

УДК 669.793.31

В. А. МАЛЯРЕНКО, д-р техн. наук

Национальная академия городского хозяйства, г. Харьков

А. И. ЯКОВЛЕВ, д-р техн. наук

С.В. ГУБИН, канд. техн. наук

Национальный аэрокосмический университет «ХАИ», г. Харьков

## АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ В ВИДЕ ГИДРАТОВ МЕТАНА (КЛАТРАТОВ) И СЕРОВОДОРОДА

*Рассмотрены исследования газовых энергоносителей в виде газогидратов и сероводорода, расположенных в морской воде и на дне морей и океанов. Описаны их свойства, приведена количественная оценки по данным различных авторов.*

*Розглянуті дослідження газових енергоносіїв у вигляді газогідратів та сірководню, розташованих у морській воді та на дні морів і океанів. Описані їхні властивості та подані кількісні оцінки за даними різних авторів.*

### Введение

Каждый исторический этап развития науки и техники ставит перед учеными и инженерами свои проблемы. Одна из основных проблем современности и ближайшего будущего – обеспечение человечества достаточным количеством энергии. Проблема эта довольно острая, так как имеет не только сугубо технический характер. Слова *энергия* и *энергетический кризис* каждый день произносят с экранов телевизоров, не сходят со страниц журналов и газет, не говоря уже о специальных изданиях.

Энергетическая ситуация в отдельных государствах существенным образом влияет на жизненный уровень и культуру населения, сказывается на внутренней и внешней политике. Страны без ТЭР прилагают огромные усилия, чтобы обеспечить себя необходимыми источниками энергии.

Особенно наглядно это проявилось во время энергетических кризисов, поразивших развитые капиталистические страны в 70–80-е годы XX столетия. Именно они определили более серьезное отношение к проблемам энергоэффективности, сформировали новую энергетическую стратегию как в мире, так и в отдельных странах. Наглядным стал тот факт, что нельзя быть независимой державой, не обеспечив ее энергетическую независимость. Решить данную проблему весьма сложно, и пути ее достижения могут быть разными. Но обязательным условием является повышение эффективности использования первичных топливно-энергетических ресурсов и поиск новых источников ТЭР [1].

**Справка.** Исторические описания свидетельствуют, что во время землетрясения 63 г. до н. э., ставшего катастрофическим для Пантикапея, море буквально кипело от горящих газов. В момент одного из таких мощных взрывов был разрушен дворец Митридата. Еще древнеримские авторы упоминают о газовых “фонтанах”, бьющих со дна Черного моря. В 1902-м подобный выброс наблюдали напротив Балчика (Болгария) [5, 6]. В ночь с 11-го на 12 сентября 1927 г. произошло крымское землетрясение, которое еще раз подтвердило наличие гигантского газового потенциала Черного моря.

### Основная часть

Ученые Института геологических наук АН УССР (ИГН) начали охоту за этими фонтанами (газовыми факелами). В акватории Черного моря было выявлено до 4000 таких факелов, нередко составляющих группы до 5, 10, 12 струй и более на глубинах 50 – 700 м. Высота их обычно не превышала 200 м, причем подавляющее большинство факелов не достигало поверхности, “распыляясь” в воде. В “устях” газовых струй радиоуглеродным методом были обнаружены «наросты» из карбонатных трубок возрастом более 9000 лет [5, 6]. Т. е. газ, в основном метан, “фонтанировал” как минимум столько же лет. Суммарный объем его выбросов превысил 30

млрд м<sup>3</sup> в год, что составляет примерно половину годового потребления Украины.

Не весь газ выходит на поверхность моря. Триллионы кубометров метана “консервируются” и “складируются” на дне моря в виде необычных кристаллических соединений, образующихся при определенных термобарических условиях из воды и газа. Единичный объем такого газового гидрата (клатрата) может содержать до 160 – 180 объемов чистого метана. Т. е. при переходе гидрата из кристаллического состояния освобождается объем газа, в 166 раз превышающей размер первичного кристалла. При повышении температуры или понижении давления газогидрат разлагается на газ и воду. Следовательно, при относительно низких температурах и высоких давлениях газ, выпускаемый в воде, может “самоконсервироваться” в кристаллическое состояние. И такие условия консервации имеют место по температурам и давлениям в глубоководной части Черного моря.

В подобных условиях газогидраты распространены и в Мировом океане, напротив дельт проявления грязевого вулканизма. Такие грязевые вулканы обнаружены не только в Черном море, но и на суше, особенно на Керченском и Таманском полуостровах, в 2002-м и 2003 г.г. наблюдалось пробуждение Двуреченского вулкана. Были отмечены фонтаны газа диаметром 300 м, высотой 800 – 850 м, как и во время крымского землетрясения 1927 г. Объем извергнутого газа за один выброс составлял до 100 млн м<sup>3</sup>. Затем газ в виде гранул метана и газогидратов консервировался вокруг вулкана [5].

Во всех странах, расположенных на берегах морей и океанов (США, Японии, Канаде, Индии, Южной Корее, Германии), разработаны приоритетные программы изучения газогидратов метана. Так, еще в 1999 г. конгресс США принял “Акт о широкомасштабных поисках и разработке гидратов на суше и в море”. Правительство Японии создало государственную компанию для разработки газогидратов, уже в 2007 г. начало их опытную добычу, а к 2017-му планировало стать страной-экспортером сырья.

Румынские геофизики также обнаружили газогидратные залежи на площади 2 км<sup>2</sup> в морском продолжении дельты Дуная, российские коллеги открыли месторождение в Туапсинской впадине, болгарские геологи оценили запасы изученных районов Черного моря в 42 – 49 трлн м<sup>3</sup>. По прогнозам ученых только в осадках украинской части черноморского дна составляют запасы газогидратного газа 7–10 трлн. м<sup>3</sup>. Имеются и другие оценки, согласно которым около 50 % всего имеющегося на Земле углерода содержится в этих гидратах [5, 6].

Следовательно, будущее цивилизации – за газогидратами. Учитывая это, украинский Кабинет Министров в 1993 г. принял постановление “Про пошуки газогідратної сировини в Чорному морі і створення ефективних технологій її видобутку та переробки”.

**Флора и фауна в условиях существования гидратов метана.** В самых различных районах мирового океана геофизики изучают придонную флору и фауну, обитателей морского дна, которые могут быть своего рода индикаторами, указывающими на наличие в недрах месторождения метана. По данным Исследовательского центра “Geomar” [3], между известковыми глыбами, возникшими на дне в результате геохимических и тектонических процессов, происходит истечение метаносодержащих жидкостей, которые являются основой для существования определенного вида моллюсков. Наличие этих моллюсков является верным признаком того, что из недр моря выделяется метан.

Конечно, моллюски не могут питаться метаном как таковым – он для них так же ядовит, как и для человека. Имеет место типичный пример симбиоза: метаносодержащая жидкость усваивается особыми бактериями, живущими в мантии моллюсков, а сами моллюски питаются отходами жизнедеятельности этих бактерий, что и позволяет им существовать на глубине, куда солнечный свет практически не проникает. Естественно, моллюски стремятся поселиться как можно ближе к источнику продовольствия, то есть к тем трещинам и щелям в известковых отложениях, из которых и происходит истечение метаносодержащих жидкостей. В свою очередь, эти моллюски служат пищей для некоторых других видов морской фауны. То есть, те места, в которых, существуют условия для образования газогидратов, являются своего рода оазисами в “пустыне” морских глубин.

Высокое содержание изотопа углерода  $C_{12}$  позволяет сделать вывод о том, что моллюски действительно питаются жидкостью, омывающей газогидратные месторождения. Например, Охотское море более девяти месяцев в году покрыто льдом, и поднимающийся со дна метан удерживается этим ледяным покровом. Весной, когда лед начинает таять, в атмосферу в считанные недели выбрасываются огромные массы метана.

Влияние газогидратов на климат. Необходимо учитывать, что из  $1 \text{ м}^3$  гидрата выделяется примерно  $164 \text{ м}^3$  газообразного метана! То есть, в гидратах метана скрыт колоссальный энергетический потенциал, который кроме пользы, несет и огромную опасность, которую эти гидраты могут представлять для климата планеты. Тем не менее, как показали расчеты, несмотря на то, что запасы газогидратов оцениваются в 10 тыс. млрд т., метан, поднятый со дна моря, пока еще не может конкурировать с природным газом, добываемым традиционными методами.

**Энергетические проблемы при использовании газообразного метана.** Для получения метана из твердых газогидратов их нужно нагреть и расплавить. С этой целью используют специальный трубопровод, который опускают с платформы на поверхности моря, устанавливая его на глубине залежей газогидратов на морском дне. Трубопровод состоит из коаксиальных труб с двойной стенкой. По внутренней трубе непосредственно к месторождению газогидратов подается морская вода, нагретая до  $30 \dots 40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Газогидраты плавятся, при этом из них выделяются пузырьки газообразного метана, которые вместе с водой поднимаются по внешней трубе вверх, к платформе. Там метан отделяется от воды и подается в цистерны или в магистральный трубопровод, а теплая вода снова закачивается вниз, к залежам газогидратов.

Метан – один из газов, оказывающих наиболее вредное влияние на климат. Все парниковые газы сравнивают, как правило, с углекислым газом. Если степень воздействия углекислого газа на климат условно принять за единицу, то парниковая активность метана в 23 раза выше. Подчеркнем, что с гидратами метана (клатратами) связаны наиболее актуальные проблемы современного естествознания. В последние годы отмечается, что гидраты метана рассматриваются в качестве практически неисчерпаемого ресурса природного газа.

Глобальное потепление планеты ведет к увеличению выделения гидрата метана с морского (океанского) дна, схема которого приведена на рис. 1.

По имеющимся данным запасы углерода в метаногидрате Мирового океана превосходят запасы некарбонатного углерода торфа, угля, нефти и природного газа в 1540 раз; почвы в 6050 раз; ОВ, растворенного в воде, в 8640 раз; биоты суши в 10210 раз: детритного ОВ – в 141250 раз; атмосферы – в 2 350 000 раз и морской биоты – в 2 825 000 раз, а совокупный их запас неметаногидратного углерода – в 965 раз, т. е. на три порядка величины. Таяние  $1 \text{ м}^3$  океанско-морского метаногидрата дает  $150 \dots 200 \text{ м}^3$  метана и  $0,87 \text{ м}^3$  пресной воды.

Сейсморазведкой и бурением установлено повсеместное залегание свободного природного газа сразу же под “горючим льдом” [2, 5].

Истинные ресурсы метаногидратов в Украине расположены в Черном море, где газогидраты залегают начиная с  $0,4 \dots 2,2 \text{ м}$  ниже его дна на глубине  $700 \dots 750 \text{ м}$  в зоне газогидратообразования (ЗГО) из метана и из смеси углеводородных газов. Процесс газообразования охватывает всю глубоководную котловину и значительную часть континентального склона в акватории глубже  $200 \text{ м}$ . В 1991 году запасы клатратного метана в ЗГО Центрального участка Черного моря с его Прикрымским районом площадью  $60,6 \text{ тыс. км}^2$  оценены в  $7 - 7,7 \text{ Тм}^3$ .

**Круговорот метана в природе, его физические свойства.** Образование метана ( $\text{CH}_4$ ), этого ценнейшего топлива, происходит при непосредственном соединении углерода (аморфного) с водородом по реакции  $\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 18 \text{ ккал}$ .

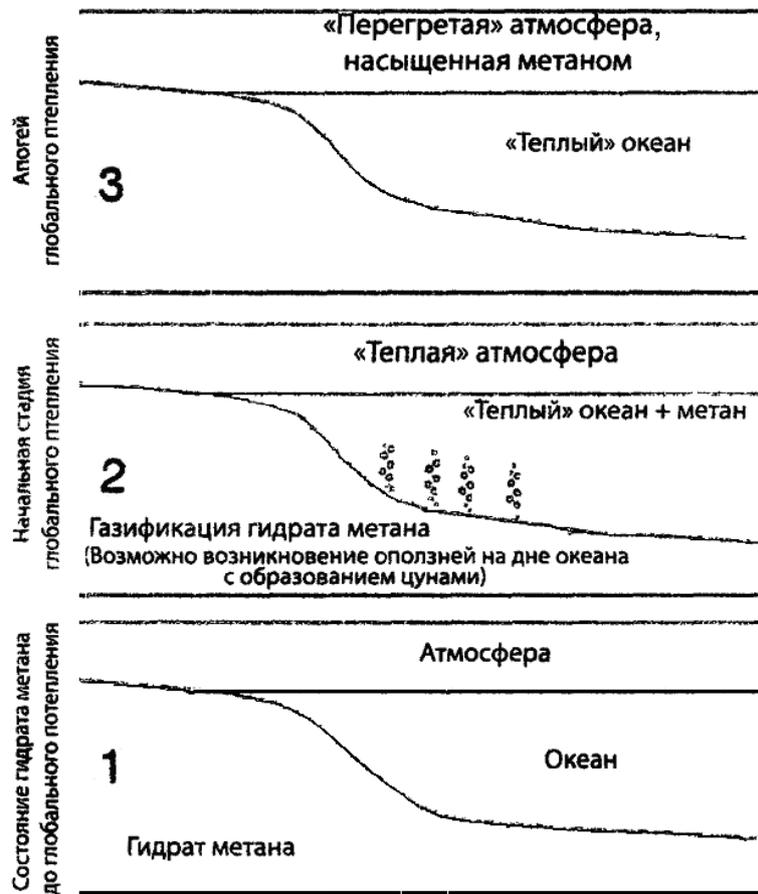


Рис. 1. Выделение гидрата метана с океанского дна вследствие глобального потепления

Этот процесс реализуется при нагревании и в присутствии катализатора в виде мелко раздробленного Ni (рис. 2). Процесс сильно зависит от температуры. Помимо этого синтетического пути метан может быть получен рядом других методов, исходя из более сложных соединений углерода. В природе он постоянно образуется при разложении органических веществ без доступа воздуха (например, в болотах). Он часто содержится также в природных газах и в воздухе каменноугольных шахт. Около 30 % метана входит в состав светильного газа, получаемого сухой перегонкой каменного угля.

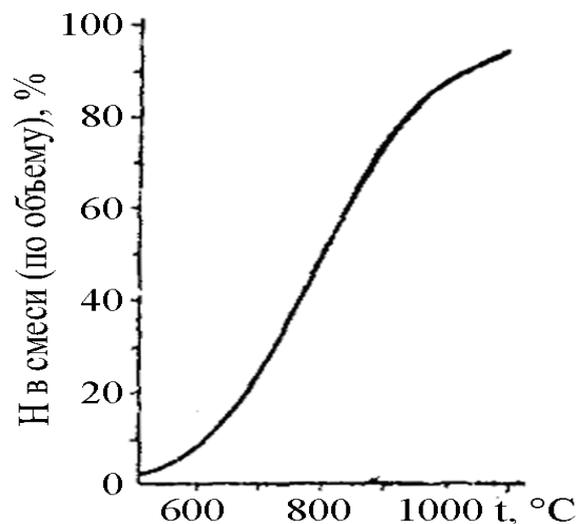


Рис. 2. Образование  $\text{CH}_4$

Метан является простейшим представителем многочисленных соединений углерода с водородом, называемых углеводородами и изучаемых в органической химии. Сам он представляет собой бесцветный и не имеющий запаха газ, малорастворимый в воде. С химической стороны метан характеризуется своей большой инертностью. В частности, на него не действуют ни щелочи, ни кислоты. С кислородом он в обычных условиях не реагирует, но при поджигании сгорает по реакции



Горение метана сопровождается очень большим выделением тепла (192 ккал/моль).

С металлами углерод вступает во взаимодействие лишь при высоких температурах. Из образующихся соединений (называемых карбидами) наибольшее практическое значение имеет карбид кальция ( $\text{CaC}_2$ ). Весьма важны также производные вольфрама ( $\text{WC}$  и  $\text{W}_2\text{C}$ ), чрезвычайная твердость которых позволяет во многих случаях пользоваться ими для замены алмаза.

Большинство карбидов удобнее получать накаливанием с углем не самих металлов, а их окислов. При высоких температурах происходит восстановление последних, причем металл соединяется с углеродом. Накаливанием в электрической печи смеси угля с окисью кальция получают и карбид кальция:



Технический продукт окрашен в серый цвет примесью свободного углерода. Чистый  $\text{CaC}_2$  представляет собой бесцветные кристаллы.

С водой (даже ее следами) карбид кальция энергично реагирует, образуя ацетилен ( $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ ) по уравнению



Получаемый из технического  $\text{CaC}_2$  ацетилен имеет неприятный запах вследствие наличия в нем ряда примесей ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.). В чистом виде он представляет собой бесцветный газ со слабым характерным запахом, довольно хорошо растворимый в воде. Ацетилен может служить исходным продуктом для синтеза многих более сложных органических соединений. Эта область использования ацетилена и является в настоящее время самой обширной. Другое важное практическое применение ацетилена основано на протекающей с большим выделением тепла реакции его сгорания:



Академик П. П. Лазарев предложил возможные структурные формулы (рис. 4).

Допустим, что атомы различных элементов являются шариками, снабженными крючками (рис. 3), число которых равно числу единиц сродства.

Пусть водород H имеет один крючок, кислород O снабжен двумя крючками. Азот N имеет три крючка и углерод C четыре. Допустим, что крючки упругие и могут сгибаться. Тогда можно соединять крючками модели атомов так, чтобы свободных крючков не было. Образуются устойчивые соединения, имеющие вид, изображенный на рис. 3. Первая модель – модель молекулы воды, вторая – модель аммиака и третья – метана. Возможно, как это легко понять, построить с помощью шариков модель любой молекулы.

Представления современной квантовой механики дают возможность полностью объяснить природу химической связи.

Теперь располагаем мощными физическими методами, способными объективно подтвердить правильность структурных представлений органической химии.

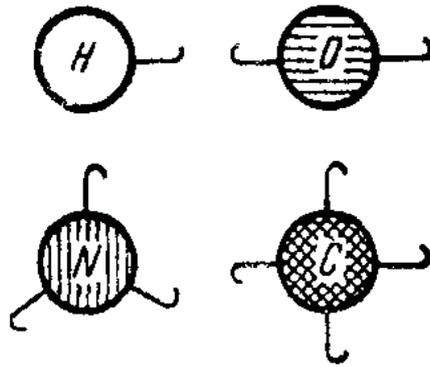


Рис. 3. Устойчивое соединение молекулы метана

Прежде всего здесь следует назвать рентгеноструктурный анализ. Расчет рентгенограмм дает распределение плотности электронов в молекуле. Отсюда возникает представление о форме молекулы.

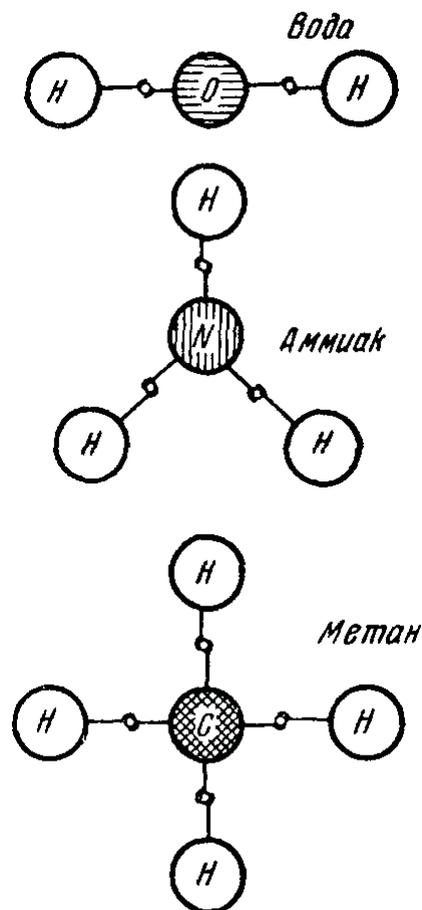
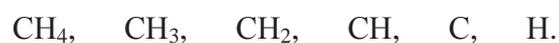


Рис. 4. Соединения воды, аммиака и метана

Например, производя разряд в метане, Томсон нашел положительно заряженные частицы, соответствующие формулам



Молекулу метана можно представить, как правильный тетраэдр, по углам которого расположены атомы водорода, а в центре – атом углерода. Можно показать, что благодаря

тетраэдрической форме молекулы метана форма тетраэдра останется и после замены Н какими-нибудь радикалами или атомами с одной единицей сродства.

Источником тепловой энергии может быть горение органических соединений, представляющие большой интерес с практической точки зрения. Рассмотрим тепловую энергию, выделяемую при сгорании некоторых органических соединений (углеводородов). Так, сгорание 1 г метана (CH<sub>4</sub>) дает 13,3 ккал. В метане на один атом С приходится четыре атома Н. Этан дает теплоту горения на 1 г 12,4 ккал; в этане на один атом С имеется три атома Н. Теплота горения 1 г пропана равна 12 ккал. В пропане на один атом С приходится 2,7 атома Н.

Ряд углеводородов, состоящих из метана, этана, пропана и т. д., называется рядом предельных углеводородов, и массовая формула их молекулы удовлетворяет выражению C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, где n – целое число. Отношение числа атомов водорода к числу атомов углерода

таково: 
$$N\left(\frac{H}{C}\right) = \frac{2n+2}{n} = 2 + \frac{2}{n}$$
; оно уменьшается по мере увеличения n.

Из примеров, приведенных выше, видно, что по мере увеличения числа атомов углерода, относительное число атомов водорода и теплота горения, рассчитанная на 1 г, падают. При достаточно большом числе атомов углерода отношение числа атомов водорода к числу атомов углерода приближается к значению 2 (табл. 1).

Таблица 1

Теплота сгорания различных веществ

Вещество		Формула	Молекул ярный вес	Теплота горения грамм- молекулы, ккал	Теплота горения грамма, ккал
Углеводороды	метан	CH <sub>4</sub>	16	213,5	13,3
	этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	372,3	12,4
	этилен	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28	343,1	12,3
	ацетилен	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26	313,1	12,0
	пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	528,4	12,0
	бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	784,1	10,1
Спирты	метиловый спирт	CH <sub>4</sub> O	32	170,6	
	этиловый спирт	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46	325,7	
	глицерин	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92	397,1	
Углеводы	глюкоза	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180	677,2	
	левулеза	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180	675,9	
	тростниковый сахар	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342	1351,4	
	крахмал	Рассчитано	162	684,9	
	целлюлоза	по формуле C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	162	681,8	

Ряд ненасыщенных углеводородов содержит соединения с общей формулой C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. Таким образом, отношение числа атомов водорода 2n к числу атомов углерода n равно 2.

В табл. 2 представлены, исходя из данных датского термохимика Томсена, значения теплоты горения предельных и непредельных углеводородов, в одних клетках размещены предельные и непредельные углеводороды, имеющие одинаковое число атомов углерода.

Из табл. 2 видно, что из углеводородов, имеющих одинаковое число атомов углерода в молекуле, предельные углеводороды имеют большую теплоту горения, чем непредельные.

Из табл. 1 и 2 следует еще одно интересное заключение. Возьмем этан и из теплоты его горения (370 ккал) вычтем теплоту горения метана (212 ккал). Получим 158 ккал.

Таблица 2

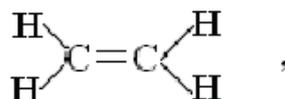
Теплота сгорания в зависимости от числа атомов в молекуле

Число атомов в молекуле	Углеводород	Формула	Теплота горения одной грамм-молекулы, ккал
1	Метан	CH <sub>4</sub>	212
2	Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	370
	Этилен	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	330
3	Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	529
	Пропилен	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	493
4	Триметилметан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	687
	Изобутилен	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	651
5	Тетраметилметан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	847
	Изоамилен	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	808

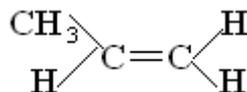
Замена в метане одного атома водорода на одну метильную группу CH<sub>3</sub> увеличивает теплоту сгорания на 158 ккал.

При переходе от этана к пропану также имеем замену H на CH<sub>3</sub>. Теплота горения от такой замены увеличивается на 159 ккал. Т.е. в предельном ряду углеводородов внесение метильной группы вместо водорода увеличивает теплоту горения на 158 ккал.

Такая же закономерность имеет место и в других углеводородах, не принадлежащих предельному ряду. Так, переход от этилена, имеющего структурную формулу



к пропилену со структурной формулой



сопровождается заменой H на CH<sub>3</sub>. Увеличение теплоты горения молекулы равно 163 ккал, т.е. близко к значению 158 ккал для предельного ряда.

Бензол имеет теплоту сгорания грамм-молекулы  $Q = 799$  ккал, толуол, являющийся метилбензолом, – 956 ккал. Увеличение теплоты горения равно в этом случае 157 ккал. И здесь имеет место правило, которое верно для предельных углеводородов. Таким образом, обозначая теплоту горения некоторого углеводорода через  $Q_0$  и теплоту горения этого же углеводорода с введенной вместо H метильной группой через  $Q_1$ , имеем

$$Q_1 - Q_0 = 158 \text{ ккал.}$$

Остается только объяснить полученные закономерности.

При горении углеводородов происходит прежде всего распад их молекулы и как вторичный эффект – соединение водорода и углерода с кислородом при образовании воды и углекислоты. Теплота сгорания  $\alpha$ -атома водорода равна 34,4 ккал, а теплота сгорания  $\alpha$ -атома углерода – 93,8 ккал. Следовательно, замена одного атома водорода в молекуле углеводорода метильной группой CH<sub>3</sub> увеличивает теплоту сгорания полученного углеводорода на величину  $93,8 + 3 \cdot 34,4 - 34,4 = 162$  ккал/моль. Полученная величина близка к экспериментальному значению 158 ккал/моль.

**Энергетические свойства газогидратов.** Метаногидрат обладает высокой концентрацией энергии. Кристаллическая решетка природного "горючего льда" состоит из шести молекул воды и одной молекулы метана, находящегося там в сильно сжатом (25 МПа и более) состоянии, 1 м<sup>3</sup> клатрата дает при его "таянии" 160 ... 200 м<sup>3</sup> метана и 0,83 м<sup>3</sup> пресной воды.

Извлекать метан из его гидратов можно посредством уменьшения пластового давления до показателей ниже давления гидратного равновесия, нагнетания ингибиторов (гликоля, метанола, этанола и др.) в "горючий лёд" для уменьшения его стабильности, нагревания газогидратной залежи выше температуры гидратообразования, электромагнитной стимуляции и гидравлической добычи.

В процессе нагнетания перегретого пара или горячей воды метаногидрат разлагается с повышением температуры, а чистый энергетический баланс в замкнутой системе и высококачественной клатратной залежи становится позитивным.

Газовые гидраты внешне похожи на обычный непрозрачный белесый лед кристаллической игольчатой структуры, в котором молекулы воды удерживают через водородные связи молекулы газа.

В зависимости от термодинамических условий число молекул, удерживающих газ, может изменяться от 6 до 17. Из углеводородных газов наиболее склонны к образованию гидратов метан, этан, этилен, пропаны и бутаны. Один объем воды связывает от 70 до 120 объемов газа, причем смеси образуют их легче, нежели отдельные газы. Изменения температуры и давления приводят к перестройке кристаллической структуры газогидратов. Как правило, их устойчивость и "газоемкость" возрастают с понижением температуры и повышением давления. В частности, гидраты метана при атмосферном давлении устойчивы только при температуре ниже 0 °С, а при давлении выше 10 МПа существуют при +20 °С и выше. При этом энергетическая ценность сырья характеризуется такими параметрами:

- по теплоте сгорания 5340 ... 6230 ккал/кг (в среднем 5785 ккал/кг);
- при переводе в электроэнергию – 6,21 ... 7,24 кВт·ч/кг.

Для получения 1 кВт·ч энергии необходимо 0,15 ... 0,2 м<sup>3</sup> биогаза. Таким образом, 1 л гидрата метана позволяет получить 1 кВт·ч электроэнергии.

**Метаногидраты и сероводород из морской воды.** В работах [2, 3] показано, что глобальная дегазация Земли снабжала и снабжает геофлюидами атмосферу, гидросферу и литосферу, участвуя в образовании слоя "горючего льда" – метаногидрата толщиной от 3...4 м (Центральноамериканский желоб) или 40 ... 50 м (Калифорнийский залив) до 1000 м (Черное море) – всего на 0,4 ... 2,2 м ниже дна Мирового океана на 93 % его площади. Залегая в осадках Мирового океана, газогидратный (клатратный) слой содержит не менее 113 сотен квадриллионов кубометров метана (согласно данным Геологической Службы США), или 8,5 квадриллионов тонн метанового углерода и сероводорода, причем запасы некарбонатного углерода (млрд т) распределяются следующим образом: в морской биоте – 3; атмосфере – 3,6; детритном органическом веществе – 60; торфе – 500; биоте суши – 830; органическом веществе (ОВ), растворенном в воде, – 980; почве – 1400; извлекаемых и неизвлекаемых ископаемых топливах (нефть, природный газ, уголь) – 5000. Суммарный запас составляет – 8,8 трлн т.

### Выводы

Прогнозные запасы газа в форме газовых гидратов во всем мире эквивалентны 16 трлн т нефти. При этом почти весь объем газогидратных отложений рассредоточен в акваториях Мирового океана, в донных осадочных породах на глубинах до 700 м, и только около 2 % залегают в прибрежной полосе материков. Но даже и эти прибрежные ресурсы природного газа в газогидратах оцениваются величиной порядка 300 трлн м<sup>3</sup>, что в несколько раз превышает запасы природного газа в ныне разрабатываемых или открытых традиционных месторождениях природного газа на суше и на море (табл. 3).

Запасы метана в черноморской ЗГО Украины оцениваются от 365 до 8080 Тм<sup>3</sup>.

Сразу же под черноморским "горючим льдом" Украины, как и во всех других ЗГО Мирового океана и вечномерзлотных областей Евразии и Северной Америки, всегда залегает свободный (подгидратный) природный газ (табл. 3). Сколько его под океанско-морскими ЗГО, еще не установлено. Под черноморским "горючим льдом" Украины имеется от 242 до 14 364 Гм<sup>3</sup> свободного (подгидратного) природного газа, а вместе с гидратным – от 605 до 22 444 Гм<sup>3</sup>. Этого при ежегодном потреблении 100 Гм<sup>3</sup> природного газа хватило бы на 6 000 лет.

Таким образом, газогидраты представляют перспективный источник углеводородных ТЭР и в будущем могут составить реальную конкуренцию традиционным газовым месторождениям.

Таблица 3

## Некоторые месторождения газовых гидратов на шельфе\*)

Местоположение	Глубина воды, м	Интервал глубин залегания гидратов, м	Глубина до BSR*, м	Депрессия для разложения, бар	Температура, °С
Нанкай-1	945	1141 ... 1210	1210	45	11
Каньон Миссисипи в Мексиканском заливе	1330	1365 ... 1470	–	115	7
Блек Райдж-1	2790	2990 ... 3220	3220	200	11
Гватемала-2	1720	1870 ... 2120	–	125	9,5
Мексико-1	1770	1950 ... 2170	2540	125	7
Мексико-3	1950	2050 ... 2212	2750	130	7,2
Гватемала-3	2000	2450 ... 2500	2500	27	18
Черное море	2020	2030 ... 2040	–	160	4
Гватемала-1	2400	2750 ... 2800	–	125	15,6
Буш Хилл	2420	2440 ... 2480	–	95	4
Японское море	2600	2600 ... 2650	2650	95	17
Мексико-2	2900	3000 ... 3077	3700	250	5,2
Коста-Рика	3100	3400 ... 3439	–	260	10
Блейк Райдж-2	3500	3600 ... 3700	3700	20	22
Перу-Чили-2	3900	3950 ... 4000	4300	305	10
Нанкай-2	4700	4800 ... 4870	–	415	4
Перу-Чили-1	5070	5200 ... 5260	5700	430	6,5

\*) BSR – глубина сейсмоотражающего горизонта (журнал Oil & Gas Journal, v. 103, 2002, № 9, pp. 43 – 46).

## Список литературы

1. Маляренко В. А. Энергоэффективность та енергоаудит. Навчально-довідковий посібник / Маляренко В. А., Немировський І. А.– Харків: «Видавництво САГА», 2009.– 336 с.
2. Некрасов Б. В. Курс общей химии / Б. В. Некрасов. – М.: Госхимиздат, 1962. – 976 с.
3. Твайделл Дж. Возобновляемые источники энергии / Дж.Твайделл, А. Уэйр. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 344 с.
4. Федоренко Г. М. Газ – планетарно-стратегический энергоноситель XXI столетия / Г. М. Федоренко // Новини енергетики. – 2002. – № 3. – С. 37 – 47.
5. Шнюков Е. Ф. К природе газогидратов и нефти / Е. Ф. Шнюков, Дж. Ф. Кенни, В. А. Краюшкин // Доповіді Національної академії наук України. – 2002. – № 12. – С. 103 – 107.

6. Шнюков Е. Ф. Газа – море! Чем бы зачерпнуть? / Е. Ф. Шнюков. – Газета 2000, 09.07.2010, С. G4.

7. Яковлев А. И. Методы получения водорода и водородсодержащих энергоносителей: учеб. пособие / А. И. Яковлев. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т им. Н. Е. Жуковского “ХАИ”, 2008. – 66 с.

8. Яковлев А. И. От топливных элементов в космосе до мощных источников тепловой и электрической энергии на Земле / А. И. Яковлев, Г. М. Федоренко // Новости энергетики. – 2001. № 12. – С. 57 – 64.

## ALTERNATIVE ENERGY CARRIERS AS HYDRATES OF METHANE (CLATHRATES) AND HYDROGEN SULPHIDE

---

V. A. MALJARENKO, Dr. Scie. Tech., Pf.

A. I. JAKOVLEV, Dr. Scie. Tech., Pf.

S. V. GUBIN, Cand. Tech. Scie.

*The article considers the research of gas energy carriers in the form of gas-hydrates and hydrogen sulfide contained in the sea water and at the bottom of seas and oceans. Their properties are described and a quantitative evaluation according to the data of various authors is given.*

*Поступила в редакцию 17.03 2011 г.*