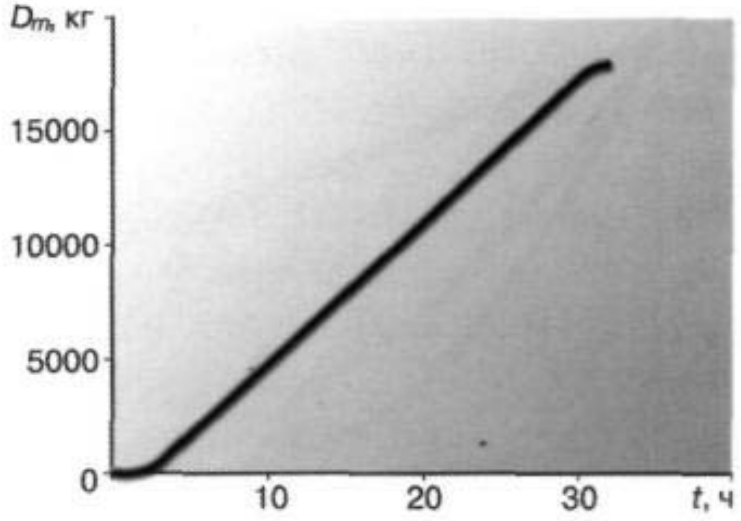


Рис. 8.5. Зависимость полного дебита от времени работы скважины

В первые часы работы скважины отсутствует разложение гидратов (рис. 8.5).

Это связано с тем, что температурное поле в породах не успело дойти до гидратной залежи, расположенной на расстоянии двух радиусов скважины. Дебит растет во времени от нулевого, когда начинают разлагаться гидраты, которые прогрелись до фазовой температуры разложения, до текущего, связанного с прогревом пород на более далеких горизонтальных участках скважины.

С течением времени прогревается горизонтальная область расположения залежи, однако при больших временах, в связи с отмеченным ранее эффектом экранирования горячей скважины при прогреве ближайших областей пород, тепловые потоки от скважины падают и дебит слабо растет.

Характер движения фронта разложения гидратов, вблизи которого происходит резкое изменение температуры со скачком плотности теплового потока, приведен на рис. 8.6.

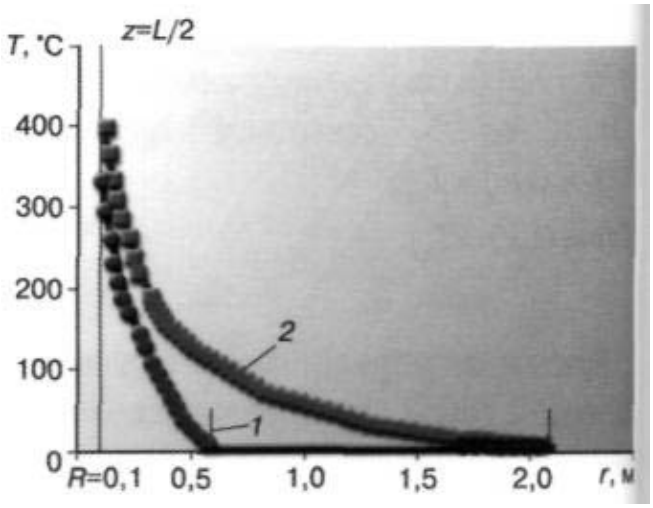


Рис. 8.6. Радиальная зависимость температурного поля в породах на расстоянии 1,5 км от устья скважины (в гидратной области). Время после пуска скважины:
1 – 10 ч, *2* – 30 ч

Из результатов расчетов видно, что скорость движения фронта разложения гидратов падает со временем вследствие прогрева пород, поэтому вариант использования кондуктивно-конвективного теплообмена движущихся флюидов оказывается более эффективным.

Вопрос для самопроверки

- Параметры расчета теплового воздействия на газогидратную залежь при закачке горячего теплоносителя.

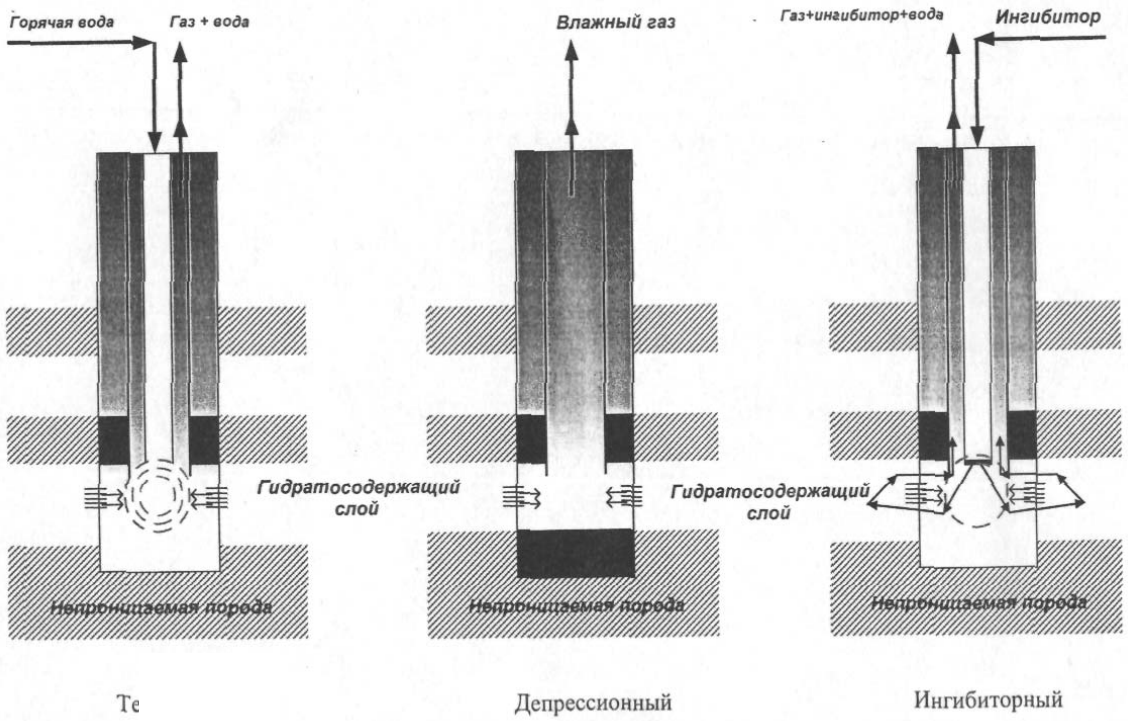
Глава 9

МЕТОДЫ ДОБЫЧИ, ПОДГОТОВКИ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ГИДРАТНОГО ГАЗА ИЗ МОРСКИХ ГАЗОГИДРАТНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

До настоящего времени специализированных технико-экспериментальных работ по добыче гидратного газа в субаквальных условиях не проводилось. По-видимому, методы добычи субаквальных газогидратов несколько отличаются от методов добычи газогидратов, опробованных в континентальных условиях, – это тепловой, депрессионный и ингибиторные методы (рис. 9.1), а также их сочетание. При этом должны активно использоваться горизонтальные и многозабойные скважины.

9.1. Тепловой метод добычи газогидратов

Метод состоит в подводе тепла к гидратосодержащему пласту последующим разложением газогидратов и сборе выделяющегося газа. Нагревание может осуществляться через скважину за счет горячей воды и/или пара, а также в комбинации с воздействием на пласт электромагнитными, сейсмическими, акустическими и другими волнами. Метод имеет ограниченные перспективы. Применим в основном в слаболитифицированных водонасыщенных породах с высоким содержанием гидратных включений и в проницаемых породах с объемным гидратосодержанием свыше 40% от порового пространства.



9.1. Схема основных методов добычи гидратного газа

9.2. Депрессионный метод добычи газогидратов

Метод состоит в постепенном понижении давления в газовой фазе над газогидратной в порах коллектора или в залежи свободного газа, контактирующей с гидратосодержащим пластом. Имеет ограниченные перспективы применения. Является наиболее экономически эффективным по сравнению с другими. Пригоден для проницаемых пластов с малым, средним и высоким гидратосодержанием. Однако необходимым условием для его применения является наличие свободной газовой фазы и гидравлическая связь по газовой фазе между порами пласта (достаточная проницаемость).

9.3. Ингибиторный метод добычи газогидратов

Метод состоит во введении в гидратосодержащий пласт ингибиторов гидратообразования (например, метанола или гликоля), которые сдвигают термодинамическое равновесие газовых гидратов, понижая температуру диссоциации, и вызывают их разложение. Метод имеет ограниченные перспективы из-за высокой стоимости ингибиторов и применим в основном для проницаемых пород с высоким гидратосодержанием.

В последние годы рядом фирм предложены новые классы ингибиторов гидратообразования:

- кинетические ингибиторы, вызывающие резкое увеличение индукционного периода гидратообразования (главным образом, это низкомолекулярные водорастворимые полимерные композиции);
- вещества-диспергаторы (различные ПАВ), обеспечивающие многофазный транспорт углеводородных систем в режиме гидратообразования без отложения гидратов в промысловых коммуникациях.

Эти новые типы ингибиторов часто объединяют термином «низкодозируемые ингибиторы» (LOH-ингибиторы), подчеркивая тем самым их существенно меньший удельный расход по сравнению с традиционными термодинамическими ингибиторами гидратообразования (метанол, гликоли и пр.). Стоит отметить, что в настоящее время подобные ингибиторы реально можно использовать только в системах нефтегазосбора (преимущественно в морских продуктопроводах) при исключительно благоприятных термобарических условиях: небольшая степень переохлаждения, отсутствие резких колебаний температуры окружающей среды и ряда других условий.

Для субаквальных ГГЗ теоретически рассматривается и ***механический*** способ добычи газогидратов, который состоит в открытой разработке придонных отложений газогидратов специальными глубоководными аппаратами. Перспективы его пока неясны, так как для разработки подобным методом пригодны месторождения, практически целиком состоящие из газогидратов и залегающие у поверхности дна. В природных условиях такие месторождения обнаруживаются пока очень редко.

Таким образом, выбор метода добычи гидратного газа будет зависеть от конкретных, геологических, геохимических и литологических особенностей газогидратной залежи. При этом типизация субаквальных ГГЗ, в основу которой положены именно эти принципы, позволит определить наиболее рентабельный способ разработки в каждом конкретном случае. Например, в субаквально-катагенных ГГЗ, сложенных, как правило, хорошо проницаемыми породами (по сравнению с субаквально-биохимическими ГГЗ), вполне применимым для разработки будет являться наиболее рентабельный депрессионный метод. В слабопроницаемых породах, как правило, вмещающих гидраты биохимического метана, придется использовать более дорогостоящий тепловой метод.

9.4. Технологические схемы подготовки и транспорта газогидратов газа

Важной проблемой освоения морских залежей газогидратов является вопрос разработки технических методов по подготовке к транспорту гидратного газа на береговые сооружения. Возможные технологические схемы подготовки и транспорта газогидратного газа можно в целом разделить на 2 группы (табл. 9.1).

К первой группе отнесем залежи, расположенные «близко» от берега, когда газопроводная транспортировка экономически оправдана. Для газогидратных залежей, газ в которых по составу является практически чистым метаном, расположенных в пределах первых десятков километров от берега, возможны 2 близких варианта подготовки газа. Наиболее приемлемый способ подготовки газа на платформе должен включать в себя следующие технологические циклы; сепарация газа, осушка, а также при необходимости компримирование осушенного газа. В этом случае на берегу газ может попадать непосредственно к потребителю.

Второй способ заключается в первичной сепарации добытого газа (т.е. только отделение воды) с подачей сепарированного газа в морской газопровод под умеренным давлением. При этом газопровод должен работать в безгидратном режиме. В случае попадания его в гидратный режим целесообразно использование этиленгликоля как ингибитора гидратообразования. На берегу осуществляется абсорбционнная осушка газа (с использованием этиленгликоля как абсорбента, так как температура контакта в абсорбере может находиться на уровне +5 … +7 °С или ниже) с последующим компримированием осушенного газа при необходимости (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Основные технологические циклы подготовки гидратного газа, добытого в субаквальных условиях

Способ транспортировки	**Состав газа-гидратообразователя**	**Технологические циклы**	
		на платформе	**на береговых сооружениях**
Трубопроводный	CH_4	Добыча → сепарация → осушка → компримирование	–
	CH_4	Добыча → первичная сепарация	Абсорбционная осушка → компримирование
	$CH_4 + C_{2+...}$	Добыча → первичная сепарация → ингибирование	Абсорбционная осушка → газофракционирование → компримирование
Беструбопроводный	CH_4	Добыча → сепарация → осушка → сжижение	Сепарация → осушка → компримирование
		Добыча → сепарация → осушка → повторное гидратообразование	Сепарация → осушка → компримирование
	$CH_4 + C_{2+...}$	Добыча → сепарация → осушка → сжижение	Сепарация → газофракционирование → компримирование
		Добыча → сепарация → осушка → повторное гидратообразование	Сепарация → осушка → газофракционирование → компримирование

Для газогидратных залежей, содержащих в составе природного газа значительное количество гомологов метана (гидратообразующих компонентов: этана, пропана, бутанов, а также диоксида углерода), способ предварительной подготовки газа на платформе не меняется (остается первичная сепарация газа). Вероятность попадания морского газопровода в гидратный режим здесь заметно выше (из-за наличия в газе компонентов, легко образующих гидраты), вследствие чего рекомендуется использование этиленгликоля как ингибитора гидратообразования. На береговых промысловых сооружениях осуществляется абсорбционная осушка газа (абсорбент-этиленгликоль) и, при целесообразности, выделение ценных компонентов (C_2-C_4) из осушенного газа низкотемпературными процессами (газофракционирование) (табл. 9.1). Вторую группу образуют залежи, расположенные «далеко» от берега. В этом случае строительство газопровода нецелесообразно либо из-за большого удаления их от берега, либо из-за сложных инженерно-геологических условий. В таких условиях предварительная подготовка газа на платформе включает сепарацию и осушку, после чего газ либо сжижается, либо повторно переводится в гидратное состояние. Далее гидратный газ доставляется к берегу либо танкерами со сжиженным природным газом, либо специальными морскими судами-гидратовозами. На берегу перерабатывающий завод доводит гидратный газ до товарного состояния.

Для повышения рентабельности описанного процесса необходима разработка технологий рекуперации теплоты и холода, в том числе использования холода морской воды. Кроме того, возможно использование совмещенных технологических процессов, например, утилизация CO_2 и транспортировка CH_4, добытого из субаквальных ГГЗ – проект «Цветы и пчелы». В этом случае теплота диссоциации гидрата CO_2 используется для гидратообразования метана, после чего добытый газ после повторного гидратообразования транспортируется к потребителям.

Для «близких» от берега газогидратных залежей со сложным составом газа-гидратообразователя технологии транспорта газа с повторным гидратообразованием и технологии типа «газ в жидкость» на платформах также можно рассматривать в качестве конкурентоспособных. Кроме того, при технологическом проектировании систем сбора, транспорта и подготовки гидратного газа целесообразно прорабатывать вариант технологий «газ в жидкость» и на береговых сооружениях.

Вопросы для самопроверки

1. Тепловой метод добычи газогидратов.
2. Депрессионный метод добычи газогидратов.
3. Ингибиторный метод добычи газогидратов.
4. Основные технологические циклы подготовки гидратного газа, добытого в субаквальных условиях, и способы транспортировки.

Глава 10

ОБРАЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В СИСТЕМАХ ТРУБОПРОВОДОВ В ПРОЦЕССЕ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ТРАНСПОРТА И ХРАНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

10.1. Методы предупреждения образования гидратов углеводородов

Изучение газовых гидратов носило исключительно теоретический характер до тех пор, пока в США не ввели в эксплуатацию первые магистральные газопроводы: газогидраты стали образовываться в трубах, что приводило к их повреждению. Выяснилось, что образованию газогидратов способствует сильное охлаждение, турбулентные потоки, частицы твердых веществ в газе, а главным образом – попадание в трубы воды. Было установлено, что самым действенным способом предотвращения газогидратов в трубопроводах является последовательная осушка газа, для чего используют ингибиторы (спирты и солевые соединения).

До недавнего времени газовые гидраты воспринимались лишь как помеха при транспортировке газа: ведь вызванная ими остановка систем транспорта газа на несколько часов грозит полным перекрытием трубопровода.

Отложения твердой фазы на стенках каналов играют крайне негативную роль при добыче и транспортировке углеводородного сырья (закупорка труб, выход из строя про-

мыслового оборудования и т.д.). Материальные затраты на предупреждение и борьбу с данными отложениями твердой фазы составляют довольно значительную часть от себестоимости добычи углеводородов в условиях РФ.

Природный газ, жидкие и газообразные углеводороды, насыщенные парами воды, при определенном давлении и температуре способны образовывать твердые соединения с водой – гидраты.

Для образования гидратов в жидких и индивидуальных углеводородах по сравнению с газообразными требуется более высокое давление и более низкие температуры. Образование гидратов в жидких углеводородах идет значительно медленнее, чем в газообразных.

Сужение внутреннего сечения трубопровода из-за гидроотложений приводит к изменению температурного режима на этом участке. Это способствует еще более интенсивному снижению пропускной способности трубопровода. Для профилактики или удаления образовавшихся гидратов в каждом конкретном случае необходимо знание физико-химических процессов в различных режимах эксплуатации трубопровода, в частности, требуется определить условия гидратообразования. Если в трубопроводе выполняются условия образования газогидратов, то возникает необходимость определения интенсивности нарастания газогидратных отложений на стенках канала, что можно осуществить совместным решением уравнений тепломассопереноса в трубопроводе и в газогидратном слое.

Образование гидратов в скважинах (например, в скважинах ПХГ – подземного хранилища газа) и внутриплощадных коллекторах в значительной степени зависит от пластовых температур, влажности газа, режима эксплуатации скважины. Изменение температуры газа по высоте ствола скважины при его движении вверх приводит к образованию кристаллогидратов, и регулированием дебита скважины можно определить условия, исключающие образование гидратов.

Образование гидратов в стволе скважины можно предупредить подачей ингибитора (метанола, гликоля) в поток газа. В случае, когда полностью перекрыто сечение фонтанных труб, гидратную пробку ликвидируют продувкой скважины, или осуществляется продувка скважины с комбинацией снижения давления, или применяется замкнутая циркуляция ингибитора над пробкой.

Эффективным и надежным методом исключения образования гидратов в газопроводе является осушка газа.

Анализ практического опыта борьбы с процессом гидратообразования показывает, что в настоящее время существуют методы ликвидации гидратных пробок: ввод ингибиторов в место образования гидратной пробки; метод снижения давления в газопроводе; метод подогрева: комбинированный метод, когда одновременно вводится ингибитор и снижается давление или подогревается участок трубы.

На практике для борьбы с газогидратами применяют способы, которые основаны на устранении одного из условий гидратообразования. Для предотвращения образования газогидратов можно поддерживать в трубопроводе оптимальный температурный режим при переходе к более низким давлениям перекачки газа в трубопроводе. Другим способом сохранения в газопроводе достаточно высокого уровня температур является использование теплоизолированных труб. Были рассмотрены методика и численные расчеты гидратообразования в трубах и оптимизация предупреждения образования гидратов в трубах.

В настоящее время значительную часть эксплуатационных затрат на объектах газодобычи составляют расходы, связанные с предотвращением гидратообразования. В последнее время разработан ряд усовершенствованных технологий применения метанола, широко используемого в газовой отрасли в качестве антигидратного реагента.

Вопросы для самопроверки

1. Проблемы транспорта при возникновении гидратоотложений в трубопроводах.
2. Ликвидация гидратных пробок в скважине.

Глава 11

КИНЕТИКА И МОРФОЛОГИЯ ВТОРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Кинетика и морфология кристаллогидратов – взаимообусловленные, наиболее сложные и наименее изученные вопросы. К кинетике относятся процессы зарождения, роста и диссоциации кристаллогидратов, а также формы кристаллов и их трансформации во времени при изменении термобарических условий. Знание кинетики и морфологии может способствовать разработке более эффективных технологий как предупреждения формирования газогидратных отложений в трубопроводах, так и освоения газогидратных залежей. Вопросы кинетики и морфологии гидратов рассмотрены во многих работах, их результаты обобщены в ряде монографий.

Цель экспериментальных исследований – определение условий образования гидратов в дистиллированной воде (первичное образование) и воде, полученной после разложения гидратов (вторичное образование), а также изучение кинетики и морфологии кристаллов. Исследования выполнены для чистого метана и природного газа с водой. Состав природного газа приведен ниже.

Компонент	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$I-C_4$	$n-C_4$	N_2	CO_2	C_{5+}
Молярная доля, %	87,2	7,6	3,1	0,5	0,8	0,4	0,1	0,3

Вода – чистый дистиллят, выдержанный при температуре 25 ºС в течение 3 сут.

Эксперименты проводили в условиях, приближенных к реальным, – для временно остановленного газопровода с последующим запуском его в работу. Исследования проводили в визуальных камерах высокого давления с сапфировыми окнами диаметром 63,5 и 76,2 мм с объемом от 180 до 1000 см^3 при рабочем давлении 35 МПа. Термостатирование осуществляли с использованием воздушного и жидкого теплоносителей. Температуру в реакторной камере и в термостате контролировали с точностью 0,05 ºС, давление в реакторе – трансдюсерами системы Омега с точностью 0,007 МПа. Скорость охлаждения и подогрева не превышала 1 ºС/ч.

Процесс проходил в статических условиях, при отсутствии механического перемешивания флюида, но при этом не исключались тепловые конвективные и кинетические потоки. Последние возникают при формировании массивных кристаллогидратов высокой пористости. При контакте растущего в газовой среде гидрата с водой идет активная сорбция (капиллярная пропитка гидрата жидкой водой) и возникают потоки в приповерхностных слоях воды, направленные к поверхности растущих кристаллов.

Воздух, растворенный в воде, удаляли предварительным барботированием воды исследуемым газом. Динамику процессов визуально контролировали и фиксировали компьютером, цифровой камерой высокого разрешения системы Nikon Coolpix 5400, а также электронным микроскопом Nikon-SMZ 1500 с увеличением до 180 раз.

11.1. Первичное образование газогидратов

Для разработки рекомендации по предупреждению образования гидрата необходимо знать условия начала и скорость образования гидрата в работающем или остановленном

газопроводе. При этом обычно исходят из данных разности температур в газопроводе: равновесной разложения гидрата и минимальной рабочей. Такой подход обеспечивает предупреждение образования гидрата, но требует больших перерасходов вводимых ингибиторов.

Известно, что наиболее опасные условия для перекрытия газопроводов гидратными пробками создаются в периоды остановок и запусков их в работу. Во-первых, температура в остановленном трубопроводе понижается до температуры окружающей среды (часто ниже равновесной гидратообразования). Во-вторых, после разложения образовавшихся гидратов высвобождающаяся вода сохраняет кластерную структуру, что способствует образованию гидрата при более высоких, по сравнению с равновесными, температурах.

Важно подчеркнуть, что процессы начала формирования гидратов со свежесконденсированной водой и водой, полученной после разложения гидрата, весьма различны. Различие определяется структурным состоянием воды, в объеме которой сохраняются кластеры молекул воды – части решетки разложившихся гидратов. Стабильность кластеров после разложения гидрата зависит от времени, температуры и давления. При первичном образовании гидрата ядра кристаллизации формируются на свободном контакте «газ – вода» при значительном переохлаждении – в 9-17 ºС и более. Вокруг центров кристаллизации обычно формируется пленка гидрата из массивных микрокристаллов-дендритов, постепенно перекрывая всю свободную поверхность воды.

Из более 9 тыс. кристаллов, полученных со свежесконденсированной водой, зарождения кристаллов в объемах воды или газа, насыщенного парами воды, не было отмечено. После формирования гидрата на поверхности раздела «газ – вода» развитие кристаллов может идти в объеме как воды, так и газа посредством диффузии и сорбции их молекул растущими кристаллами. Тип растущих кристаллов определяется составом газа и воды, давлением, температурой и степе-

нью переохлаждения – массивные, вискерные и другие типы кристаллов.

Как показали экспериментальные данные, при вторичном образовании гидрата из воды, полученной после его разложения, гидратообразование начинается при значительно меньших переохлаждениях и имеет ряд характерных особенностей. При этом зарождение центров кристаллизации идет в газовой среде, в точках максимального проявления капиллярного давления, на менисках «газ – вода». Обычно – это массивные высокопористые гидраты, состоящие из массы микрокристаллов. Такие гидраты обладают высокой сорбционной активностью.

После формирования центров кристаллизации на менисках гидрат растет в газовой среде, на стенках камеры, образуя массивные скопления микрокристаллов с высокоразвитой поверхностью. Такой гидрат активно сорбирует пары воды, содержащиеся в газе. Развитие кристаллов идет в направлении сближения гидрата с зеркалом жидкой воды. При этом вода в камере находится в статическом состоянии (т.е. без перемешивания). До соприкосновения гидрата с жидкой водой скорость конвективных потоков поверхностного слоя воды, в зависимости от интенсивности охлаждения, составляет 2-5 мм/мин. При соприкосновении растущего массивного гидрата с поверхностью жидкой воды резко возрастает скорость (до 40-50 мм/мин.) перемещения поверхностного слоя воды по направлению к растущим кристаллам на стенках камеры. Вода как бы всасывается массивом растущего гидрата. Часть ее сорбируется растущими кристаллами, не образуя гидрат. Впоследствии сорбированная вода переходит в гидратное состояние, изменяя структуру и плотность гидрата. При этом наблюдается активный массоперенос гидрата. Гидрат уплотняется и стабилизируется во времени.

На свободной поверхности контакта «газ – вода» полностью исчезают микропузырьки газа. Вода после соприкосновения с растущими кристаллогидратами более четко

структурируется и уплотняется. Ее свойства меняются. Содержание растворенного газа понижается. В объеме воды активно формируются тонкие 3-4-6-гранные пластины – кристаллы гидрата. Растут 4-8-гранные пирамиды, параллелепипеды размером от нескольких микрометров до нескольких миллиметров (рис. 11.1*а, б*). На базе 3-гранных пластин формируются 4-гранные пирамиды, высота которых может многократно превышать размер граней их основания.

а *б*

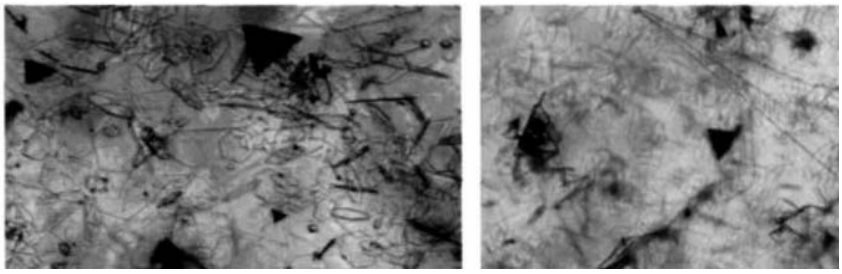


Рис. 11.1. Вторичные массивные кристаллы гидрата в объеме воды

При переохлаждении на 3-3,5 °С отдельные микрокристаллы не агломерируют и свободно перемещаются в объеме воды, отталкиваясь друг от друга. По-видимому, на их поверхности формируются одноименные заряды электричества. На свободной поверхности контакта «газ – вода» гидраты отсутствуют. При переохлаждении более чем на 4-5 °С в объеме воды из микрокристаллов формируется твердый конгломерат гидрата, способный плотно перекрыть сечение трубопровода. Плотность гидрата микрокристаллов близка к плотности воды, но несколько ниже. Микрокристаллы сосредоточены в приповерхностном слое воды, но по форме не являются айсбергами.

Одновременно с образованием микрокристаллов в объеме воды идет развитие массивных кристаллов в газовой среде на поверхности стенок камеры и стекла. При этом на свободной поверхности контакта «газ – вода» формирования новых центров кристаллизации не отмечено. Линейная скорость роста гидрата массивных кристаллов в газовой среде к сухой поверхности определяется интенсивностью диффузионного поступления паров воды, давлением, температурой, степенью переохлаждения процесса и составляет 0,1-2,0 мм/мин. Начало первичного образования гидрата метана происходит при переохлаждении на 7-11 °С, а для начала образования гидрата из воды, полученной после разложения гидрата, достаточно переохлаждения в 2-4 °С. Аналогичны зависимости для природного газа: первичное об-разование гидрата начинается при переохлаждении на 12-17 °С, вторичное (после его разложения и выдержки в течение 24 ч при температуре выше равновесной на 3-4 °С) – при переохлаждении на 4-5 °С.

11.2. Форма монокристаллов при вторичном образовании газогидратов

Многочисленные исследования морфологии кристаллогидратов отдельных газов и природных газовых смесей выявили огромное разнообразие форм кристаллов. Но известно только три их типа: массивные, вискерные и «гель-кристаллы». Обычно исследуются кристаллы гидрата, полученные со свежесконденсированной воды. В данной работе приведены результат исследования образования монокристаллов из воды, полученной после разложения гидрата, когда она еще сохраняет кластерную структуру распавшихся ячеек гидрата. Такие монокристаллы называются вторичными. Особенность таких кристаллов – их образование в объеме воды, а не на свободной поверхности контакта «газ–вода».

Вода, длительное время контактирующая с газом под давлением, насыщается им. Содержание растворенного газа в свежесконденсированной воде определяется давлением, температурой. Обычно его содержание в воде недостаточно для начала образования гидрата в объеме воды. Однако при контакте такой воды с растущими в газовой фазе гидратами ее структура изменяется. Содержание растворенного газа в структурированной воде резко сокращается. Растворенный в воде газ выделяется и образует гидрат в объеме структурированной воды. Первыми формируются 3-гранные гидратные кристаллы-пластины толщиной до 275 нм. Размер граней кристаллов в экспериментах составляет от 20 до 900 мкм и более.

Формирование пластинчатых 3-гранных кристаллов, по-видимому, требует минимальной энергии. Пластины имеют черный цвет. При этом черные пирамиды-трехгранники выявлены как для природного газа, так и для чистого метана. Кристаллы гидрата природного газа обычно больше, чем гидрата метана. Вероятно, первоначальная структура ячеек формирующихся кристаллов метастабильна с переменным составом гидрата. Кристаллы черного цвета могут находиться в объеме воды длительное время, однако их развитие (рекристаллизация) приводит к изменению их цвета. Кристаллы скачком становятся прозрачными. Время смены цвета (перестройка кристалла) длится 0,5-0,7 с. Перестройка кристалла идет от его центра (вершины) к периферии. Трехгранная пластина гидрата черного цвета (рис. 11.2) была образована природным газом при давлении 12,4 МПа и температуре 15,9 °С. Переохлаждение при этом составило 5,2 °С.

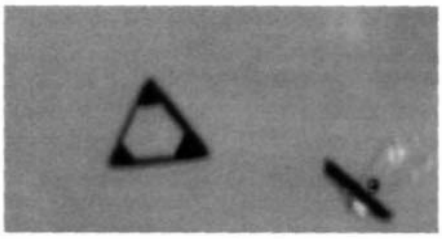


Рис. 11.2. Фрагмент переходной стадии вторичных кристаллов

Первично сформировавшаяся пирамида черного цвета (рис. 11.3*а*) в течение 0,7 с трансформировалась в пирамиду прозрачную (рис. 11.3*б*). По-видимому, произошла перегруппировка решетки с уплотнением ячеек кристаллов. При этом выделился свободный газ и в объеме воды сформировался пузырь черного цвета диаметром 0,24 мм. Объем выделившегося газа составил 1,06 мм^3. Такой процесс наблюдался многократно в период формирования вторичных кристаллов.

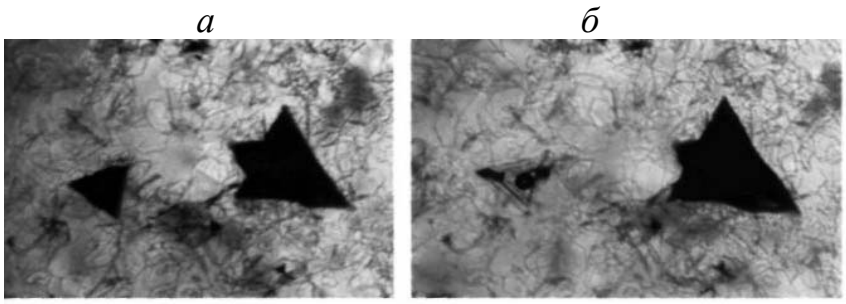


Рис. 11.3. Первая *(а)* и вторая *(б)* стадии образования в объеме воды массивных вторичных кристаллогидратов

Развитие трехгранников приводит к росту 6-гранных пластин и 4-8-гранных пирамид с размером граней от нескольких микрон до 2-3 мм и более (рис. 11.4). Монокристаллы могут иметь и трапециевидные формы. Относительно крупный черный монокристалл гидрата метана образовался в форме ленты-трапеции с размерами 87 × 260 × 3100 мкм (рис. 11.4). Кристалл был получен в объеме воды под давлением 11,2 МПа при переохлаждении на 1,9 °С. Отдельные ленточные кристаллы достигали 5-7 мм и более.

Рис. 11.4. Вторичный (ленточный) кристалл гидрата метана, образованный в объеме воды

Таким образом, структура, состав, морфология и свойства газогидрата при неизменном давлении и постоянной внешней температуре изменяются во времени.

11.3. О цвете первичных микрокристаллов газогидратов

Обычно исследователи получают гидрат белого цвета или прозрачные монокристаллы достаточно крупного размера. Гидрат белого цвета – это масса массивных микрокри-

сталлов или колонии вискерных кристаллов, как правило, полученных при большом переохлаждении. Монокристаллы обычно прозрачны. Такие кристаллы растут при малом переохлаждении в статических условиях. Однако впервые получены наряду с прозрачными кристаллы газогидрата черного цвета.

В природных условиях широко распространены монокристаллы различного цвета, что обычно обусловлено присутствием примесей других минералов. Гидраты, содержащиеся в кернах, отобранных из газогидратных залежей, иногда имеют желтоватый или даже бурый цвет, что вызвано присутствием различных сорбированных включений из пластовых флюидов. Цвет гидрата может указывать на наличие нефтяных залежей под газогидратными.

При образовании вторичного гидрата наиболее распространены микрокристаллы в форме тонких 3-гранных пластин, которые, развиваясь, трансформируются в 6-гран-ники и далее в 4-8-гранные пирамиды. Трехгранные пластины в начальный период формирования обычно имеют черный цвет. При этом в исходных компонентах (вода и газ) отсутствуют какие-либо примеси. Черный цвет – результат трансформации света при прохождении через кристаллические структуры решеток гидрата. Цвет кристаллов как в проходящем, так и в отраженном свете не изменяется.

И газ, и вода являются прозрачными для электромагнитных волн в интервале частот видимого света (390-760 нм). Формирующиеся первичные стабильные 3-гранные кристаллы толщиной до 275 нм имеют черный цвет. Со временем при перестройке кристаллов они становятся прозрачными. Этот феномен достаточно просто объясняется законами оптики. Известно, что световой луч, проходя через прозрачный слой любого твердого вещества, на границе сред частично отражается от его поверхности, а частично преломляясь, проходит через слой пленки и вновь, отражаясь от нижней поверхности, проходит через пленку и, преломив-

шись на границе фаз, отражается в исходную среду под углом, равным входящему. При этом, в зависимости от длины волны и толщины кристалла, когерентные лучи либо усиливаются, либо уничтожаются. При толщине пластины равной 1/2 длины световой волны амплитуды колебаний входящих и выходящих (когерентных) световых волн накладываются одна на другую и самоуничтожаются (т.е. цвет кристаллов становится черным). Это свойство света позволяет оценить размер первичных гидратных монокристаллов, а также критический размер ядер кристаллизации без использования специального оборудования.

При указанной интерпретации цвета кристаллов остается без ответа факт выделения газа из микрокристаллов при изменении их цвета. Изменение цвета кристалла связано с изменением структуры, а следовательно, и толщины пластин монокристаллов. Уменьшение толщины кристаллов, уплотнение ячеек сопровождаются высвобождением клатрированных молекул газа, что и наблюдается при изменении цвета кристаллов. Оценки показали, что при изменении цвета кристалла происходит уплотнение структуры с выделением примерно 10% клатрированного газа. Данный феномен требует дополнительных исследований с привлечением теории и современных инструментов измерений.

11.4. К вопросу образования газовых пузырей

При образовании гидрата со свежесконденсированной водой в условиях статики газовые пузыри в объеме воды или на границе раздела «газ–вода» отсутствуют. При активном перемешивании свежесконденсированной воды с газом под давлением формирующиеся пузыри прозрачны и легко разрушаются.

При разложении вторичного гидрата, образованного водой, полученной после разложения гидрата, в приповерхностном слое жидкой воды, в условиях статики, накаплива-

ется масса микропузырьков газа диаметром от 3 до 5 мкм. Отдельные пузыри достигают размера 50-250 мкм. Микропузыри объединяются в цепочки или отдельные группы. Такие пузырьки устойчивы – не распадаются, не растворяются и не укрупняются. Цвет таких пузырьков обычно черный (рис. 11.5). Это свидетельствует о том, что структура пленки пузыря сохраняет структуру кристалла до его формации. Образующиеся пузыри активно перемещаются между кристаллами, не присоединяясь к ним и не объединяясь между собой. Каждый отдельный пузырек несет свой одноименный заряд, совпадающий с зарядом на поверхности кристаллов. Находясь на значительном расстоянии от кристалла, отдельный пузырек стремится к кристаллу (или к другому пузырьку), а приблизившись – отталкивается от него. Наблюдается как индивидуальная, так и групповая «пляска» пузырей. Толщина пленки пузыря находится в пределах 1/2 длины световой волны. При длительном хранении или значительном повышении температуры выше равновесной гидрата пузыри скачком становятся прозрачными, менее устойчивыми, легко объединяются и лопаются.

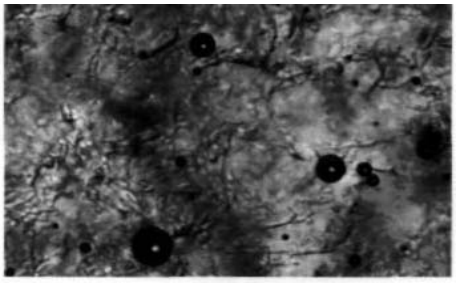


Рис. 11.5. Черные пузыри газа, выделенные при трансформации вторичных кристаллов

Таким образом, обнаружены новые морфологические структуры кристаллов гидрата, формирующихся в объеме

воды, а не на границе раздела «газ–вода». При вторичном образовании гидрата формирующиеся в объеме воды кристаллы имеют черный цвет. В процессе освальдского созревания такие кристаллы скачком переходят в прозрачные. По-видимому, при этом изменяется структура кристаллов и высвобождается часть клатрированного газа, переходящего в свободное состояние. Структура, состав, морфология и свойства газогидрата при неизменном давлении и постоянной внешней температуре изменяются во времени. На поверхности микрокристаллов формируется одноименный электрический заряд, препятствующий агломерации кристаллов.

Определены условия образования вторичных кристаллов гидрата из воды, полученной после разложения гидрата и сохраняющей в метастабильном состоянии водные кластеры распавшихся ячеек кристаллов. Для образования гидрата в газопроводе, после ликвидации гидратной пробки требуется переохлаждение в 3-4 раза меньше, чем со свежей водой. При этом процесс накопления гидратов более интенсивен, чем при образовании со свежей водой, а теплота образования вторичных гидратов может быть ниже, чем для первичных. При запуске газопроводов в работу, после ликвидации в них гидратов, необходимо принимать меры, учитывающие особенности вторичного образования газогидратов.

Вопросы для самопроверки

1. Условия образования гидратных пробок в трубопроводах в периоды остановок и запусков в работу.
2. Первичное образование гидратов со свежесконденсированной водой.
3. Вторичное образование гидрата с водой, полученной после разложения гидрата, в которой сохраняются части решетки разложившихся гидратов.
4. Величины переохлаждения при первичном и вторичном образовании гидрата метана.

5. Формирование монокристаллов при вторичном образовании газогидратов.
6. Цвет гидратов в природных условиях.
7. Образование газовых пузырей в приповерхностном слое жидкой воды при разложении вторичного гидрата.

Глава 12

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Процессы гидратообразования в пористых средах интересны не только с научной, но и с практической точки зрения, в связи с перспективами использования газовых гидратов в горном деле.

Образование гидратов в пористой среде имеет ряд особенностей: процесс протекает в статических условиях без интенсивного перемешивания фаз, исключена возможность визуального наблюдения за процессом. При этом пористая среда оказывает определенное влияние на равновесные параметры гидратообразования.

Впервые различие условий образования гидратов с водой в свободном объеме и с водой, находящейся в пористой среде, было отмечено Ю.Ф. Макогоном. Это связано с отличием физических свойств воды в свободном объеме и пористой среде, вызванным особенностью взаимодействия поровой влаги с минеральными частицами пород. Снижение температуры ΔT гидратообразования в пористой среде по сравнению с гидратообразованием в воде в свободном объеме было определено Н.В. Черским расчетным путем. Существенное различие наблюдается только у связанной воды, которая по своим свойствам близка к твердому телу, неподвижна относительно частицы породы, неспособна растворять в себе соли, лишена электропроводности. Ее скорее относят к твердой фазе, чем к поровому флюиду. В настоящее время

общепринятым считается, что гидратообразование в пористых средах происходит в более жестких условиях, чем в свободном объеме, и смещается в область более высоких давлений и низких температур.

Результаты экспериментальных исследований последних лет равновесных параметров гидратообразования в пористой среде дают возможность уточнить равновесные параметры гидратообразования в зависимости от минерального и порового состава горных пород. Однако качественно эти данные не отличаются от результатов предыдущих работ.

Большинство работ по кинетике гидратообразования в свободном объеме посвящено технологическим аспектам вопроса. При этом процесс проводят в динамических условиях в камерах-реакторах, где для увеличения поверхности контакта «газ – вода», т.е. массопередачи и лучшего отвода теплоты фазового перехода, применяют различные приемы: электромагнитные мешалки, барботирование газа, встряхивание камеры, теплоотводящие устройства и т.д.

Работ по исследованию кинетики гидратообразования в пористой среде не так много, зачастую они носят качественный характер. В них не отражено количественное влияние физических параметров пористой среды, влияние естественных компонентов поровых флюидов на время перехода газа в гидратную фазу. С другой стороны, наличие большей поверхности контакта «газ – вода» в объеме пористой среды, большая теплоемкость и теплопроводность горных пород ускоряют процесс гидратообразования. В ИГДС СО РАН были проведены лабораторные исследования гидратообразования в условиях, максимально приближенных к пластовым Метегеро-Ичерского водоносного горизонта, с целью установления возможности использования техногенных газогидратов для управления физико-механическими свойствами горных пород.

12.1. Методика экспериментального определения условий образования гидратов

В общепринятых методиках экспериментального определения условий образования гидратов в свободном объеме начало гидратообразования фиксируют визуально по появлению первых кристалликов гидрата. Однако этот метод не позволяет исследовать условия гидратообразования в пористой среде. В ранних работах начало процесса гидратообразования в пористой среде определяли по падению давления, измеренному механическими манометрами.

Кинетику образования гидратов в пористой среде, как правило, исследовали по объему перешедшего в гидратную фазу газа, измеренному довольно грубыми механическими расходомерами. При этом продолжительность перехода газа в гидрат устанавливали по стабилизации какого-либо физического параметра образца пористой среды (например, теплопроводности или удельного электросопротивления гидратонасыщенного образца) в результате гидратонасыщения, что является косвенным методом.

В ходе исследования возможности извлечения гелия из природных газов был установлен факт обогащения надгидратного газа гелием при гидратообразовании. При этом замечено, что время стабилизации содержания гелия в надгидратном газе совпадает с окончанием перехода газа в гидрат. Это дает возможность исследования кинетики образования гидратов методом газохроматографического контроля содержания гелия в надгидратном газе. Кроме того, в пористой среде с началом гидратообразования природного газа в составе надгидратного газа резко уменьшается содержание тяжелых гомологов метана C_3H_8 и C_4H_{10}. При этом значительная поверхность контакта «газ – вода» в пористой среде действительно позволяет исследовать условия гидратообразования методом газохроматографического контроля состава надгидратного газа.

Таим образом, особенностью является возможность исследования равновесных параметров и кинетики гидратообразования посредством контроля состава надгидратного газа с применением газовой хроматографии. Предлагаемый метод анализа отличается оперативностью, высокой чувствительностью и воспроизводимостью, повышающими достоверность результатов.

Для исследования равновесных параметров гидратообразования и кинетики процесса в пористой среде собрана экспериментальная установка (рис. 12.1).

Основными узлами установки являются: термостат *1* с термометром *16*; камера высокого давления *3*, на фланцах которой вмонтированы образцовые манометры *2;* узел подготовки и подачи газа, состоящий из баллона с газом *12,* редуктора *11* и газового расходомера *10*; узел контроля температуры, включающей термопару *7;* микровольтметр Ф-116 *8* и самописец КСП-4 *9.* На хроматографе «Хром-5» *15* в течение эксперимента периодически контролируется состав надгидратного газа.

Образцы горной породы *6* с торцов фиксируются сменными плунжерами *14* с сеткой из капронового моноволокна с размером ячеек 100 мкм, предотвращающей вынос минеральных частиц во время эксперимента. Для исключения образования пиратов вне объема образца горная порода обжимается резиновым уплотнителем *4* под давлением выше давления газа-гидратообразователя на 0,1-0,5 МПа, создаваемого гидравлическим прессом *13*.

Пористой средой служат консолидированные горные породы естественного сложения (доломиты, песчаники) Метегеро-Ичерского водоносного комплекса и искусственные образцы из кварцевого песка. Для получения плотной гексагональной упаковки пески засыпают в резиновый уплотнитель, помещенный в разъемную обойму *5*, и слегка уплотняют вибрацией и трамбованием.

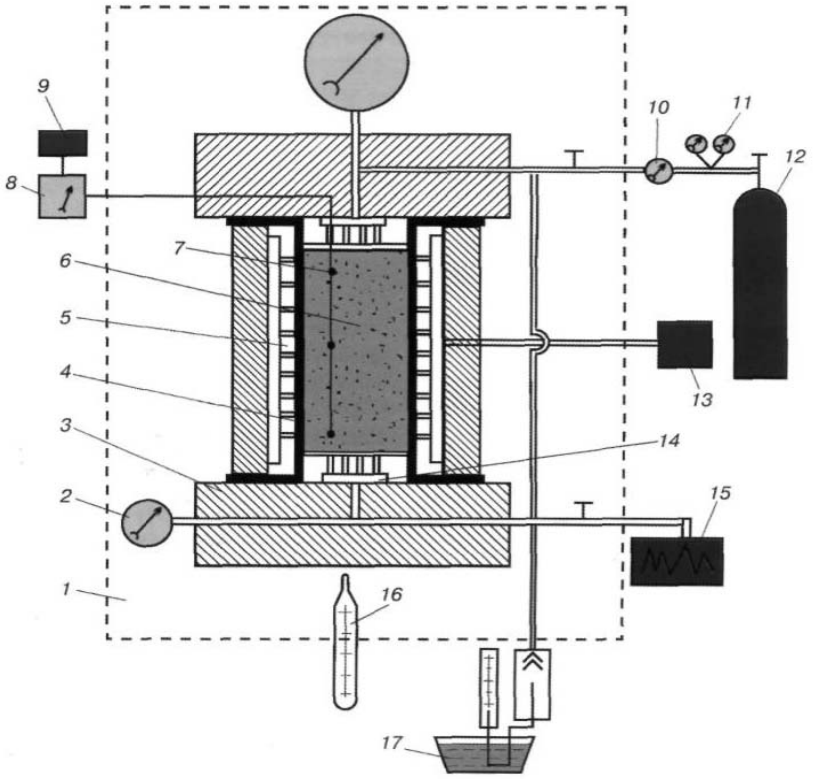


Рис. 12.1. Экспериментальная установка

Точный объем перешедшего в гидрат газа измеряется после разложения гидрата при комнатной температуре мерным сосудом *17*. Различная водонасыщенность пор образцов была получена сорбционным методом.

Суть метода заключается в удалении воды из образца путем десорбции в виде пара сорбентом в герметичном сосуде. Количество влаги в породе определяется взвешиванием на аналитических весах. Такой метод дает возможность

быстро и с достаточной точностью получить необходимую влажность и тип воды (свободная, капиллярная, связанная).

Узел контроля температуры, как правило, тарируется по известным реперным веществам, для которых точно определены температуры фазовых превращений. К таким веществам относятся дистиллированная вода, четыреххлористый углерод и др. Средняя относительная инструментальная погрешность измерения температуры складывается из погрешности измерения температуры при градуировке термопары и погрешности измерения термоЭДС. В диапазоне $\Delta T = 10$ К она составляет 1,9%. Давление в камере измеряется образцовым манометром класса точности 0,4, т.е. относительная погрешность от верхнего предела шкалы измерения давления составляет 0,4%. Относительная погрешность определения концентрации по разработанной методике анализа газов составляет для метана и его гомологов 4,35%, гелия – 5,6%.

Перед экспериментом были определены физические характеристики горных пород реальных, наиболее характерных образцов в естественном состоянии, без предварительной обработки растворителями и кислотами. Это дало возможность учитывать влияние естественных компонентов порового пространства на процесс гидратообразования. Физические характеристики образцов определены по общеизвестным методикам, условные средние радиусы пор и удельные поверхности образцов найдены расчетным путем (табл. 12.1).

В качестве газа-гидратообразователя использован природный газ Северо-Нельбинской газоконденсатной площади (ГКП) со следующей объемной долей (%) компонентов:

CH_4 – 70,63; C_2H_6 – 17,91; C_3H_8 – 2,10; $i - C_4H_{10}$ – 0,615; $n - C_4H_{10}$ – 0,87; N_2 – 7,63; O_2 – 0,23; CO_2 – 0,01.

Таблица 12.1

Физические характеристики образцов пород

Номер образцов	**Порода**	**Фракция, *мм***	**Плотность, *кг/м*^{3}**	**Пористость, *m***	**Средний размер пор *r*, 10^{-5} *м***	**Коэффициент проницаемости $K_{пр}$, *мкм*^{2}**	**Удельная поверхность $S_{уд}$, 10^5 *м*^{2} / *м*^{3}**
1 2	Доломит	-	2070 1955	0,10 0,15	0,26 0,40	$3{,}8*10^{-2}$ $4*10^{-2}$	11,6 6,33
3 4	Песчаник	-	2067 1722	0,22 0,35	1,08 1,91	$1{,}2*10^{-2}$ $9{,}9*10^{-2}$	6,62 4,61
5 6	Песок	-1,6-1,0 -0,315-0,2	1775 1600	0,33 0,38	29,03 16,26	19,40 8,08	0,30 0,59

В экспериментах была использована дистиллированная и пластовая воды Метегеро-Ичерского водоносного горизонта, с содержанием до 180 г/л хлоридно-натриевых и до 34 г/л хлоридно-кальциевых солей, а также до 120 мг/л сероводорода и 1640 мг/л метана. Плотность пластовой воды при 273 К равна 1125 кг/м^3, вязкость при 273 К – 2,2 Па*с.

Термобарические условия проведения экспериментов максимально приближены к пластовым Метегеро-Ичерского горизонта ($T_{пл} = 271 \div 272K$, $p_{пл} = 2{,}0 \div 5{,}0$ МПа).

Равновесные условия образования гидратов в свободном объеме, определенные по стандартной методике с визуальным наблюдением, показаны на рис. 12.2.

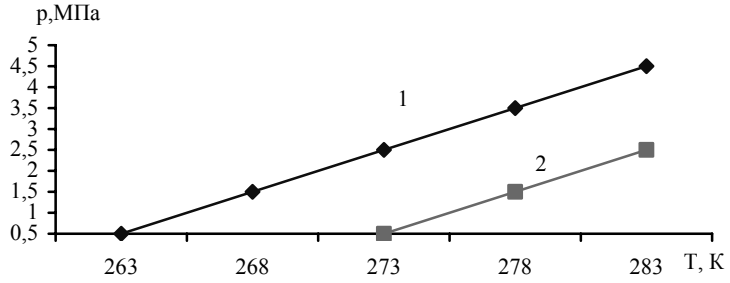


Рис. 12.2. Условия гидратообразования природного газа Северо-Нельбинского ГКП в пластовой *(1)* и пресной *(2)* водах

Синтез гидратов в пластовых условиях вызывает образование устойчивой четырехфазной системы.

Снижение температуры гидратообразования ΔT за счет минерализации пластовой воды равно 8 К.

Определение условий гидратообразования в пористой среде проводили по вышеуказанной методике с использованием газовой хроматографии. При больших влажностях влияния пористой среды на равновесные условия гидратообразования не наблюдается, так как в пористой среде, наряду

со связанной и капиллярной, содержится и свободная вода, которая в первую очередь переходит в гидрат, что и фиксируется в экспериментах.

Соотношение типов воды в пористой среде наряду с минеральным зависит и от порового состава образцов.

Влияние пористой среды заметно для сцементированных пород (доломиты, песчаники) при малых влажностях образца. В образцах доломитов и песчаников оно становится заметным только при весовой влажности менее 3% и достигает 1-5 К (рис. 12.3). При малых влажностях в данных образцах, по-видимому, присутствует преимущественно связанная вода.

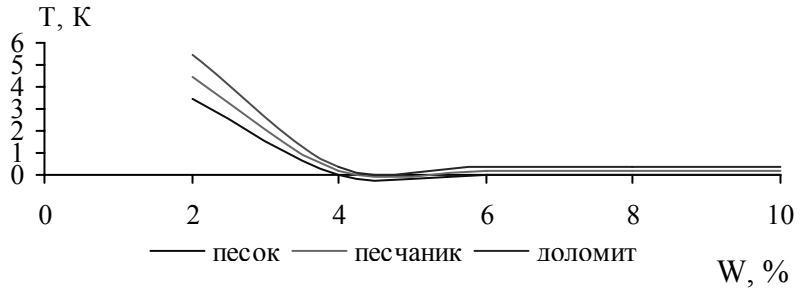


Рис. 12.3. Зависимость снижения температуры гидратообразования от весовой влажности образцов W

Для кварцевых песков влияние пористой среды обнаруживается при влажностях менее 0,5%, что можно объяснить поровым составом образцов и отсутствием микропор на минеральных частицах кварца.

12.2. Анализ результатов исследования

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в исследованных образцах различия в минеральном составе и строении пород практически не отражаются в

равновесных условиях образования гидратов. Это, по всей видимости, связано с литологической общностью пород, близостью гранулометрического состава образцов в естественном сложении, взятых из одного и того же пласта.

Для изучения кинетики гидратообразования в пористой среде в состав природного газа добавлен гелий (объемная доля 0,05%). Гелий не участвует в процессе, а служит индикатором его течения.

Эксперименты проводились в изобарических и близких к изотермическим условиях. Изобарические условия обеспечивались газовым редуктором, изотермические – большой теплоемкостью горных пород и подбором опытным путем скорости охлаждения образцов в интервале 278 К до температуры кристаллизации. Она не превышала 0,5 К/ч, что исключает повышение температуры образца за счет теплоты фазового перехода. По стабилизации содержания гелия в газовой фазе определяют время окончания процесса образования гидратов.

Экспериментально установлено, что водонасыщенность пор составляет 0,6. При такой водонасыщенности обеспечивается первоначальная связанность газовой фазы и достигается максимальная поверхность контакта «газ – вода» и гидратонасыщенность.

Известно, что природные газы, близкие по плотности к газу Северо-Нельбинской ГКП, образуют техногенные гидраты с приблизительной формулой М$(6{,}5 \div 7{,}5)$ H_2O, где М – моль гидратообразования. В условиях проведенных экспериментов фактическое количество перешедшего в гидрат газа удовлетворительно совпадает с расчетным только для песков (табл. 12.2). Для доломитов и песчаников оно меньше расчетного, хотя площади контакта «газ – вода» у доломитов и песчаников на порядок больше, чем у песка. Это обстоятельство можно объяснить большим содержанием связанной воды в консолидированных доломитах и песчаниках, содержащих глинистые минералы, чем в песках.

Таблица 12.2

Фактический и расчетный объемы гидратного газа при приеме образца 1,36*10^{-4}, м^3

Номер образца	**Порода**	**Расчетный объем газа при *n* = 7,0, *см*^{3}**	**Фактический объем газа при *p* = 5,0 *МПа*, *см*^{3}**	**Объем воды, перешедший в гидрат, %**
1	Доломит	1450	970	67
3	Песчаник	3191	2400	75
5	Песок	5802	5700	93

Повышение давления газа-гидратообразователя способствует росту скорости образования гидратов. Время перехода газа в гидрат в пределах давлений 3,0-5,0 МПа для доломита составляет 1,5-2 ч, песчаника – 3-4 ч, песка – 5-6 ч.

Повышение давления газа-гидратообразователя также способствует повышению объема, перешедшего в гидратную фазу газа. Это характерно для образцов доломитов и песчаников, оценочные средние радиусы пор которых на порядок меньше, чем у песков.

Для песков (r = (15,83 ÷ 29,03)*10^{-6} м) повышение давления хотя и ускоряет образование гидратов, однако незначительно влияет на количество перешедшего в твердую фазу газа.

Большая удельная поверхность доломитов и песчаников способствует уменьшению времени образования гидратов, но при этом количество перешедшей в гидрат воды (гидратонасыщенность) определяется поровым составом образцов. Таким образом, на условия гидратообразования в пластовых условиях Метегеро-Ичерского водоносного горизонта значительное влияние оказывает минерализация пластовой воды. Снижение температуры гидратообразования за счет минерализации пластовой воды с газом Северо-

Нельбинской ГКП составляет 8 К. Влияние пористой среды на условия гидратообразования заметно только при малых влажностях горных пород, когда поровая влага находится в связанном состоянии и ее можно отнести к твердой фазе. Время перехода газа в твердую гидратную фазу и доля перешедшей в гидрат поровой влаги зависят от удельной поверхности и порового состава образцов горных пород. Результаты подобных исследований для конкретных пластовых условий могут быть полезны при проектировании локальных газоводонепроницаемых участков в горной практике и строительстве, а также для создания подземных хранилищ газа в гидратном состоянии.

Вопросы для самопроверки

1. Различие условий образования гидратов с водой в свободном объёме и с водой, находящейся в пористой среде.
2. Исследования условия гидратообразования методом газохроматографического контроля состава надгидратного газа.
3. Исследование кинетики гидратообразования в пористой среде.

Глава 13

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ХРАНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

13.1. Предупреждение гидратообразования в системах сбора и промысловой подготовки газа Заполярного месторождения

Подготовка газа к транспорту на Заполярном нефтегазоконденсатном месторождении осуществляется абсорбционным методом с применением в качестве абсорбента диэтиленгликоля (ДЭГ) в соответствии с требованиями ОСТ 51.40-93. Анализ работы систем сбора и промысловой подготовки газа позволяет выявить ряд технологических осложнений и предложить направления интенсификации технологического процесса, в частности, сократить удельный расход метанола.

Промышленное освоение сеноманской залежи Заполярного нефтегазоконденсатного месторождения началось с вводом в эксплуатацию УКПГ-1С в 2001 г., УКПГ-2С и 3С введены в строй в 2002 и 2003 гг. К настоящему времени сбор и подготовка газа на Заполярном НГКМ проводятся на трех установках подготовки газа абсорбционным методом. На стадии технологического проектирования рассматривали возможность применения других абсорбентов (ТЭГ), а также прорабатывали альтернативные варианты подготовки сено-

манского газа методом низкотемпературной сепарации, которые остались нереализованными.

Для предотвращения гидратообразования и ликвидации газовых гидратов в системах промыслового сбора предусмотрена централизованная подача концентрированного метанола на кусты скважин (для ингибирования коллекторов) и метанола перед узлом редуцирования газа в здании переключающей арматуры (ЗПА).

При проектировании технологического процесса осушки сеноманского газа не было предусмотрено наличие углеводородного конденсата в продукции эксплуатационных газовых скважин. Фактически углеводородный конденсат, выделяющийся во входных сепараторах С-1, является основным фактором технологических осложнений. Кроме того, технологические осложнения обусловлены и низкой температурой контакта (близкой к 0 ºС) в абсорберах гликолевой осушки газа.

Отметим основные технологические осложнения, вызванные выделением углеводородного конденсата в сепараторах первой ступени установок гликолевой осушки газа и применением метанола в системе сбора газа и на ЗПА:

- образование достаточно стойкой эмульсии водометанольного раствора (ВМР) – сеноманский конденсат в сепараторах С-1, дегазаторах и разделителях, которая нарушает эффективную работу разделителей и установки регенерации метанола на УКПГ-1С, а также осложняет утилизацию углеводородного конденсата;
- повышенный капельный унос углеводородного конденсата (а также ВМР) в аэрозольном виде с газом из входных сепараторов, что негативно влияет на эффективность массообмена в абсорберах, более того, некоторое количество углеводородного конденсата уносится с осушенным газом и в магистральную газотранспортную систему;

- отсутствие технологической схемы утилизации добываемого «попутного» сеноманского конденсата (сейчас имеется ряд предложений специалистов ООО «Ямбурггаздобыча» («ЯГД») вызывает осложнения в работе массообменного оборудования;
- значительное количество метанола в паровой фазе газа после сепаратора С-1, т.е. в газе, поступающем на осушку в абсорбер А-1, обусловливает одновременное извлечение паров метанола и влаги из газа РДЭГ. При этом установка осушки не позволяет в должной мере извлекать пары метанола из газа (т.е. имеются технологические возможности для экономии метанола).

Ингибирование (предотвращение гидратообразования) системы сбора газа и ЗПА на Заполярном месторождении осуществляется с помощью концентрированного (95-98%) метанола. Расчет расхода метанола и его нормирование включает ряд этапов:

- определение Р, Т-условий гидратообразования газа заданного состава;
- нахождение и прогнозирование гидратных режимов работы системы сбора газа и ЗПА; определение концентраций метанола в водной фазе, обеспечивающих безгидратный режим этих технологических звеньев;
- расчет минимально необходимого (с учетом особенностей данной установки) количества концентрированного метанола в точках его ввода;
- определение рекомендуемой нормы расхода метанола при сложившейся технологии его использования с учетом коэффициента запаса;
- разработка рекомендаций по соблюдению установленных норм расхода метанола с учетом возможностей автоматического регулирования его расхода.

Детальный расчет метанола для рассматриваемых установок позволил выявить недостатки этой технологии и

сформулировать предложения по сокращению расхода метанола за счет ее модификаций. Условия гидратообразования (рис. 13.1) рассчитаны для следующего объемного состава газа (%):

CH_4	C_2H_6	C_3H_6	N_2	CO_2	H_2
98,43	0,11	0,02	1,105	0,33	0,006

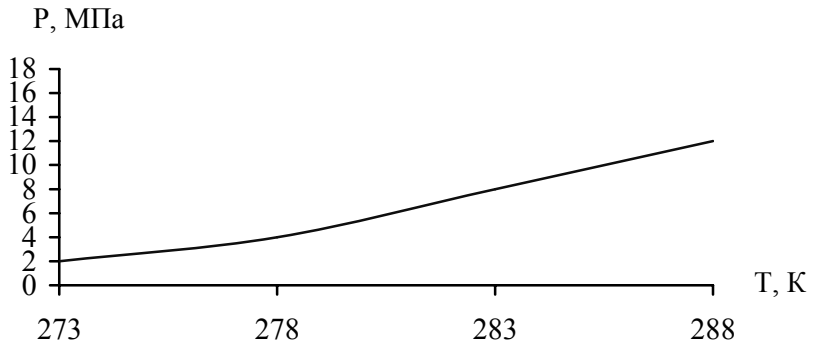


Рис. 13.1. Равновесное условие гидратообразования Заполярного месторождения

Следует отметить, что состав газа Заполярного месторождения по данным разных источников (и разных химанализов) несколько отличается друг от друга, однако это практически не влияет на условия гидратообразования. В частности, незначительное количество сеноманского конденсата, содержащегося в пластовом газе и выпадающего во входных сепараторах, не оказывает воздействия на условия гидратообразования, поскольку сеноманский конденсат состоит главным образом из тяжелых негидратообразующих компонентов.

Основным фактором, влияющим на гидратообразование в шлейфах и ЗПА, является перепад температуры газа на ЗПА из-за его дросселирования. Поэтому необходимо определить зависимость выходной температуры от входной.

Для расчета использовались следующие данные газа на входе в ЗПА – 10,2 МПа, на выходе ЗПА – 7,6-7,9 МПа; диапазон изменения температуры газа на входе в ЗПА – 10-14 ºС. Расчет проводили с учетом постоянства энтальпии до и после дросселирования по модифицированному (В.А. Истоминым и В.Г. Квоном) уравнению состояния типа Редлиха–Квонга.

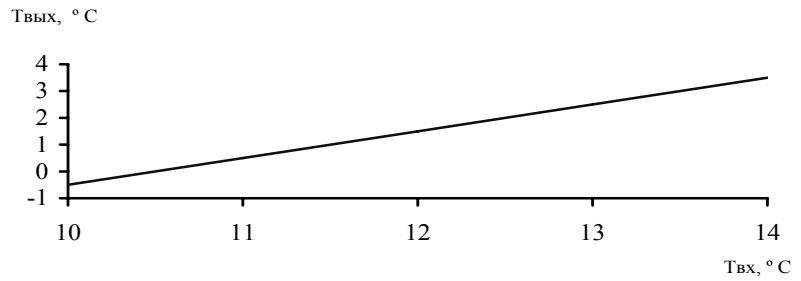
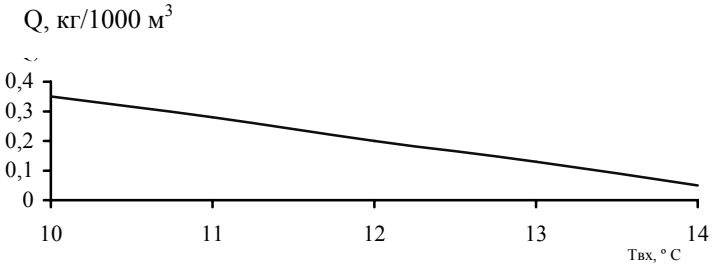


Рис. 13.2. Зависимость температуры газа на выходе ЗПА от температуры газа на входе ЗПА ° (охлаждение газа за счет дросселирования)

С использованием зависимости (рис. 13.2) и по условиям гидратообразования рассчитаны минимально необходимые удельные расходы метанола для ингибирования участка от кустов скважин до ЗПА и самого ЗПА, где возможно гидратообразование за счет снижения температуры в процессе дросселирования (рис. 13.3). В настоящее время температура газа во входных сепараторах УКПГ колеблется от 1-4 ºС в зависимости от времени года. Расчеты представлены для более широкого интервала температуры.

а



б

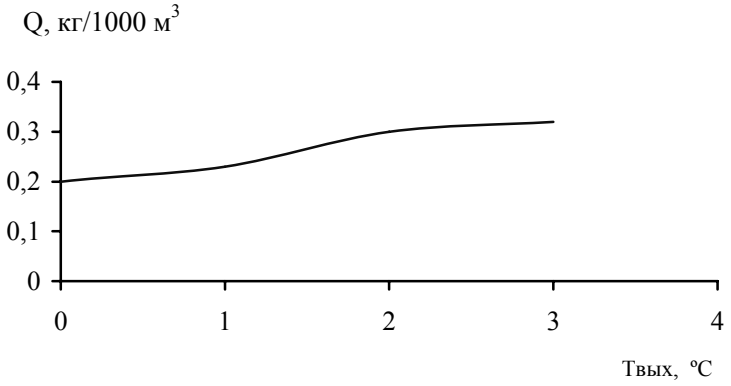


Рис. 13.3. Зависимость расхода метанола (массовая доля 98 %) на кусты скважин от температуры газа на входе *(а)* и на выходе *(б)* ЗПА

Кроме того, расчеты проводились и для насыщенного раствора метанола массовой долей 80 и 60%, выбор которых обусловлен следующими причинами. На промысел поступает 98%-ный метанол, ВМР из рефлюксной емкости на УКПГ-3С имеет массовую долю примерно 60%, а массовая доля 80% взята из соображений возможности вторичного использования ВМР рефлюкса при его смешивании с концентрированным метанолом. Расчеты выполнены при условии, что пластовая минерализованная вода практически не выносится скважинами. Учитывается только конденсационная вода, что соответствует имеющимся промысловым данным, например, применительно к УКПГ-3С.

13.2. Технологические потери метанола

Технологические потери метанола обусловлены, главным образом, двумя факторами.

Во-первых, как уже отмечалось выше, проектом не было предусмотрено наличие конденсата в добываемом флюиде. Однако уже в начальный период эксплуатации установок было отмечено выделение конденсата в сепараторах первой ступени. При этом наблюдалось образование эмульсии «ВМР – конденсат». Ранее специалистами УНИПРа ООО «Ямбурггаздобыча» были проведены лабораторные исследования особенностей существования и разложения этой эмульсии при массовом содержании метанола 10-15% в диапазоне температуры -20…30 ºС. Например, при массовой доле метанола в ВМР 30%, температуре 10 ºС и ниже в системе «ВМР – сеноманский конденсат» наблюдается образование стойкой эмульсии: она практически не разрушается за характерное время порядка 1 сут. С ростом температуры выше 10 ºС слой эмульсии сокращается, но не исчезает, чем выше температура – тем меньше слой эмульсии. Но даже при температуре 30 ºС визуально наблюдается присутствие остаточной эмульсии (эксперимент проводился в течение 8 ч). Ис-

следование ВМР в разделителе Р-1 УКПГ-1С (при температуре 0-10 ºС) в течение 24 ч показало, что эмульсия и за этот период не разрушается. Образовавшаяся устойчивая эмульсия «ВМР – конденсат» может способствовать повышенному аэрозольному уносу ВМР и конденсата с первой ступени сепарации. Более того, наличие аэрозольного конденсата в осушаемом газе не способствует эффективности массообмена (т.е. извлечению влаги и метанола) в насадочных абсорберах. На практике эту проблему на УКПГ-1С частично решили с помощью нагрева эмульсии до 30 ºС в промежуточной разделительной емкости. В промысловом эксперименте на УКПГ-1С удалось разрушить эмульсию полностью с помощью добавки в систему «ВМР – конденсат» деэмульгатора «ФЛЭК» в количестве 100 г на 1 т ВМР.

Вторым аспектом проблемы является высокая летучесть метанола. Для осушки газа на Заполярном месторождении в настоящее время имеются весьма благоприятные условия: низкая температура и высокое давление контакта. Требования отраслевого стандарта соблюдаются. Однако в осушаемом газе присутствует значительное количество метанола, существенно превышающее влагосодержание газа. Об этом свидетельствует массовое содержание метанола в рефлюксе (на УКПГ 60-63%, для сравнения на УКПГ-1С массовая доля в начальный период эксплуатации доходила до 82%), т.е. раствор ДЭГ (РДЭГ) в абсорбере извлекает частично и пары метанола из газа. Указанные обстоятельства определяют необходимость нахождения оптимального режима работы абсорберов и блока регенерации гликоля с точки зрения максимально возможного извлечения паров метанола. Поэтому были предприняты расчетные исследования по этому вопросу.

Особенностями технологии осушки газа на УКПГ Заполярного месторождения являются: низкая температура контакта, находящаяся в диапазоне 1-4 ºС, высокое давление контакта в абсорбере (-8 МПа), низкий удельный расход

РДЭГ, работа блока регенерации при атмосферном давлении, наличие значительного количества метанола в осушаемом газе. В связи с этим регенерированный абсорбент (в нашем случае РДЭГ) не только осушает газ, но и до некоторой степени извлекает пары метанола из газа.

Проведем анализ возможности увеличения извлечения именно метанола из газа за счет увеличения удельного расхода РДЭГ и уменьшения в регенерированном абсорбенте РДЭГ остаточного содержания метанола (проведено оценочное моделирование перехода с атмосферной регенерации гликоля на вакуумную регенерацию). Расчет проводили при температуре газа в абсорбере 2 ºС и давлении газа 7,7-7,9 МПа на линии «входной сепаратор – абсорбер». Для заданного термобарического режима рассчитывали процессы осушки и извлечения паров метанола из сырого газа в абсорбере. При этом массообмен в аппарате моделировался одной или двумя теоретическими ступенями контакта. Интегральные показатели процесса: точка росы газа по жидкой водной фазе (в рассматриваемом случае речь идет о точке росы по водометанольному раствору – ТТР по ВМР) и остаточное метанолосодержание газа, подготовленного к дальнему транспорту. Усредненный массовый состав (%) РДЭГ, подаваемого в абсорбер, принят следующим: РДЭГ – 95,75, метанол – 0,75, вода – 3,5.

Массовая доля насыщенного метанола во входном сепараторе С-1 задавалась равной 25%. Этот вариант отвечает текущим усредненным промысловым условиям.

При увеличении расхода РДЭГ с 2,5 до 15 кг/1000 м^3 потери метанола в паровом виде с осушенным газом даже при моделировании абсорбера одной теоретической ступени контакта сокращаются практически в два раза (рис. 13.4). Соответствующее изменение точки росы при этом показано на рис. 13.5. Были также проведены технологические расчеты и для других вариантов.

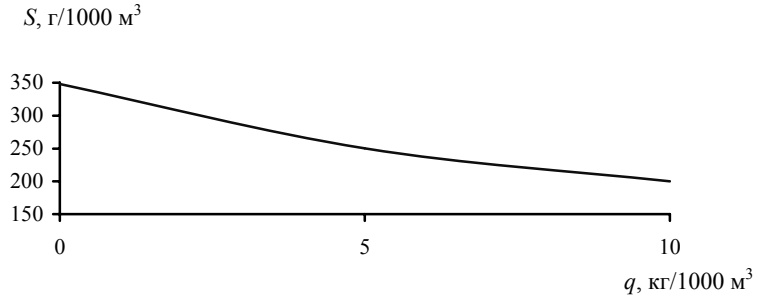


Рис. 13.4. Зависимость содержания метанола в осушенном газе от удельного расхода РДЭГ (при включении вакуумной регенерации) в абсорбере с одной теоретической ступенью контакта при массовой доле насыщенного метанола в сепараторе 25%

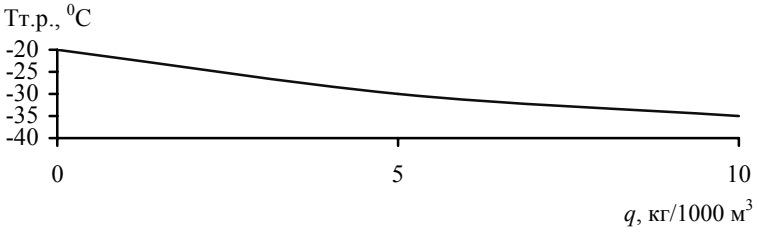


Рис. 13.5. Влияние удельного расхода РДЭГ, подаваемого в абсорбер (при включении вакуумной регенерации), на температуру точки росы по водометанольному раствору при осушке газа в абсорбере с одной теоретической ступенью контакта при массовой доле метанола 25%

Проведенные расчеты показывают возможности оптимизации параметров работы установок осушки для доизвлечения метанола из газа РДЭГ. Проведенные летом 2005 г. на УКПГ-3С промысловые испытания показали технологическую возможность и перспективность указанного технического решения.

По результатам проведенного анализа работы УКПГ Заполярного месторождения сделаны практические выводы и даны рекомендации, направленные на сокращение расхода метанола и повышение эффективности работы установок осушки газа.

13.3. Ингибиторосберегающие способы отбора газа на ПХГ в каменной соли

В настоящее время в мире имеется устойчивая тенденция к приоритетному использованию ПХГ (подземные хранилища газа) в каменной соли, так как они наиболее эффективны для покрытия пиковых нагрузок газопотребления. Высокие темпы отбора природного газа из подземных резервуаров при пиковых нагрузках в системах газоснабжения приводят к резкому снижению температуры газа в технологических скважинах и соответственно к ограничению возможности образования газовых гидратов. Для предотвращения гидратообразования в скважинах, а также в наземном комплексе оборудования хранилищ, как правило, используют метанол и диэтиленгликоль, которые являются огнеопасными, дорогостоящими, а метанол еще и токсичным веществом. Исходя из этого рассмотрены вопросы по определению режима отбора газа из ПХГ в каменной соли с сокращением использования ингибиторов гидратообразования или полным их исключением из технологического процесса.

Основной фактор образования гидратов в скважинах и наземном комплексе оборудования – попадание влаги в газ из рассола, остающегося после строительства на стенках и

днище выработки-емкости. Сокращение влагосодержания в хранимом газе, а также установление областей безгидратной эксплуатации технологических скважин при изменении термобарических условий и темпов отбора газа позволяют обеспечить заданные отборы газа, включая пиковые, путем подключения в работу необходимого числа резервуаров ПХГ. На рис. 13.6 представлена технологическая схема рассольной эксплуатации подземного хранилища в отложениях каменной соли.

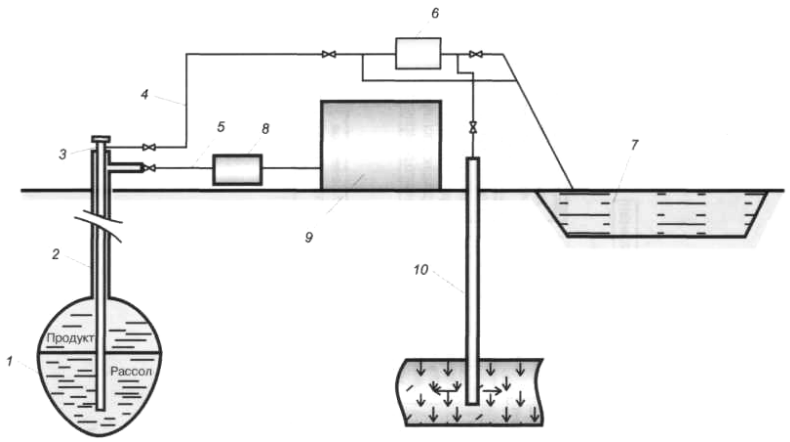


Рис. 13.6. Технологическая схема рассольной эксплуатации подземного хранилища в отложениях каменной соли:
1 – выработка-емкость; *2* – обсадная колонна; *3* – центральная колонна; *4* – рассолопровод; *5* – продуктопровод; *6* – насос для перекачки рассола; *7* – рассолохранилище; *8* – насос для перекачки продукта; *9* – буферный резервуар для нефтепродукта; *10* – скважина для закачки рассола в недра

Решение по определению областей безгидратной эксплуатации технологических скважин ПХГ в каменной соли получено на основе обобщения многочисленных газодинамических расчетов режимов отбора газа из подземных резер-

вуаров и позволяет получить аналитическую зависимость времени достижения границы гидратообразования от темпа отбора газа из подземного резервуара.

С использованием графических зависимостей условий гидратообразования природных газов различной плотности для широкого диапазона термодинамических параметров температура образования гидратов T_g была аппроксимирована зависимостью следующего вида:

$$T_g = \frac{Ap^2 + BP + C}{P + D}, \qquad (13.1)$$

где A = 0,028; B = 16,5; C = -364; D = 5,8. Полученная зависимость приведена на рис. 13.7. Видна хорошая сходимость аппроксимационной кривой с экспериментальными данными. Область, находящаяся под кривой, соответствует условиям существования гидратов в скважине, а область выше кривой – условиям отсутствия гидратов в скважине.

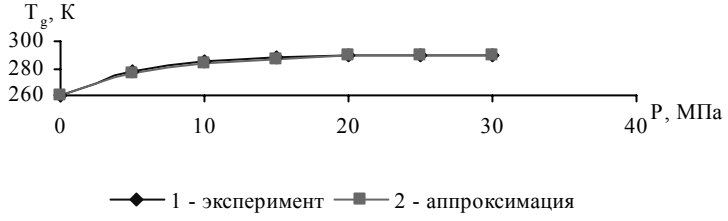
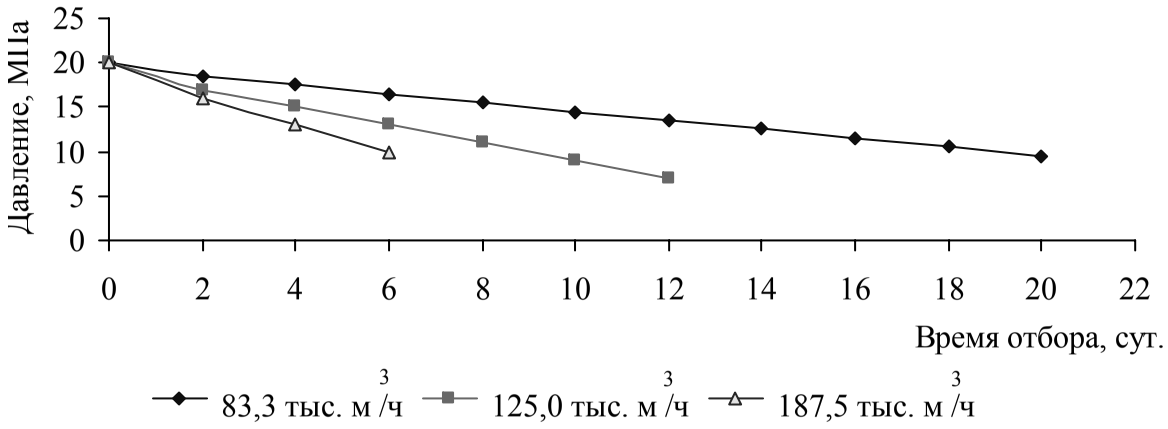


Рис. 13.7. Условия гидратообразования природного газа

Определение допустимого безгидратного времени отбора газа поясняется конкретным примером применительно к строящемуся Волгоградскому ПХГ, включающему резервуары с единичным геометрическим объемом 115 и 284 тыс. м^3, имеющие конструкции скважин 114 × 178 × 245 или 114 × 219 × 299 мм. Для подземного резервуара геометрическим объемом V = 284 тыс. м^3 с конструкцией скважины 114 × 178 × 245 мм на рис. 13.8 приведены результаты газодинамических расчетов параметров отбора газа.

а


Давление, МПа
25
20
15
10
5
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
Время отбора, сут.
83,3 тыс. м3/ч
125,0 тыс. м3/ч
187,5 тыс. м3/ч

б

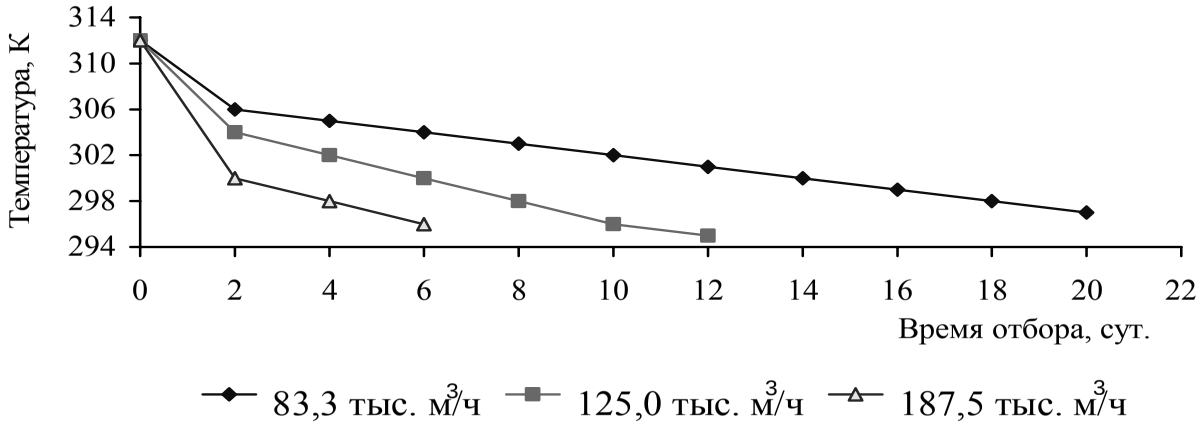


Рис. 13.8. Изменение давления *(а)* и температуры *(б)* газа на устье скважины подземного резервуара объемом 284 тыс. м^3 Волгоградского ПХГ в зависимости от времени отбора газа

Время достижения границы гидратообразования при отборе газа 3,5 млн м^3/ сут. составит t_g = 5,14 сут.

Расчет отбора 2 млн. м^3/сут. природного газа показывает, что безгидратную эксплуатацию можно осуществлять вплоть до значения буферного (минимально допустимого) давления на устье скважины.

Продолжительность отбора газа до наступления условий гидратообразования составит: 3 млн. м^3/сут. – 7,9 сут., 4,5 млн. м^3/сут. – 3 сут.

Аналогично определяется продолжительность безгидратной эксплуатации для подземного резервуара геометрическим объемом 284 тыс. м^3 с конструкцией скважины 114 × × 219 × 299 мм и подземного резервуара объемом 115 тыс. м^3 для двух конструкций скважин.

Расчеты для подземного резервуара объемом 284 тыс. м^3 с конструкцией скважины 114 × 219 × 299 мм показывают, что при темпах отбора от 2 до 4,5 млн. м^3/сут. эксплуатацию можно осуществлять неограниченное время, не попадая в область гидратообразования.

Для подземного резервуара объемом 115 тыс. м^3 с конструкцией 114 × 178 × 245 мм при темпах отбора 2 и 3 млн. м^3/сут. возможна длительная безгидратная эксплуатация, а при темпе отбора 4,5 млн. м^3/сут. время достижения гидратообразования составляет 2,2 сут.

Для подземного резервуара объемом 115 тыс. м^3 с конструкцией скважины 114 × 219 × 299 мм при темпах отбора 2 и 3 млн. м^3/сут реализуется режим безгидратной эксплуатации, а при темпе отбора 4,5 млн. м^3/сут. время гидратообразования составляет 3,5 сут.

Данные расчета продолжительности эксплуатации подземных резервуаров в безгидратной области, использование которых позволяет планировать работу Волгоградского ПХГ в каменной соли при темпах отбора от 2 до 4,5 млн. м^3/сут., приведены в сводной табл. 13.1.

Таблица 13.1

Продолжительность эксплуатации подземных резервуаров в безгидратной области

Конструкция скважины, мм	Темп отбора газа, $10^6 м^3$/сут.	Время отбора t_g, сут.	
		V = 115 тыс. $м^3$	V = 284 тыс. $м^3$
114×178×245	2,0	*	*
	3,0	*	7,9
	4,5	2,2	3,0
114×219×299	2,0	*	*
	3,0	*	*
	4,5	3,5	*

Изложенный в работе подход к выбору рациональных режимов эксплуатации ПХГ в каменной соли позволит сократить или полностью исключить использование ингибиторов гидратообразования, что влечет за собой повышение технологической и экологической безопасности, а также значительное сокращение капитальных и эксплуатационных затрат.

Вопросы для самопроверки

1. Предотвращение гидратообразования и ликвидация газовых гидратов в системах промыслового сбора Заполярного нефтегазоконденсатного месторождения.
2. Технологические потери метанола при его использовании для предупреждения гидратообразования.
3. Определение режима отбора газа из подземного хранилища газа (ПХГ) в каменной соли с целью сокращения использования ингибиторов гидратообразования.
4. Определение продолжительности безгидратной эксплуатации подземного резервуара (отбора природного газа) Волгоградского ПХГ.

Глава 14

РАВНОВЕСНОЕ УСЛОВИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В МЕЗОПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Значительная часть природных газовых гидратов, локализованных в многолетней мерзлоте или придонных областях морей и океанов, являются включениями в пространстве между средне- и высокодисперсными частицами осадочных пород. Равновесные термодинамические условия разложения таких гидратов могут зависеть от размера вмещающих пор. В данной главе количественно рассматривается влияние размера пор среды на температуру разложения диспергированных в ней газовых гидратов.

14.1. Влияние размера пор среды на термодинамические условия разложения газовых гидратов

Влияние вмещающей осадочной породы на температуру разложения диспергированного в нем гидрата в первую очередь может быть вызвано физическим ограничением роста размера его частиц стенками пор. Так, в грубодисперсных породах типа песчаников температура разложения гидратов равна температуре разложения макроскопической объемной фазы $T = T_{об}$, но в более дисперсных средах $T < T_{об}$ (или равновесное давление диссоциации больше давления диссоциации объемной фазы $P > P_{об}$). Кроме того, может оказывать

влияние солевой состав поровой влаги, наличие или отсутствие жидкофазной пленки между гидратом и матрицей и т. д.

Влияние размера пор исследовано с использованием силикагелей и пористых стекол в качестве матриц с известными размерами мезопор, распределенных в узком диапазоне. Основной вывод, который можно сделать по результатам таких модельных исследований, – понижение температуры разложения газовых гидратов с уменьшением размера частиц удовлетворительно описывается обычно применяемым для этого уравнением Гиббса – Томсона;

$$\Delta T/T_{об} = K\left(a_{ф}/d\right), \qquad (14.1)$$

где $K = \left[\gamma_{hw} V_h \cos\theta / \Delta H_h\right] \approx const.$

Здесь $\Delta T = T_{об} - T$ – абсолютное снижение температуры диссоциации гидрата, $a_ф$ – коэффициент формы частиц: d – характерный размер частицы; γ_{hw} – поверхностная энергия; V_h – молярный объем гидрата; θ – угол смачивания жидкостью твердой фазы; ΔH_h – энтальпия разложения гидрата.

Позже удалось обнаружить несколько новых особенностей гидратообразования в пористых средах, в частности, слабую зависимость ΔT от давления в интервале до 1 ГПа и влияние формы образующихся в порах частиц на температуру их разложения T.

Структура силикагелей, как известно, образована разупорядоченной упаковкой сферических глобул аморфного кремнезема (рис. 14.1*а*). Поровое пространство в этом случае можно рассматривать как нерегулярную трехмерную систему каналов переменного диаметра с расширениями-полостями и сужениями-окнами (рис 14.1*б*). Топология такого пространства удовлетворительно моделирует пористость песчаных и осадочных пород.

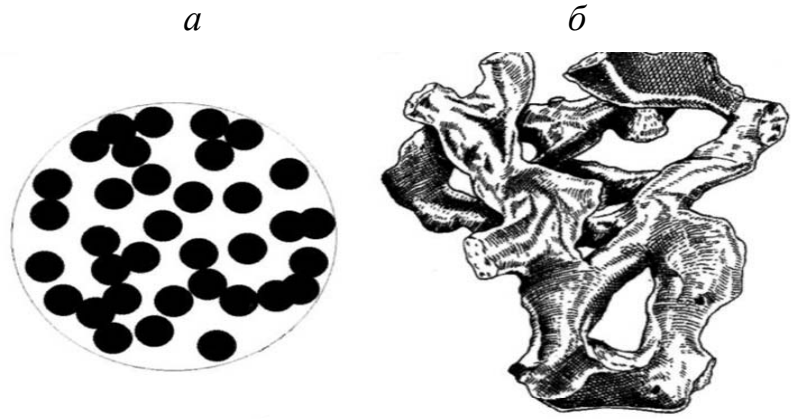


Рис. 14.1. Схематическое строение гранул силикагеля *(а)* и форма порового пространства в них *(б)*

Зависимость температуры фазовых превращений от характерного размера частиц при плавлении-отверждении подтверждена для многих жидкостей, газов, металлов, оксидов и др. методами как физического, так и численного эксперимента. Результаты таких экспериментов обычно хорошо описываются уравнением в виде линейной зависимости T от d^{-1}. Но при анализе угла наклона таких графиков часто возникают проблемы с определением коэффициента формы $a_ф$, особенно острые при размещении гидрата в ограниченном пространстве пор вмещающей матрицы.

Дополнительные осложнения связаны с предполагаемой во многих теоретических работах зависимостью поверхностной межфазовой энергии на границе «гидрат – жидкая вода» (поверхностного натяжения) γ_{hw} от кривизны межфазовой поверхности, т.е. в итоге от размера d. При этом решения, полученные разными авторами, крайне противоречивы. Так, если их интерполировать зависимостью γ_{hw} от радиуса кривизны r (или d), то, по теоретическим разработкам одних авторов, γ_{hw} монотонно снижается с уменьшением r, по дру-

гим – растет, а у некоторых данная зависимость проходит через экстремальные значение. Кроме того, в этих теоретических подходах, основанных на статистической термодинамике или механике, отсутствовало четкое определение нижней границы размеров, требующих учета этой зависимости. Надежные экспериментальные методы проверки таких зависимостей в области малых размеров отсутствовали, что создавало возможность для произвольных оценок и допущений.

За последние четверть века ситуация радикально изменилась. Это обусловлено появлением новых методов исследования и материалов, мощным развитием вычислительной техники. Так, появилась возможность прямых экспериментальных измерений сил адгезии, когезии, капиллярных сил и т.д. с помощью поверхностно-силовой аппаратуры (SFA, она же атомно-силовая микроскопия AFM) в области нанометровых размеров. В 1981 г. Л. Фишер и Дж. Израелашвили с помощью таких методик экспериментально показали отсутствие какой-либо заметной зависимости поверхностного натяжения от t при измерениях капиллярных сил в менисках углеводородных жидкостей во всем исследованном ими диапазоне значений r от 19 до 4,2 нм. Вскоре Х. Христенсен показал постоянство поверхностного натяжения для воды вплоть до $r = 2$ нм. В настоящее время в связи с распространением такой аппаратуры подобные работы и результаты стали почти рутинными.

14.2. Структура и размеры пор нанопористых материалов (мезопористых мезофаз)

В 1992 г. появились и начали интенсивно исследоваться нанопористые материалы, так называемые мезопористые мезофазы (МММ) принципиально нового класса с высокоорганизованной структурой типа пчелиных сот и одинаковым размером пор. Этот размер можно направленно изменять в диапазоне 3-10 нм и более, независимо измерять методами

дифракционного анализа. Простая морфология таких материалов делает их практически идеальной модельной системой для многих научных исследований, в том числе размерных эффектов. И оказалось, что результаты определения размера пор в МММ по уравнению Кельвина без введения каких-либо поправок на дополнительное влияние кривизны удовлетворительно (по крайней мере, в пределах до ±15-20%) согласуются с независимыми измерениями.

Слабая зависимость поверхностного натяжения от r в области характерных размеров более 2-4 нм следует и из полученной во многих работах линейной зависимости понижения температуры фазовых превращений ΔT от (1/d). Это же подтверждают и численные эксперименты, основанные на молекулярной динамике *(MD)*. В качестве характерного примера можно назвать цикл работ В. Байдакова, Г. Болтачева и других ученых из Института теплофизики УрО РАН в Екатеринбурге. В этих работах проведены комплексные исследования зависимости поверхностного натяжения от r, основанные на теоретическом анализе, а также численных (методом *MD)* и физических экспериментах (нуклеация в смесях кислорода и гелия в широком температурном диапазоне). Согласно этим исследованиям, сильная зависимость характерна лишь для области $r < 2$ нм так, что поверхностное натяжение стремится к 0 при $r \to 0$. Приведенные результаты, которые составляют малую долю от опубликованных в литературе последних лет, позволяют полагать, что для размеров более 3-4 нм проблема зависимости поверхностного натяжения от r, по крайней мере, в первом приближении, закрыта.

Обсудим проблему определения характерного размера частиц, размещенных в пористой матрице, а также влияния размера этих частиц на их свойства. Согласно классической работе Я. Френкеля, рассматриваемое смещение температур фазовых превращений обусловлено тем, что уменьшение размера частиц приводит к росту относительной доли поверхностных атомов N_n/N, где N_n – число поверхностных

атомов, N – общее число атомов в частице. Обычно поверхностные атомы обладают избыточной энергией по сравнению с находящимися в объеме из-за неполной компенсации их взаимодействия с соседями, которая и приводит к снижению температуры фазового превращения T. Следует отметить, что при включении частицы в матрицу (т.е. в системах «гость – хозяин») в общем случае возможны ситуации, когда взаимодействие поверхностных атомов частицы с окружением энергетически более выгодно, чем с атомами внутри частицы. Такие ситуации могут приводить к обратному эффекту, т.е. к стабилизации дисперсного гостя.

Отношение $N_n/N = D$, часто называемое дисперсностью D, безразмерная величина, которая может быть связана с площадью поверхности K и объемом V частицы на основе следующих простых рассуждений. Для частиц, состоящих из атомов размера x, можно полагать, что N_n – A/x^2. Это соотношение допустимо для частиц, состоящих, по крайней мере, из нескольких сотен атомов (такое ограничение обусловлено требованием минимизации доли атомов, расположенных на ребрах и в вершинах кристаллических полиэдров). Аналогично $N \sim V/x^3$ и $N_n/N - (A/V)$, где A/V часто называют поверхностно-объемным отношением.

Для определения характерного размера частиц произвольно выбранной, но одинаковой морфологии (сфера, куб, кубооктаэдр, цилиндр с пренебрежимо малым вкладом поверхности торцов и т.д.) значения A и V могут быть выражены через один и тот же характеристический размер X:

$$A = k_S x^2 \text{ и } V = k_V x^3, \tag{14.2}$$

где k_s и k_v – коэффициент формы.

В этом случае

$$A / V = k_{SV} / x = D / x, \tag{14.3}$$

где $k_{SV} = k_S / k_V$ – приведенный коэффициент формы, определяемый соотношением $D = N_n/N$.

Например, характерный размер частицы X может быть выражен через диаметр шара с эквивалентным отношением объема к площади поверхности. В этом случае k_{SV} = 6 или $X - 6(V/A)$. При использовании в качестве эквивалента цилиндра длиной H и диаметром d, имеющего то же отношение V/A, получим:

для $H/d_i >> 1$ (длинный цилиндр) $X = 4\ (V / A) = d_i$, где d_i – диаметр цилиндра;

при $H/d_i << 1$ (диск) $X = 2(V / A) = H$, где H – толщина диска.

Последнее соотношение применимо и для пластины толщиной H.

Из приведенных простейших соотношений может быть сделан вывод, что рост анизотропии формы (переход сфера→цилиндр→пластина) сопровождается снижением коэффициента формы k_{SV}. Это можно подтвердить анализом соотношений, получаемых при переходе от сферы к цилиндру через вытянутые эллипсоиды вращения с дальнейшим переходом к сплюснутым эллипсоидам и при произвольных деформациях тела без его разрыва на части или склеивания. Но одновременно изменяется смысл размера X (например, диаметр сферы→диаметр цилиндра→толщина пластины). Характерный размер любого более или менее сложного тела требует определения. Например, размер любого правильного многогранника может быть выражен через размер ребра, радиус вписанной или описанной сферы, сферы эквивалентного объема и т.д., но все эти разные размеры имеют смысл лишь при наличии определения, что под ними подразумевается.

В литературе по газовым гидратам в уравнении Гиббса – Томсона используется отношение $a_ф / d$. При сферической

аппроксимации искривленной поверхности частиц гидрата $a_ф$ = 4, при цилиндрической $a_ф$ = 2. Происхождение этих численных множителей следует из определения кривизны поверхности. Уравнение Гиббса – Томсона аналогично уравнению Кельвина, в котором величина $a_ф / d$ эквивалентна $2/r_м$, где $r_м$ – средний радиус кривизны мениска. Из дифференциальной геометрии следует, что $2/r_м = \left[R_1^{-1} + R_2^{-1}\right]$, где R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны. При аппроксимации формы гидрата сферой или сферическим мениском на границе «газогидрат–вода» $R_1 = R_2$ и $2/r_м = 2/R$; при переходе от радиуса к диаметру получим $2/r_м = 4/d$, следовательно, $a_ф$ = 4. При цилиндрической форме $R_1 = R$ (радиус цилиндра), а $R_2 = \infty$. Получаем $2/r_м = 1/R$ или $a_ф$ = 2. Однако остается неясным, насколько допустимы корреляции между характерными размерами *X*, определяемыми, например, средними радиусами кривизны $r_м$ для менисков разной формы. Параметр *X* характеризует размеры трехмерного тела, а $r_м$ – радиус кривизны в выбранной точке поверхности. Ситуации, когда $r_м$ = const для всех точек поверхности, характерны лишь для поверхности раздела между флюидами («жидкость–газ» или «жидкость–жидкость»), на поверхности твердых фаз действуют иные законы, например Вульфа Гиббса и др.

Определение размеров пор и их распределения на основе адсорбционных измерений в области капиллярно-конденсационного гистерезиса обычно базируется на уравнении Кельвина и модели цилиндрических пор. Идеология расчета основана на объемно-поверхностных отношениях, но дополнительно осложнена вкладом сорбционной пленки на поверхности незаполненной конденсатом (а разные способы учета вклада этой пленки – одна из основных причин неко-

торой рассогласованности численных результатов, получаемых разными методами). Поэтому использование таких размеров для характеризации размеров газогидрата связано с учетом соотношения N_n / N.

При К = const удалось подобрать способ определения размера пор мезопористой матрицы, при котором $a_ф$ изменяется в диапазоне от 2 до 4. Это позволило формально анализировать влияние формы частиц гидрата, называя их условно квазисферическими (при $a_ф \to 4$) и квазицилиндрическими (при $a_ф \to 2$). Проведенное обсуждение позволяет несколько изменить интерпретацию численных значений коэффициента формы $a_ф$. Можно допустить, что $a_ф \to 4$ соответствует представление частиц газогидрата в рамках модели стержней с эквивалентным поверхностно-объемным соотношением, а снижение $a_ф$, например, до 2 следует рассматривать как признак возрастающей анизотропии.

14.3. Анализ результатов образования кристаллов гидрата в пористом пространстве

Поверхностное натяжение на границе жидкая вода – гидрат принимали равным 0,029 Дж/м^2, как для границы вода–лед. Это допущение основано на сходстве каркасов льда и гидратов. Согласно результатам работы в качестве характеристического размера пор принята величина $d_{max,\ ads}$, уменьшенная на 1 нм – среднестатистическую толщину пленок воды, прочно связанных с поверхностью и поэтому не участвующих в гидратообразовании.

Пусть в стартовой позиции внутреннее пространство частиц силикагеля полностью заполнено капиллярно-конденсированной водой, между этими частицами (размером, например, 0,05-0,1 мм) находится гидратообразующий газ (рис. 14.2*а*). Первоначально зародыши фазы гидрата должны образовываться вблизи границы трех фаз: «газ–

жидкость» – SiO_2, так как образованию зародыша именно вблизи поверхности минеральных частиц благоприятствует гетерогенный механизм образования частиц гидрата, который в этом случае, естественно, тоже ограничен промежутками между макрочастицами «хозяина», но эти размеры находятся вне области размерных эффектов. В некоторых экспериментах с избытком жидкости происходило образование макроскопического объемного гидрата, что вполне вписывается в рассмотренную модель. Но при заполнении водой только внутренних пор силикагелей такие эффекты отсутствовали (или не проявлялись из-за небольшой их величины), основная часть частиц гидрата формировалась внутри порового пространства (что подтверждается самим фактом существования раз мерных эффектов).

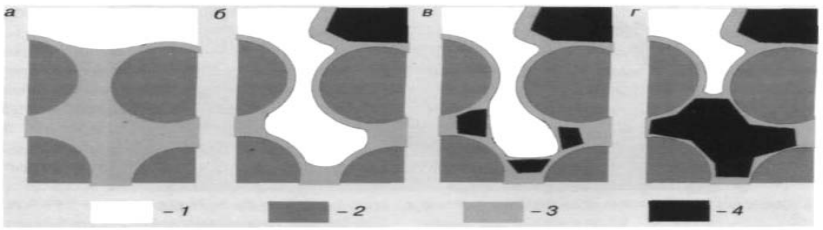


Рис. 14.2. Схема роста газового гидрата в поровом пространстве силикагеля:
1 – газ; *2* – минеральные частицы; *3* – вода; *4* – гидрат

Уменьшение объема конденсированной фазы при образовании гидрата и рост частиц последнего на внешней поверхности должны привести к освобождению пор вблизи растущих частиц гидрата. Эти поры заполняются газом, но на их поверхности остается вода в виде адсорбционной пленки, по которой она может транспортироваться к растущему кристаллу. Образованию зародышей новых кристаллов

гидрата уже в объеме «хозяина» сначала мешает механизм зависимости химического потенциала от размера частиц гидрата, обусловливающий так называемое Оствальдовское созревание. Но по мере углубления менисков воды в объем «хозяина» и увеличения расстояния транспортировки воды по адсорбционной пленке на некотором этапе начнется образование зародышей гидрата уже в объеме «хозяина» (рис. 14.2*в*). На этом этапе также возможен рост частиц на границе «газ – жидкость» за счет подсоса воды из внутренних областей пористого пространства частицы «хозяина» (рост «наружу»). Не исключено и частичное механическое проталкивание растущей частицы в глубь порового пространства. На размеры и морфологию растущих частиц гидрата может влиять растворимость газа, подвижность воды в адсорбционной пленке, детальная структура пористого пространства силикагеля и т.д. Возможно многократное повторение этапов образования новых зародышей на перемещающейся в объем силикагеля тройной границе «газ – твердое – жидкость» и т.д. Но в любом случае геометрические характеристики формирующихся частиц гидрата в существенной степени определяются структурой пористого пространства силикагеля, что и обусловливает проявление соответствующих размерных эффектов при разложении гидрата. Распределение пор по размерам и направлениям в силикагелях практически не скоррелировано, поэтому при росте гидрата «вглубь» характерный средний размер частиц гидрата соответствует среднему размеру пор.

Еще один момент, на который хотелось бы обратить внимание, состоит в значительном отличии систем, где граница «газ–вода» находится в поровом пространстве силикагеля (жидкость ограничена менисками с малым радиусом), от систем, где граница «газ – вода» находится вне частицы силикагеля (граница плоская). Различия в химическом потенциале воды в этих системах могут привести к некоторым различиям в температурах разложения гидратов. Согласно

приведенному выше обсуждению, результаты всех проводимых в модельных мезопористых средах экспериментов соответствуют ситуации наличия мениска на ограничивающих водную фазу поверхностях, тогда как в природных условиях при избытке воды поверхность жидкости может и не иметь кривизны. Для учета этого фактора необходимы дальнейшие исследования.

В заключение хотелось бы представить некоторые результаты, пока не нашедшие удовлетворительного объяснения, однако надежно воспроизводимые и достаточно интересные. Сделана попытка изучить влияние степени гидрофобности стенок мезопористой матрицы на свойства диспергированного в ней гидрата (до этого все исследования проводились на матрицах на основе SiO_2 с гидрофильными стенками). Работы проводили в широком диапазоне давлений. Вначале были исследованы кривые разложения гидрата метана, диспергированного в модифицированных мезопористых мезофазах типа A1-S8A-15 – C[2]-SBA-19 и C[2]-SBA-45 (стенки мезопор здесь были покрыты углеродом, последняя цифра в обозначении соответствует массовому содержанию углерода в материале). Дальнейшие работы проводили на различных углеродных матрицах, включая древесный и каменный уголь. Во всех случаях были получены сходные результаты. Первоначально во всех образцах образовывались соединения, температуры разложения которых лежали ниже (C[2]-SBA-19 и C[2]-SBA-45) либо на кривой разложения объемного гидрата метана (древесный и каменный уголь). После длительной (от двух недель до одного месяца) выдержки влажного углеродного образца под высоким (800-900 МПа) давлением метана, в системе образовывалось соединение, кривая разложения которого существенно отличалась от объемного гидрата метана и в широком диапазоне давлений лежала выше этой кривой. Далее будем ссылаться на это соединение как на MeX. В холостых опытах, прово-

дившихся с сухими углеродной матрицей и газом, никаких эффектов не обнаруживалось. Кривые разложения MeX, полученные для различных углеродных материалов, не имели значительных отличий, но изученная для сравнения кривая разложения соединения с криптоном (KrX) лежит несколько выше. Полученные результаты указывают, что при данном давлении температура разложения MeX практически не зависит от размера (и даже наличия) мезопор в углеродной матрице, однако зависит от природы использованного газа. Природа MeX в настоящее время остается неясной, однако можно предположить, что обнаруженное явление связано со «слипанием» частиц гидрата с гидрофобными стенками матрицы и связанной с этим его стабилизацией.

Вопросы для самопроверки

1. Влияние пор среды на температуру разложения диспергированных газовых гидратов.
2. Особенности гидратообразования в пористых средах.
3. Структура и размеры пор нанопористых материалов с высокоорганизованной структурой типа пчелиных сот.
4. Зависимость геометрических характеристик формирующихся частиц гидрата от структуры пористого пространства.

Глава 15

ПРЕВЕНТИВНЫЕ МЕТОДЫ БОРЬБЫ С ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕМ В ТРУБОПРОВОДАХ

15.1. Определение интенсивности нарастания газогидратных отложений на стенках трубопровода

Отложения твердой фазы на стенках каналов играют крайне негативную роль при добыче и транспортировке углеводородного сырья (закупорка труб, выход из строя промыслового оборудования и т.п.). Материальные затраты на предупреждение и борьбу с данными отложениями твердой фазы составляют довольно значительную часть от себестоимости добычи углеводородов в условиях Российской Федерации.

Сужение внутреннего сечения трубопровода из-за гидратоотложений (склероз) приводит к изменению температурного режима на этом участке, что, в свою очередь, способствует еще более интенсивному снижению пропускной способности трубопровода. Для профилактики или удаления образовавшихся склеротических бляшек в каждом конкретном случае необходимо знание физико-химических процессов в различных режимах эксплуатации трубопровода, в частности, требуется определить условия гидратообразования. Если в трубопроводе выполняются условия образования газогидратов, то возникает необходимость определения интенсивности нарастания газогидратных отложений на стенках канала,

что можно осуществить совместным решением уравнений тепломассопереноса в трубопроводе и в газогидратном слое.

Согласно современным представлениям, интенсивность образования гидратных отложений в основном лимитируется условиями теплового баланса между слоем гидратных отложений и потоком углеводородных смесей в трубопроводах, а также окружающей трубопровод породой. Если к поверхности твердой фазы гидратообразователи поступают в достаточном количестве, то интенсивность образования газового гидрата ограничивается лишь интенсивностью теплоотвода от поверхности фазовых переходов. В этом случае полагается, что температура поверхности фазовых переходов T_σ (которая является одновременно температурой внутренней стенки трубопровода на участке, где откладывается газогидрат) изотермична и равна равновесной температуре гидратообразования $T_S(p)$, соответствующей значению давления газа. Интенсивность отложения газогидрата можно определить из условия теплового баланса на поверхности газогидратного слоя.

Однако такое предположение справедливо лишь для трубопроводов, транспортирующих газ с большим влагосодержанием (доля воды составляет несколько процентов), так как из-за образовании твердых отложений происходит обеднение потока влагой, вследствие чего, начиная с некоторого сечения трубопровода, его склероз может происходить при дефиците влаги.

Для определения участка трубопровода, подверженного склерозу, сначала определяем зону гидратообразования, т.е. зону между точками пересечения температурной кривой газа, которая изменяется вдоль всего трубопровода и кривой гидратообразования, характеризующей изменение температуры образования гидратов по длине канала в зависимости от давления. Найденная таким путем зона образования гидратов означает, что на данном участке существуют только термодинамические условия их образования. Фактически для обра-

зования гидратов необходимо еще и наличие системы «газ – вода». Следовательно, после определения зоны гидратообразования необходимо определить зону выделения влаги для данных условий. Найденная зона выделения влаги сравнивается с областью условий гидратообразования. Гидраты будут образовываться только в случае, если зона выделения влаги находится в области условий гидратообразования. При этом образование газовых гидратов может происходить на тех участках, где температура газа вблизи стенки трубопровода ниже температуры росы для влаги, содержащейся в газе.

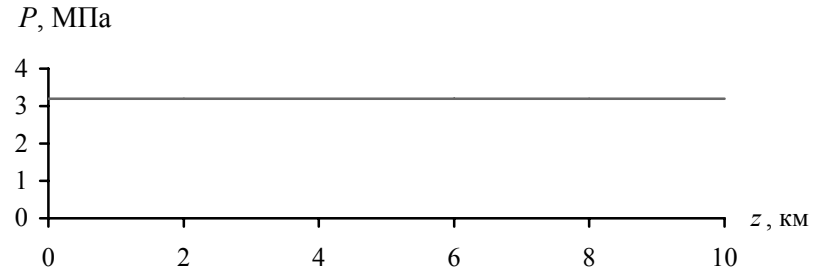
15.2. Расчет образования гидратных отложений

Произведены численные расчеты образования гидратных отложений. Для газа со средней плотностью $\rho_{gA} \approx 0{,}6\ \rho_{\text{В}}$ ($\rho_{\text{В}}$ – плотность воздуха) на основе данных, описывающих равновесные условия гидратообразования, приняли следующие значения: ρ_{s0} = 3,2 МПа, $T_{s0} = 282{,}65$ К, T_{h*}= 8,28. При численных расчетах брали участок трубопровода протяженностью z_1 = 10 км, с диаметром $D = 2a_0 = 0{,}22$ м и толщиной стенок $d = a_1 - a_0 = 0{,}011$ м; температура грунта составила T_G = 279 К (6 ºС), теплоизоляция отсутствовала ($a_2 = a_1$). Для подаваемого в трубопровод газа использовались следующие значения теплофизических параметров: c_g = 2911 Дж/(кг*К); λ_g=0,03 Дж/(м*с*К); μ_g= 1,1*10^{-5}кг/(с*м); R_g = 450 Дж/(кг*К). Для коэффициентов теплопроводности приняли следующие значения: λ_h = 2,2 Дж/(м*с*К); λ_1 = 58,24 Дж/(м*с*К); λ_G = 2 Дж/(м*с*К). Глубина залегания трубопровода h = 1 м. Для эмпирических коэффициентов взяли следующие значения: p_{w*} = 3,94*10^9; T_{w*} = 4228. Для водяного пара приняли следующие значения параметров: R_v = 461 Дж/(кг*К); L_w = 1,7*10^6 Дж/кг.

Для заданных условий значение равновесной температуры гидратообразования в трубопроводе составило

$T_S(p)$ = 282 К (9 ºС). Оно достигается при температуре стенки T_σ в сечении с координатой $z_s \approx 1{,}8$ км (рис. 15.1).

а



б

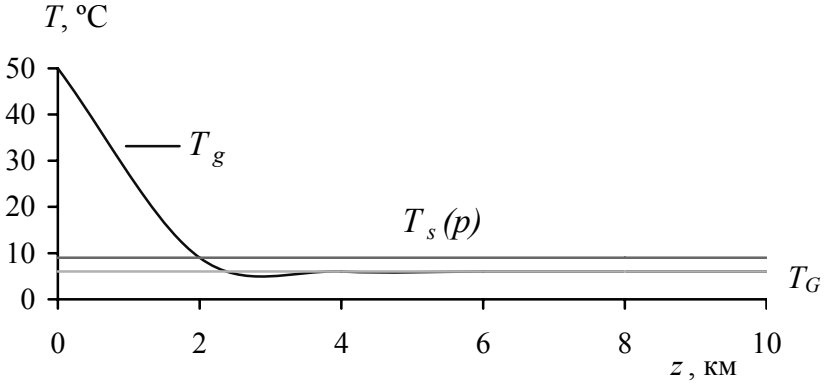


Рис. 15.1. Распределение давления *(а)* и температуры *(б)* вдоль трубопровода в начальный момент времени, когда газогидратный слой отсутствует. Условия гидратообразования выполняются при $z \geq z_s$

На рис. 15.2 приведена зависимость k_v, рассчитанная для распределения давления температуры газа.

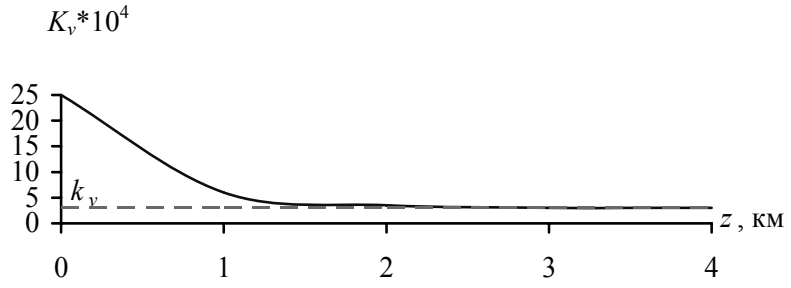


Рис. 15.2. Распределение равновесной концентрации пара в зависимости от текущих значений температуры газа и давления в трубопроводе

Для вышеприведенных параметров газа и массового содержания пара k_{vo}=3*10^{-3} на входе в трубопровод (см. рис. 15.2) точка росы наступает (одновременно в потоке и вблизи стенки трубопровода) уже в нулевом сечении при температуре газа $T_g \approx T_\sigma \approx 50$ °С. Важно отметить, что левая граница зоны выделения влаги соответствует входному сечению ($z = 0$). Таким образом, определяя, где пересекаются зоны выделения влаги и гидратообразования, находим, что образование гидратного слоя начинается на некотором расстоянии $z = z_s \approx 1{,}8$ км от входного сечения трубопровода.

15.3. Способы устранения гидратообразований

На практике для борьбы с газогидратами применяют способы, которые основаны на устранении одного из условий гидратообразования. Так, для предотвращения образования газогидратов можно поддерживать в трубопроводе оптимальный температурный режим (температура внут-

ренней стенки канала T_σ должна быть выше, чем равновесная температура гидратообразования $T_s(p)$, соответствующая давлению в потоке). Этого можно добиться переходом к более низким давлениям перекачки газа в трубопроводе. Метод заключается в следующем. Температура в газопроводе изменяется по известному закону, следовательно, зависимость изменения температуры газа от длины газопровода задана. Этой температуре соответствует определенное равновесное давление, ниже которого при данной температуре гидраты образовываться не могут. **Метод снижения давления** дает положительный эффект при ликвидации гидратной пробки, образовавшейся при плюсовых температурах. Для устранения пробок, образовавшихся в местах, где температура грунта ниже 0 ºС, этот метод не пригоден, так как при разложении гидратов вода переходит в лед и возникает ледяная пробка.

При применении этого способа новое значение давления необходимо подобрать таким образом, чтобы равновесная температура гидратообразования $T_s(p)$ была ниже соответствующего ей значения температуры газа T_g.

В этом случае резкое снижение давления приводит к разложению гидратов. Причем интенсивность разложения будет определяться текущим значением температуры гидратообразования.

При снижении давления разложение газогидратов обусловлено тем, что они становятся неустойчивыми химическими соединениями, поэтому сам процесс не сопровождается какими-либо тепловыми эффектами (выделением или поглощением тепла). В этом случае разложение газогидратов не оказывает никакого воздействия на температурный режим внутри трубопровода, тепловой баланс на внутренней поверхности трубопровода (включая участок, где имеется гидратный слой) запишется в виде:

$$q_{g\sigma} = q_{\sigma G}\,, \qquad (15.1)$$

где $q_{g\sigma}$ и $q_{\sigma G}$ – интенсивность теплопередачи от газового потока к стенке трубопровода и от стенки – в окружающий грунт.

При проведении численных расчетов газа до снижения давления задавались равными: P_0 = 3,2 Мпа; T_0 = 323,15 К; m_g = 0,683 кг/с – массовый расход газа, k_{w0}=3*10^{-3} – массовая концентрация воды в газовой фазе, после снижения – P_0 = 1,2 МПа. Образующиеся газовые гидраты имеют следующие значения теплофизических параметров: ρ_h = 917 кг/м^3 – плотность газогидратов; k_{gh} = 0,1 – массовая концентрация гидратообразующего газа в составе газогидрата.

На рис. 15.3 представлены изменения толщины отложений газогидратов на внутренних стенках трубопровода в различные моменты времени после снижения давления перекачки. Пунктирная линия соответствует толщине газогидратного слоя до снижения давления, время образования которого – два месяца. Разложение газогидратной пробки происходит неравномерно, интенсивнее процесс разрушения протекает в передней части газогидратного слоя. Это обусловлено неравномерностью притока тепла к поверхности газогидратов из газа и грунта. По мере удаления от левой кромки, величина теплового потока снижается. Расчеты также показали, что за 30 часов происходит полное удаление газовых гидратов из трубопровода.

Другим способом сохранения в газопроводе достаточно высокого уровня температур является использование теплоизолированных труб. Также эксплуатация теплоизоляционных труб значительно увеличивает время задержки протаивания мерзлого грунта, что благоприятным образом влияет на устойчивость трубопроводов. Негативной стороной использования теплоизолированных труб является то, что изготовление подобных труб довольно сложно и не всегда экономически оправдано.

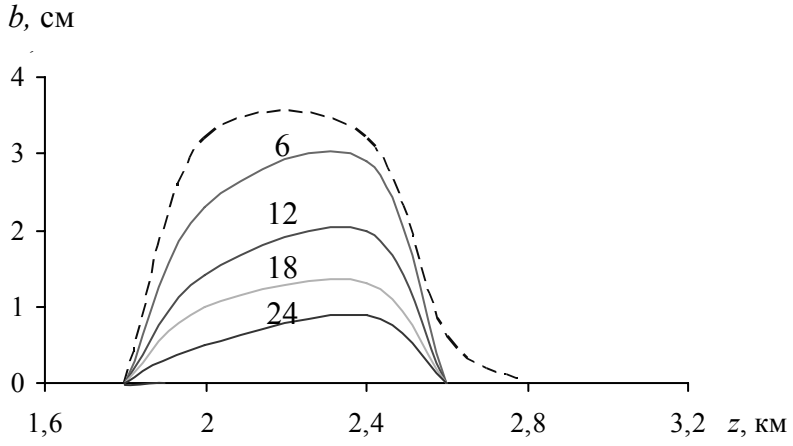


Рис. 15.3. Разложение газогидратной пробки при снижении давления перекачки. Числа на линиях определяют время (в часах) после смены режима перекачки

При отсутствии теплоизоляции на внешней поверхности трубы (см. рис. 15.3) из-за тепловых потерь на начальном участке трубопровода (длиной около 2 км) происходит почти полное остывание газа до температуры гидратообразования. Расчеты показывают, что использование теплоизолированных труб позволяет существенно улучшить температурные условия в трубопроводе. Линии 2 и 3 (рис. 15.4) соответствуют случаям, когда в качестве утеплителя принимали кальматерм (λ_2 = 0,14 Дж/(м*с*К) и порилекс (λ_2 0,04 Дж/(м*с*К) толщиной d = 5 см. Если же использовать утеплитель с коэффициентом теплопроводности λ_2 = 0,024 Дж/(м*с*К), то теплоизоляционный слой толщиной d = 5 см полностью исключит образование газогидрата на всем протяжении трубопровода (линия 4).

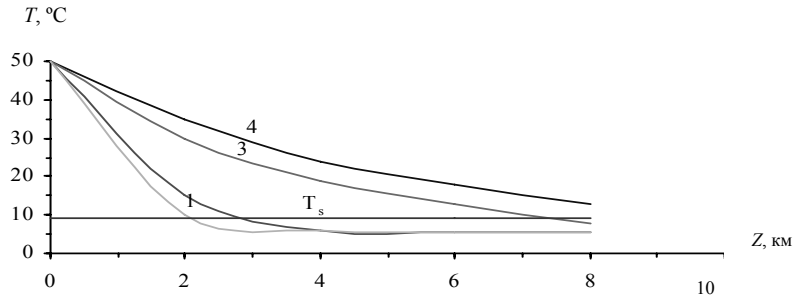


Рис. 15.4. Распределение температуры газа при наличии теплоизоляции с различными показателями коэффициента теплопроводности

На рис. 15.4 представлены результаты исследования влияния теплоизоляции на динамику накопления газовых гидратов на внутренней поверхности трубопровода. Числа на кривых характеризуют время (в сут.) гидратообразования. Пунктирная линия (1) описывает распределение толщины газогидратного слоя при отсутствии теплоизоляции, сплошные линии – при ее наличии.

В качестве утеплителя при расчетах брали порилекс, в этом случае температурный режим в трубопроводе описывается линией 3 (см. рис. 15.4).

Наличие теплоизоляции (рис. 15.5) приводит к тому, что, во-первых, зона гидратообразования смещается ниже по трубопроводу и образование гидратов начинается с сечения $z_s \approx 6{,}4$ км; во-вторых, скорость склеротических процессов снижается. Это следует из сравнения толщины газогидратного слоя, образовавшегося в том и другом случаях за промежуток времени, равный 2 месяцам; в-третьих, расширяется зона гидратообразования.

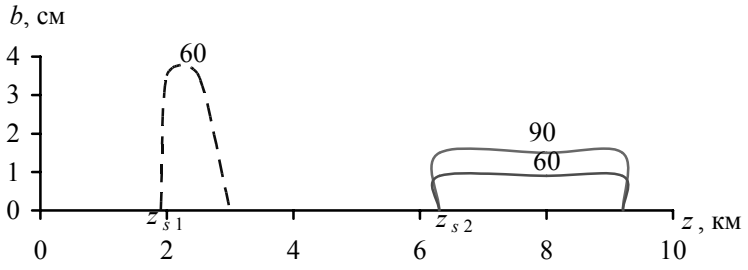


Рис. 15.5. Изменение толщины газогидратного слоя со временем при наличии и отсутствии теплоизоляции трубопровода

Расчеты показали, что при отсутствии теплоизоляции полное зарастание трубопровода происходит за 3 месяца, тогда как за аналогичный период, при наличии утеплителя, толщина газогидратных отложений составит менее 1,5 см, что мало сказывается на пропускной способности трубопровода.

Вопросы для самопроверки

1. Определение участка трубопровода, подверженного гидратоотложениям.
2. Определение расстояния участка образования гидратного слоя от входного сечения трубопровода.
3. Способы устранения гидратообразований в трубопроводах. Метод снижения давления. Использование теплоизоляционных треб.

Глава 16

ЭФФЕКТ САМОКОНСЕРВАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Эффект самоконсервации позволяет существовать газовым гидратам длительное время в неравновесных условиях. Эффект самоконсервации газовых гидратов открывает перспективы для использования гидратных технологий в газовой и нефтяной промышленности. В настоящее время он активно исследуется различными научными и технологическими центрами США, Норвегии, Канады, России, Японии и других стран.

Эффект самоконсервации газовых гидратов состоит в медленном разложении (в некоторых случаях практически полном прекращении разложения) газовых гидратов при снижении внешнего давления ниже давления трехфазного равновесия «газ – лед – гидрат» в области отрицательных (по Цельсию) температур (ниже 270-271 К) вследствие образования пленки льда на поверхности газового гидрата.

Этот эффект независимо обнаружен и первоначально описан в 1986-1992 гг. исследователями Канадского национального исследовательского центра в Оттаве и российскими специалистами ВНИИГАЗа и МГУ им. М.В. Ломоносова (Московская газогидратная группа).

Термин «самоконсервация газогидратов» введен российскими специалистами в результате экспериментов, в которых было обнаружено практически полное прекращение разложения газовых гидратов после их покрытия оболочкой

льда в начальной стадии разложения. Таким образом, под самоконсервацией понимается длительное сохранение газовых гидратов при отсутствии внешнего давления газа-гидратообразователя (обычно при атмосферном давлении) без значительного изменения их газосодержания в отсутствие сублимации льда. В настоящее время особенности кинетики разложения гидратов активно изучают во всем мире, однако в зарубежной литературе существует некоторый разброс терминологии: рассматриваемый эффект называют как самоконсервацией (self-preservation phenomenon), так и аномальной консервацией газовых гидратов (anomalous preservation).

В 1987 г. на основе полевых и лабораторных данных были сделаны предположения о возможности длительного существования в многолетнемерзлых породах так называемых реликтовых газовых гидратов (находящихся вне современной зоны термодинамической стабильности газовых гидратов). Таким образом, эффект самоконсервации гидратов имеет геологическое значение. В дальнейшем были разработаны технологические приложения эффекта самоконсервации газогидратов.

В 1999 г. были сделаны попытки обосновать возможность так называемой принудительной консервации газогидратов как при отрицательных, так и при положительных (по Цельсию) температурах. Резкое замедление разложения газогидрата предложено осуществлять за счет покрытия его поверхности термодинамически стабильной оболочкой другой твердой фазы (например, гидратом другого состава), а не только гексагонального льда. При этом давление в системе может быть и выше атмосферного. Есть также предположение, что возможна консервация газогидратов и в водном растворе жидкого гидратообразователя. Кроме того, отмечено, что начальная стадия самоконсервации гидрата гексагональным льдом в зависимости от условий может протекать через различные промежуточные метастабильные фазы льда

(аморфный и (или) кубический лед – переохлажденная вода). В настоящее время следует говорить о нескольких различных термодинамических условиях консервации газогидратов.

Американские исследователи Л. Штерн и др. (L. Stern et al.) провели исследования разложения и стабильности газогидратов, результаты которых до некоторой степени свидетельствуют о возможности другого (не «льдозащитного») механизма консервации гидратов при отрицательных (по Цельсию) температурах.

Специальными методическими приемами (например, поэтапным снижением давления) можно сузить границы области аномально медленного разложения гидрата метана, а также более детально исследовать особенности появления кубического и (или) аморфного льда на поверхности диссоциирующего гидрата. С учетом накопленного экспериментального материала в настоящее время целесообразно ставить задачу управления процессом консервации газогидрата. На этом пути могут быть разработаны технические решения по оптимальной самоконсервации (и принудительной консервации) газогидратов, в том числе «плохо консервируемых» гидратов легкосжижающихся газов (этан, пропан, диоксид углерода и их смеси с метаном). Соответствующие эксперименты в настоящее время проводятся Московской газогидратной группой.

16.1. Газогидратные технологии хранения и транспорта природного газа

Исследователями из Норвежского университета науки и технологии в результате проведенных экспериментов были предложены две гидратные технологии хранения и транспорта природного газа, основанные на самоконсервации газовых гидратов при атмосферном давлении и температурах 258-263 К.

Первая технология – газ во льду – заключается в следующем: углеводородный газ впрыскивается в реактор, в котором постоянно перемешивается вода. Рабочие условия в реакторе 5 МПа и 283 К. Смесь воды и льда также поступает в реактор для охлаждения системы до нужной для образования гидратов температуры. Газоводяная смесь может проходить от одного до трех реакторов для увеличения концентрации гидратов. После третьего реактора смесь гидрата с водой подвергается сепарации. Так как плотности воды и гидрата близки и их разделение представляет серьезную проблему, рассматривается возможность применения газового конденсата. После сепарации проводятся осушка, замораживание гидрата до 258 К и снижение давления. Затем гидрат таблетируется (гранулирование) в зависимости от выбора способа хранения и погрузки на морские суда. По технико-экономическим оценкам Гудмандссона и др. технология хранения и транспорта природного газа в гидратном состоянии на 25% дешевле его транспорта и хранения в сжиженном состоянии.

Вторая технология – транспорт попутного нефтяного газа в виде смеси законсервированного газогидрата с нефтью. Смесь гидрата попутного газа с сырой нефтью готовится на морских платформах, перекачивается при отрицательных температурах на челночный танкер и перевозится на берег в хранилища, откуда поступает в перерабатывающий комплекс. По оценкам Гудмандссона и др., эта гидратная технология транспорта газа будет наиболее эффективна при перевозке на расстояния более 200 км.

Предлагаются также технологии организации искусственных хранилищ газа вблизи крупных потребителей. Суть технологии заключается в подаче магистрального метана в цех по созданию крупных монолитных гидратных блоков, их замораживании с соблюдением условий самоконсервации и загрузке этих блоков в герметичный склад, где поддерживается температура в диапазоне -5... -20 °С. Разложение гидра-

та обеспечивается электронагревательными элементами. Выделившийся газ поступает в сеть низкого давления. Хранилища могут быть построены также в районах многолетней мерзлоты, где не требуется искусственное охлаждение склада. В настоящее время специалистами из Японии подобные технологии развиваются и совершенствуются.

Таким образом, эффект самоконсервации позволяет существовать газовым гидратам длительное время в метастабильном состоянии при температурах ниже 271 К и атмосферном давлении. В настоящее время экспериментально выявлено, что наиболее вероятным механизмом самоконсервации газогидратов является образование пленки льда на поверхности гидрата после его начального поверхностного разложения. Стабильность газогидратов после самоконсервации зависит от многих факторов (микроструктура гидрата, температура и давление хранения, наличие сублимации и др.) и может регулироваться условиями консервации и хранения. Для понимания деталей механизмов диссоциации и консервации газовых гидратов необходимы дальнейшие исследования.

Благодаря эффекту самоконсервации расширяются границы существования газовых гидратов в природных условиях. Гидраты могут существовать в ядрах ледяных комет и льдах планет в метастабильном состоянии. В криолитозоне Земли существуют так называемые реликтовые газовые гидраты, находящиеся в многолетнемерзлых породах выше современной зоны стабильности газовых гидратов, где их существование считалось ранее невозможным. Внутримерзлотные газогидратные скопления могут являться источником повышенной газоопасности при бурении и эксплуатации скважин на северных месторождениях. Кроме того, неглубоко залегающие газогидратные залежи могут использоваться для отработки методов разведки и добычи газа из газовых гидратов. Благодаря самоконсервации гидратов имеются возможности для изучения искусственных гидратонасыщен-

ных дисперсных пород по методикам, принятым в геокриологии для мерзлых пород и адаптированным для мерзлых гидратосодержащих пород.

Эффект самоконсервации газовых гидратов открывает новые перспективы для использования гидратных технологий в газовой и нефтяной промышленности. В настоящее время развиваются технологии хранения и транспорта природного и попутного нефтяного газа в газогидратном состоянии при атмосферном давлении и температурах 253-268 К. Возможность сохранения больших объемов газа в гидратной форме (до 160 $м^3$ газа в 1 $м^3$ гидрата) при атмосферном давлении существенно сокращает расходы на хранение и транспортировку газа.

Вопросы для самопроверки

1. Введение термина «самоконсервация газогидратов».
2. Варианты консервации газогидратов.
3. Технология самоконсервации газовых гидратов из газоводной смеси.
4. Гидратная технология транспорта газа.

Глава 17

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕНТАБЕЛЬНОСТИ ДОБЫЧИ ГАЗА ИЗ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

При современном уровне нефтегазовых технологий трудно ожидать, что себестоимость добываемого газа из гидратов будет сопоставима с аналогичным показателем традиционных газовых месторождений. Это обусловлено большими проблемами и сложностями, возникающими перед разработчиками и исследователями. Однако уже сейчас газовые гидраты можно сравнить с другим нетрадиционным источником газа – метаном угольных пластов. Еще двадцать лет назад считалось, что добывать метан из угольных бассейнов технически сложно и невыгодно. Теперь только в США ежегодно добывается порядка 45 млрд. $м^3$ из более 10 тыс. скважин, что достигнуто за счет развития нефтегазовой науки и создания новейших технологий газодобычи. По аналогии с угольным метаном можно сделать вывод (табл. 17.1), что добыча газа из гидратов может оказаться вполне рентабельной и начнется в ближайшей перспективе.

Таблица 17.1

Сравнительная характеристика метана угольных пластов и природных газогидратов

Параметры	Метан угольных пластов	Газогидратные залежи
Глубина залегания, м	200-1500	200-1100*
Среднесуточный дебит скважины, тыс. $м^3$/сут.	8-10	0,1-220**
Среднесуточный дебит воды, $м^3$/сут.	3,5-9,5	0,001-0,014
Мировые запасы, трлн. $м^3$	260	10-1000
Удельное содержание метана в 1 т породы, $м^3$	6-14	12-13***

* Для континентальных месторождений.
** Для гидратного пласта мощностью 10 м и при комбинированном методе разработки.
*** При гидратонасыщенности 80% и пористости 35%.

Вопрос для самопроверки

- Сравнительная характеристика метана угольных пластов и природных газогидратов.

Глава 18

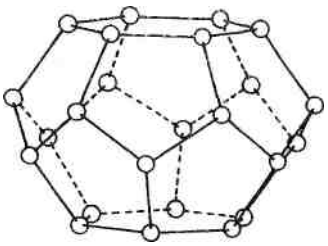
СТРУКТУРА РЕШЕТКИ В ГИДРАТАХ I И II ТИПОВ

Способность воды образовывать гидраты объясняется наличием в ней водородных связей. Водородная связь заставляет молекулы воды выстраиваться в геометрически правильные структуры. В присутствии молекул некоторых веществ эта упорядоченная структура стабилизируется и образуется смесь, выделяемая в виде твердого осадка.

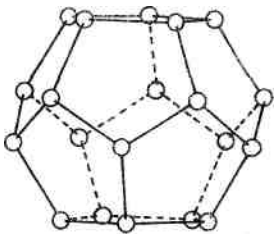
Молекулы воды в таких соединениях называются «хозяевами», а молекулы других веществ, стабилизирующие кристаллическую решетку, – «гостями». Молекулы-гости называются «гидратообразующими веществами» или «гидратообразователями». Кристаллические решетки гидратов имеют сложное, трехмерное строение, где молекулы воды образуют каркас, в полостях которого находятся заключенные молекулы-гости.

Гидраты классифицируют по типам в зависимости от расположения молекул воды в кристаллической решетке и, соответственно, строения решетки. В нефтегазовой промышленности широко встречаются два типа гидратов. Их называют гидратами I и II типа, а иногда структурами I и II. Существует также третий тип гидратов, который называется тип H (структура H), однако он встречается намного реже.

Типы полиэдрических ячеек, образующих структуру решетки в гидратах I и II типов, показаны на рис. 18.1.

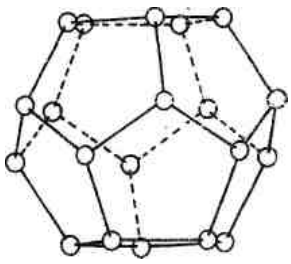


Тетракаидекаэдр
14-гранник
(большая полость)

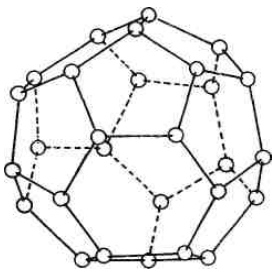


Додекаэдр
12-гранник
(малая полость)

ГИДРАТ I ТИПА



Гексакаидекаэдр
16-гранник
(большая полость)



Додекаэдр
12-гранник
(малая полость)

ГИДРАТ II ТИПА

Рис. 18.1. Типы полиэдрических ячеек, образующих структуру решетки в гидратах I и II типов

Одна из причин, в силу которых долгое время не удавалось установить кристаллическую структуру гидратов, заключается в их нестехиометричности. Это означает, что для образования стабильного гидрата не обязательно, чтобы все полости решетки были заняты молекулами-гостями. Степень заполнения полостей является функцией температуры и давления.

Вопросы для самопроверки

1. Строение кристаллических решеток гидратов.
2. Типы полиэдрических ячеек, образующих структуру решетки в гидратах.

Глава 19

ПРИРОДНОЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ СЫРЬЕ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Развитию вновь созданных технологий будет способствовать использование возможностей нового вида углеводородного сырья – его высокомолекулярной разновидности. Как показали результаты фундаментальных исследований, Оренбургское нефтегазоконденсатное месторождение (ОНГКМ) содержит не только крупные залежи газа и конденсата, но и соизмеримые с ними по величине запасы природного высокомолекулярного сырья (ВМС) неуглеводородного и углеводородного состава.

Карбонатное породообразующее вещество, слагающее матрицу продуктивных отложений отдельных газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений, является сложнопостроенным природным полимерным образованием. Здесь на различных этапах химического «старения» формируются первичные высокомолекулярные соединения, такие как литосмолы, литоасфальтены, твердые парафины. Одновременно с этим сюда же «сбрасываются» низкомолекулярные газообразные и жидкие углеводороды, которые удерживаются высокомолекулярными веществами до осмотически набухшего гелеобразного вида. Как установлено, в пластовых условиях газоконденсатонасыщенная породообразующая субкапиллярнопоровая матрица находится именно в таком, коллоидном состоянии.

ВМС газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений – это уникальное по своим свойствам природ-

ное образование, особый тип нефтей, содержащих, в том числе, крайне сложные объемные высокомолекулярные фуллереноподобные соединения C_{60}, C_{80}, C_{100}. В стандартной геохимической классификации это компоненты хлороформных битумоидов (асфальтены, смолы, твердые парафины, масла). Температура кипения высокомолекулярного сырья больше 360 °С.

Суммарные геологические запасы ВМС Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения составляют 2,56 млрд т, что более чем в 2,5 раза превосходит имеющиеся здесь залежи газа, конденсата и нефти, вместе взятые. Высоко содержание цветных, благородных, а также редких и редкоземельных металлов. Концентрация некоторых из них настолько велика, что вполне сравнима с их объемами в месторождениях рудных полезных ископаемых.

Для добычи высокомолекулярного сырья ОНГКМ, вследствие преобладания в нем матричных литосмол и литоасфальтенов, необходимо использовать более активные реагенты, способствующие растворению и извлечению из пласта всех высокомолекулярных компонентов. Как показали экспериментальные данные, такими растворителями могут быть жидкие ароматические углеводороды (бензол, толуол и др.), а также углеводородный газ, содержащий непредельные УВ (этилен, пропилен).

На сегодняшний день скважина № 2062 уже больше года работает со среднесуточным дебитом конденсата примерно 100 $м^3$/с. После закачки растворителя добыто более 7 тыс т высокомолекулярного сырья.

Следует отметить, что природное ВМС отличается от сырья нефтяных месторождений (тяжелых фракций нефтей). Оно уникально с точки зрения аномально высоких сорбционных свойств и может быть использовано при развитии перспективных технологий нового поколения (в композитных материалах, в качестве сорбентов, заполнителей с целью увеличения емкостей для перевозки и хранения метана).

Развитию вновь созданных технологий будет способствовать использование возможностей нового вида сырья – природное высокомолекулярное сырье (ВМС).

Вопросы для самопроверки

1. Высокомолекулярное сырье (ВМС) Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения.
2. Реагенты для добычи ВМС.
3. Сорбционные свойства ВМС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все возрастающий интерес к проблеме газовых гидратов связан с признанием того факта, что в долгосрочной перспективе природные газовые гидраты могут стать новым источником природного газа благодаря весьма значительным ресурсам, неглубокому залеганию и концентрированному состоянию в них газа. Кроме того, накапливаются данные, свидетельствующие о важной роли процессов образования и разложения газовых гидратов в глобальных природных процессах.

В течение ряда лет уже действуют национальные газогидратные программы в США, Японии и Индии. Активизируются исследования в Китае и Южной Корее. В Конгрессе США законодатели поставили хотя и амбициозную, но вполне реализуемую для США задачу: в XXI веке быть мировым лидером в разведке и создании технологий освоения природных газовых гидратов. На практическую реализацию этой задачи выделено значительное государственное финансирование.

В последние годы по газогидратной проблематике ежегодно проводится 3-4 региональных и международных конференции (последние прошли в Японии, США, Канаде, Германии, Франции), организован ряд постоянно действующих школ (например, начиная с 1996 г. два-три раза в год работает Международная школа-семинар «Controlling Hydrates, Waxes and Asphaltenes»). Доклады по различным аспектам газовых гидратов представляются на международные конференции по супрамолекулярной химии, соединениям включе-

ния, термодинамике, теплофизике, геокриологии, а также на нефтяных, газовых и геологических симпозиумах и конгрессах.

Анализ литературных источников показывает, что ежегодно по газогидратной тематике в мире публикуется не менее 500-600 работ (что в 2-2,5 раза превышает «фоновое» значение 10-15-летней давности). С «подключением» к данной тематике все более новых специалистов самого разного профиля резко обострилась проблема информационного обеспечения. В настоящее время европейским сообществом при активном привлечении российских специалистов решаются вопросы создания информационных баз, включающих данные по аспектам газогидратной проблемы. Координация работ исследовательских газогидратных групп и создание информационной системы по газовым гидратам осуществляется в рамках проекта CODATA. Российские газогидратные группы часть исследований проводят в тесном сотрудничестве с европейскими, американскими, канадскими, индийскими и японскими коллегами.

Исследования газовых гидратов можно разделить на три взаимосвязанных направления:

1) фундаментальные исследования (строение, физико-химические свойства, термодинамика и кинетика образования и разложения газовых гидратов);

2) технологические исследования газовых гидратов (предупреждение гидратообразования и ликвидация газогидратных отложений, газогидратные технологии);

3) изучение природных газовых гидратов (поиск, разведка, анализ возможностей освоения газогидратных залежей, моделирование природных процессов гидратонакопления в лабораторных условиях), влияние газовых гидратов на глобальные геологические и экологические процессы.

Анализ всех известных газогидратопроявлений показал, что имеется два типа скоплений гидратов: скопления, связанные с очагами разгрузки флюидов на дне морей, которые

формируются вблизи дна и контролируются флюидопроводниками (грязевые вулканы, диапиры, разломы), и скопления, прямо не связанные с очагами разгрузки (находящиеся на значительной поддонной глубине), но также контролируемые потоками флюидов. Наличие скоплений второго типа подтверждается результатами глубоководного бурения, выявившего приуроченность таких скоплений к зонам опреснения и к относительно грубозернистым отложениям. Форма и размер скоплений, а также распределение гидратосодержащих пластов в их пределах, определяются потоками газовых флюидов (концентрированными и рассредоточенными) и параметрами диффузионного ореола рассеяния.

Следует отметить также, что природные газовые гидраты должны рассматриваться не сами по себе, а как одна из форм существования природного газа в недрах (наряду со свободным, водорастворенным и сорбированным газами), жестко детерминированная термодинамическими и геологическими условиями. Можно полагать, что газогидратоносность акваторий определяется именно скоплениями газовых гидратов, а не равномерным их распределением в породах. Образование скоплений гидратов и их расположение контролируются, помимо собственно термобарических условий, неоднородностями геологического пространства: температурным полем, определяющим растворимость газа в воде; полем проницаемости, определяющим условия миграции флюидов; соленостью вод, также влияющей на растворимость газа; условиями генерации газа.

Для решения ряда существующих проблем поиска, картирования и разработки субаквальных газогидратных залежей, а также для перехода в исследовании морских газогидратов от уровня «геологии» к уровню «разработки», по мнению исследователей, необходимы следующие шаги:

1. Типизация газогидратных залежей по принципам, отражающим возможные варианты их картирования, ресурсных оценок и разработки. Для субаквальных газогидратных

залежей выделены два основных генетических вида залежей: субаквально-биохимические и субаквалыю-катагенные – и показано, что именно с последним видом газогидратных скоплений в первую очередь связаны основные перспективы разработки субаквальных газогидратов.

2. Анализ возможных механизмов формирования химического состава гидратного газа в том или ином типе залежей. В различных условиях возможно образование как «чистых» метановых газогидратных залежей, так и формирование гидратных залежей со сложным составом газа-гидратообразователя.

3. Оценка возможности использования скоплений субаквальных газогидратов как индикаторов более глубоких залежей нефти и газа. При прогнозировании подгидратных скоплений углеводородов необходимо учитывать не только наличие каналов их миграции, но и существование в разрезе покрышек и ловушек для перехвата и аккумуляции глубинных углеводородов.

4. Анализ методов разработки субаквальных газогидратных залежей в зависимости от генезиса и химического состава газа-гидратообразователя, а также от удаленности газогидратных скоплений от береговой линии.

Свойства природного газа в определенных условиях образовывать твердые соединения активно используются в сфере новых технологий. Норвежские исследователи, например, разработали технологию преобразования природного газа в газогидрат, позволяющую транспортировать его без использования трубопроводов и хранить в наземных хранилищах при нормальном давлении (газ при этом преобразуют в замороженный гидрат и смешивают с охлажденной нефтью до консистенции жидкой глины). Выход на коммерческий уровень завода по переработке природного газа в газонефтяную смесь планировался в 2003 г.

Предлагается также использовать газовые гидраты как химическое сырье для опреснения морской воды и разделения газовых смесей.

Несмотря на привлекательность использования газогидратов в качестве топлива, разработка новых месторождений может привести к ряду негативных последствий. Неизбежное выделение метана из ГГЗ в атмосферу усилит парниковый эффект. Проходка нефтяных и газовых скважин через гидратосодержащие слои под морским дном может вызвать оттаивание гидратов и деформации скважин, что повышает риск аварийных ситуаций на платформах. Строительство и эксплуатация глубоководных добывающих платформ в районах распространения гидратосодержащих слоев, где имеется уклон морского дна, чревато образованием подводных оползней, которые могут уничтожить платформу.

В настоящее время за рубежом уделяется большое внимание изучению природных газовых гидратов – и как перспективных источников газа, и как фактора, осложняющего морскую добычу нефти и газа. При наличии в России значительных запасов «традиционного» газа поиск нетрадиционных энергоносителей и разработка методов их освоения могут показаться сейчас неактуальными. Однако начало разработки газогидратных месторождений может стать и началом нового этапа передела мирового газового рынка, в результате которого позиции России окажутся заметно ослабленными.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- газовые гидраты являются единственным не разрабатываемым источником природного газа на Земле, который может составить реальную конкуренцию традиционным месторождениям. Значительные потенциальные ресурсы газа в гидратных залежах надолго обеспечат человечество высококачественным энергетическим сырьем;
- освоение газогидратных месторождений требует разработки новых, гораздо более эффективных, по сравнению с существующими, технологий разведки, добычи, транс-

портировки и хранения газа, которые смогут применяться и на традиционных газовых месторождениях, в том числе на тех, отработка которых сейчас не рентабельна;

- добыча газа из гидратных залежей способна очень быстро изменить ситуацию на газовом рынке, что может повлиять на экспортные возможности России.

Материальные затраты на предупреждение и борьбу с отложениями твердой фазы – газовыми гидратами (закупорка труб, выход из строя промыслового оборудования и т.д.) составляют довольно значительную часть от себестоимости добычи углеводородов в условиях РФ.

Методы предупреждения образования гидратов углеводородов в скважинах и трубопроводах, анализ и расчеты по оптимизации физико-химических и технологических процессов способствуют улучшению технико-экономических показателей нефтегазового комплекса.

В акваториях Мирового океана на глубине до 700 м в донных осадочных породах рассредоточено 98% запасов газогидратов, а в прибрежной материковой полосе – всего лишь 2%. Прибрежные ресурсы газогидратов оцениваются примерно в 300 трлн. $м^3$ газа, что в несколько раз превышает доказанные запасы природного газа. Отсюда повышенный интерес во всем мире к проблеме извлечения газовых гидратов. Освоение запасов газогидратов, залегающих на суше Приполярья, могло бы полностью удовлетворить потребность в энергии районов Крайнего Севера, Чукотки, Приморья, Дальнего Востока и ликвидировать энергодефицит в этих регионах. Проблема разработки газогидратных месторождений имеет глобальное значение. Отсутствие до сих пор в мире промышленных технологий извлечения газа из них свидетельствует о сложности этой задачи. Представляется, что наиболее эффективным методом является термическое воздействие на газогидратную залежь с помощью частичного сжигания углеводородов непосредственно в залежи.

Начавшееся «оживление» научно-исследовательских и инженерных работ в России по проблеме технологии разработки газогидратных месторождений должно быть подтверждено не только соответствующим финансированием, но и испытаниями в естественных условиях. На стадии обоснования различных технических решений необходимо корректное термодинамическое, теплофизическое и математическое моделирование условий газогидратных залежей.

Разрабатываемые в настоящее время в России и за рубежом технологии добычи газовых гидратов основаны на прогреве газогидратной залежи с помощью внешнего теплоносителя. Рассмотрены первые эксперименты таких технологий, которые проведены на месторождении Маллик (Канада).

Задача, стоящая перед учеными и инженерами, предельно актуальна и значима, так как удачное ее разрешение может положительно повлиять на формирование мирового ТЭК, продлив «газовую паузу» еще на 150-200 лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аладко Е.Я., Дядин Ю.А., Журко Ф.В., Ларионов Э.Г., Мельгунов М.С., Манаков А.Ю., Нестеров А.Н., Фенелонов В.Б.* Равновесные условия разложения газовых гидратов, диспергированных в мезопористых средах // Газовые гидраты (спец. вып.). Приложение к ж-лу «Газовая промышленность», 2006. – С. 18-27.
2. *Алиев З.С., Шеремет В.В.* Определение производительности горизонтальных скважин, вскрывших газовые и газонефтяные пласты. – М.: Недра, 1995.
3. *Андриасов Р.С., Мищенко И.Т., Петров А.И.* и др. Справочное руководство по проектированию и разработке нефтяных месторождений. Добыча нефти / Под общ. ред. Ш.К. Гиматудинова. – М.: Недра, 1983.
4. *Басниев К.С., Бозиев С.Н., Медведев Б.И., Нагаев В.Б.* Распределение температуры вдоль скважины при закачке горячего теплоносителя с целью теплового воздействия на гидратную залежь // Газовые гидраты (спец. вып.). Приложение к ж-лу «Газовая промышленность», 2006.
5. *Басниев К.С., Истомин В.А., Щебетов А.В.* От газогидратного месторождения Маллик – к будущему газовой промышленности // Газовая промышленность. – 2004. – № 2.
6. *Басниев К.С., Ермолаев А.И., Кульчицкий В.В., Щебетов А.В.* К вопросу разработки газогидратных залежей // Газовые гидраты (спец. вып.). Приложение к ж-лу «Газовая промышленность». – 2006.
7. *Басниев К.С., Кульчицкий В.В.* Новый метод разработки газогидратных месторождений // Наука и техника в газовой промышленности. – 2003. – № 2. – С. 57-62.

8. *Басниев К.С., Кульчицкий В.В., Щебетов А.В., Нифантов А.В.* Способы разработки газогидратных месторождений // Газовая промышленность. – 2006. – № 7. – С. 22-24.

9. *Басниев К.С., Медведев Б.И., Нагаев В.Б.* Моделирование разложения газовых гидратов в пористой среде // Всерос. конф. по газовым гидратам. – Новосибирск, 2004.

10. *Басниев К.С., Щебетов А.В.* Перспективы освоения газогидратных залежей // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 2.

11. *Бондарев Э.А., Габышева Л.Н., Каниболотский М.А.* Моделирование образования гидратов при движении газа в трубах // Известия АН СССР. МЖГ. – 1982. – № 5. – С. 105-112.

12. *Богданов Ю.М., Жиленко Е.А., Игошин А.И., Чернышова В.А., Щербак С.Б.* Ингибиторосберегающие способы отбора газа на ПХГ в каменной соли // Газовая промышленность. – 2005. – № 7. – С. 51-53.

13. *Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А.* Субмаринные газовые гидраты. – СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. – 199 с.

14. *Голубев В.А.* Свидетельства присутствия газогидратов в верхнем слое донных осадков озера Байкал: Результаты измерений теплопроводности in situ // Докл. РАН. – 1998. – Т. 358. – № 3. – С. 384-388.

15. *Гольмшток А.Я., Дучков А.Д.* Газогидраты и тепловой поток озера Байкал // Программа и тезисы Российского семинара «Газовые гидраты в экосистеме Земли». – Новосибирск, 1997. – 24 с.

16. *Гольмшток А.Я., Дучков А.Д., Рощина Н.А.* О возможности обнаружения донных скоплений газовых гидратов геотермическим методом // Вопросы геофизики. – Вып. 38 / Под ред. В.Н. Трояна и др. – СПб., 2005 (Ученые записки СПбГУ; № 438). – С. 130-147.

17. *Дучков А.Д.* Газогидраты в осадках озера Байкал // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47. – № 3. – С. 91-100.

18. *Егоров А.В., Рожков А.Н., Вогт П.Р., Крейн К.* Газогидраты непосредственно на морском дне: природное явление и его теоретическое объяснение. – М.: Институт проблем механики РАН (препринт 616), 1998. – 22 с.

19. Зарубежная информация. – 2001. – № 4.

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

21. *Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Н.А., Квон В.Г., Чувилин Е.М.* Эффект самоконсервации газовых гидратов // Газовые гидраты (спец. вып.). Приложение к ж-лу «Газовая промышленность», 2006.

22. *Казарян В.А.* Подземное хранение газов и жидкостей. – М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2006. – 432 с.

23. *Калмычков Г.В., Егоров А.В., Кузьмин М.И., Хлыстов О.М.* Генетические типы метана озера Байкал // Докл. РАН. – 2006. – Т. 411. – № 5. – С. 672-675.

24. *Клеркс Ж., Земская Т.И., Матвеева Т.В.* и др. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал // Докл. РАН. – 2003. – Т. 393. – № 6. – С. 822-826.

25. *Крейнин Е.В.* Нетрадиционная термическая технология добычи трудноизвлекаемого углеводородного сырья // Газовая промышленность. – 2005. – № 3.

26. *Крейнин Е.В.* Перспективы разработки технологии промышленной добычи газовых гидратов // Газовая промышленность. – 2007. – № 1.

27. *Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Гелетий В.А.* и др. Первая находка газогидратов в осадочной толще озера Байкал // Докл. РАН. – 1998. – Т. 362. – № 4. – С. 541-543.

28. *Ларионов В.Р., Федосеев С.М., Иванов Б.Д.* Перспективы практического использования газовых гидратов в горном деле. – Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 1993. – 224 с.

29. *Лужковой Е.А.* Повышение эффективности технологии применения метанола для предупреждения гидратооб-

разования при низкотемпературной обработке газа: Автореф. дис. … канд. техн. наук. – М., 2006.

30. *Мазуренко Л.Л., Соловьев В.А., Матвеева Т.В.* Газовые гидраты Мирового океана // Газовые гидраты (спец. вып.). Приложение к ж-лу «Газовая промышленность». – 2006. – С. 2-6.

31. *Макогон Ю.Ф.* Природные газогидраты: открытие и перспективы // Газовая промышленность. – 2001. – № 5.

32. *Макогон Ю.Ф., Саркисьянц Г.А.* Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа. – М.: Недра, 1966.

33. *Макогон Ю.Ф., Холдич С., Макогон Т.Ю.* Кинетика и морфология вторичных кристаллов газовых гидратов // Газовые гидраты (спец. вып.). Приложение к ж-лу «Газовая промышленность», 2006. – С. 51-54.

34. *Малюков В.П., Рыгзынов Ч.Ц.* Перспективы разработки газогидратных месторождений // Материалы 2-й Международной конференции. Стратегия развития минерально-сырьевого комплекса в 21 веке. – М.: РУДН, 11-15 октября 2006 г. – С. 139-140.

35. *Малюков В.П., Эстиакуззаман М.М.* Методы предупреждения образования гидратов углеводородов // Материалы II Международной конференции. Стратегия развития минерально-сырьевого комплекса в XXI веке. – М.: РУДН, 2006. – С. 306-308.

36. *Матвеева Т.В., Соловьев В.А.* Газовые гидраты Охотского моря: закономерности формирования и распространения // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47. – № 3. – С. 101-111.

37. *Минигулов Р.М., Лебенкова И.В., Баскаков А.П., Истомин В.А., Квон В.Г.* Предупреждение гидратообразования в системах сбора и промысловой подготовки газа Заполярного месторождения // Газовые гидраты (спец. вып.). Приложение к ж-лу «Газовая промышленность», 2006. – С. 62-64.

38. *Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М.* Диссоциация газовых гидратов при атмосферном давлении // Газовые гидраты. – 2005.

39. *Мусакаев Н.Г., Уразов Р.Р.* Превентивные методы борьбы с гидратообразованием в трубопроводах // Нефть и газ. – 2006. – № 1. – С. 50-56.

40. *Надежный А.М., Бондаренко В.И.* Газовые гидраты в Прикамчатско-Парамуширской части Охотского моря // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 306. – № 5. – С. 1192-1196.

41. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных сред. – Т. 1. – М.: Наука, 1987. – 464 с.

42. *Нифантов А.В.* Математическое моделирование разработки газогидратных месторождений // Газовая промышленность, 2007. – № 1.

43. *Перлова Е.В., Леонов С.А., Махонина Н.А., Якушева В.С.* Субаквальные газогидратные залежи – от геологии до разработки. Проблемы геологии природного газа России и сопредельных стран: Сб. науч. тр. – М.: ВНИИГАЗ, 2005. – С. 282-297.

44. *Пузанов М.Ю.* Нетрадиционный источник газа: природные газовые гидраты. http://kaktus.chita.ru/img/ist_gaz.doc

45. *Соловьев В.А.* Газогидратоносность недр Мирового океана // Газовая промышленность. – 2001. – № 12.

46. *Соловьев В.А.* Глобальная оценка количества газа в субмаринных скоплениях газовых гидратов // Геология и геофизика. – 2002. – V. 43 (7). – С. 609-624.

47. *Стокли К.О., Джинсен Р.Г.* Проектирование заканчивания горизонтальных скважин с учетом условий бурения и капитального ремонта // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1992. – № 4.

48. *Схаляко А.С.* Исследование условий образования гидратов природных газов в пористой среде и их влияние на продуктивную характеристику скважин: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1974.

49. Тектоническое районирование и углеводородный потенциал Охотского моря: к 60-летию основания Института морской геологии и геофизики ДВО РАН. – М.: Наука, 2006. – 130 с.

50. *Унароков К.Л.* Исследоване процесса диссоциаиции гидратов в системах добычи и транспорта природных газов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1981.

51. *Федосеев С.М., Ларионов В.Р.* Новая позиция в квалификации гидратосодержащих горных пород // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: МГГУ, 2002. – № 8. – С. 184-186.

52. *Федосеев С.М., Ларионов В.Р.* Исследование гидратообразования в пористой среде // Газовые гидраты (спец. вып.). Приложение к ж-лу «Газовая промышленность», 2006. – С. 28-31.

53. *Хлыстов О.М.* Новые находки газовых гидратов в донных осадках озера Байкал // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47. – № 8. – С. 979-981.

54. *Черский Н.В., Царев В.П., Михайлов В.А.* Роль зон гидратообразования в формировании ресурсов природных газов и оценка возможностей эксплуатации газогидратных залежей // Поиски и оценка ресурсов газа в газогидратных залежах. – Якутск, 1978. – С. 3-68.

55. *Шагапов В.Ш., Уразов Р.Р.* Характеристика газопровода при наличии гидратных отложений // Теплофизика высоких температур. – 2004. – Т. 42. – № 3. – С. 461-468.

56. *Щебетов А.В.* Месторождения газовых гидратов: ресурсы и возможные методы разработки // Технологии ТЭК. – 2006. – № 4. http://www.oilcapital.ru

57. *Якушев В.С., Истомин В.А., Перлова Е.В.* Ресурсы и перспективы освоения нетрадиционных источников газа России: к 55-летию основания ВНИИГАЗа. – М.: ВНИИГАЗ, 2002 (ротапринт ВНИИГАЗа).

58. *Якушев В.С., Перлова Е.В., Махонина Н.А., Леонов С.А.* Географо-генетическая классификация природных

газогидратных залежей. Проблемы геологии природного газа России и сопредельных стран: Сб. науч. тр. – М.: ВНИИГАЗ, 2005. – С. 267-281.

59. Water permeability measurements of gas hydrate-bearing sediments / H. Minagawa, R. Ohmura, Y. Kamata, T. Ebinuma at al. / Proc. of the Fifth Intern. Conf. on Gaz Hydrates. – Trondheim, Norway, June 13 – 16, 2005. – V. 1.

Александр Егорович Воробьев
Валерий Павлович Малюков

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ. ТЕХНОЛОГИИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕТРАДИЦИОННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Учебное пособие

2-е издание, исправленное и дополненное

Редактор *И.Л. Панкратова*
Технический редактор *Л.А. Горовенко*
Компьютерная верстка *М.Н. Заикина*
Дизайн обложки *М.В. Шатихина*

Подписано в печать 10.04.09 г. Формат 60×90/16. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 18,25. Тираж 1000 экз. Заказ 373

Российский университет дружбы народов
117923, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3

Типография РУДН
117923, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, тел. 952-04-41

ДЛЯ ЗАМЕТОК