

УДК 548.562+542.7

Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований

Ф. А. Кузнецов, В. А. Истомина, Т. В. Родионова

ФЕДОР АНДРЕЕВИЧ КУЗНЕЦОВ — академик РАН, директор Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН), вице-президент Азиатско-Тихоокеанской академии материалов. Область научных интересов: газовые гидраты, химическая термодинамика, развитие информационных систем.

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН, тел. (3832)34-44-90, E-mail fk@che.nsk.su

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ ИСТОМИН — доктор химических наук, главный научный сотрудник Научно-исследовательского института природных газов и газовых технологий (ООО «ВНИИГАЗ»), профессор МФТИ, академик Академии горных наук России. Область научных интересов: прикладная термодинамика, газовые гидраты, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений.

142717 Московская обл., Ленинский район, пос. Развилка, ООО «ВНИИГАЗ», тел. (095)355-96-67, E-mail vlistomin@yandex.ru

ТАТЬЯНА ВАСИЛЬЕВНА РОДИОНОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХ СО РАН. Область научных интересов: химия соединений включения, клатратные гидраты. E-mail tvr@che.nsk.su, тел. (3832)39-13-46.

Введение

Газовые гидраты относятся к клатратным соединениям. Как надмолекулярные образования эти соединения являются типичными объектами нового направления науки — супрамолекулярной химии, дальнейшее развитие которой может привести к революционным технологическим приложениям во многих отраслях, особенно в биологии и медицине [1].

Открытие природных, а также техногенных газовых гидратов, высокая их энергоёмкость (1 м³ природного газового гидрата может содержать до 164 нм³ метана), глобальная экологическая значимость и другие важные последствия их существования вызвали огромный интерес к этим соединениям исследователей всего мира и стимулировали разработку газогидратной тематики.

Начиная с 1993 г. периодически через три года проводится основная международная газогидратная конференция, освещающая все аспекты исследований газовых гидратов (Нью-Палтз-1993, США; Тулуза-1996, Франция; Солт-Лейк Сити-1999, США; Иокогама-2002, Япония, следующая конференция этой серии должна пройти в Норвегии в 2005 году). Практически полное представление о всех современных направлениях газогидратных исследований можно получить по трудам четвертой Иокогамской международной газогидратной конференции [2].

В последние годы на фоне общемирового интереса к газовым гидратам наблюдается новый всплеск «газогидратной активности» и в России [3, 4].

Первый российский семинар «Газовые гидраты в экосистеме Земли» состоялся 4–6 февраля 1997 г. в Институте неорганической химии (ИНХ) СО РАН (председатель семинара акад. А.А. Трофимук). Доклады и дискуссии на этом семинаре стимулировали постановку междисциплинарных исследований различных аспектов указанной проблемы в рамках интеграционных проектов СО РАН «Газовые гидраты Сибири» (1997–1999 гг.) и «Газовые гидраты в природных экосистемах» (2000–2002 гг.). На традиционной конференции в Пушино, проводимой ежегодно Научным советом по криологии Земли РАН, в 2001 г. работала специализированная секция по природным газовым гидратам. В январе 2003 г. прошла вторая российская конференция «Газовые гидраты в экосистеме Земли» в Новосибирске в ИНХ СО РАН. Организаторами конференции были Сибирское отделение РАН, Институт неорганической химии, Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии им. А.А. Трофимука, Российский фонд фундаментальных исследований. В конференции приняло участие свыше 100 человек, представляющих более 40 различных организаций Москвы, Санкт-Петербурга, Новосибирска, Владивостока, Хабаровска, Тюмени, Южно-Сахалинска, Якутска, Иркутска и др. (более 15 городов), среди которых институты РАН и ее Сибирского, Дальневосточного и Уральского отделений. Материалы указанной конференции и послужили основой при подготовке к выпуску этого номера «Российского химического журнала».

В 2001—2002 гг. редколлегия журнала «Газовая промышленность» (Москва) организовала широкую дискуссию по различным аспектам проблемы природных и техногенных газовых гидратов. Весной 2003 г. был проведен специализированный научно-технический совет ОАО «Газпром» по газовым гидратам, на котором принято решение активизировать прикладные направления исследований природных и техногенных газовых гидратов, а природные гидраты были признаны как реальный дополнительный ресурс газа для этой крупнейшей газовой компании мира.

Структурные исследования газовых гидратов

Газовые гидраты образуются посредством включения молекул газов (молекулы-гости, или гостевая подсистема) в полости льдоподобного каркаса, построенного водородно-связанными молекулами воды (каркас хозяина, или подсистема хозяина) без формирования химической связи между молекулами гостей и хозяина. Стабилизация водных клатратных каркасов, термодинамически менее стабильных, чем гексагональный лед (при $T < 273$ К) или жидкая вода (при $T > 273$ К) обеспечивается за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий гость—хозяин.

Благодаря тетраэдрической координации кислорода и гибкости водородных связей молекулы воды могут строить ряд близких по энергетическим характеристикам кристаллических каркасов, в том числе и такие структуры, в которых имеются полости молекулярного размера. Этим и объясняется наличие большого количества твердых фаз воды (гексагональный и кубический льды, льды высокого давления, а также разнообразные клатратные структуры).

Методами рентгеновской, ЯМР спектроскопии, нейтронной дифрактометрии, а также кристаллохимическим моделированием установлено, что молекуляр-

ные полости в клатратных гидратах представляют собой 12-, 14-, 15-, 16- и 20-гранники (вершинами являются атомы кислорода, а ребра — водородные связи), обозначаемые D, D', T, T', P, H, E (см. рисунок). Двенадцатигранные полости D и D' принято называть малыми, а остальные (T, T', P, H, E) — большими. Двенадцатигранник (D -полость или пентагональный додекаэдр) — наиболее энергетически выгодная структура, поскольку в нем угол между водородными связями мало отличается от тетраэдрического и составляет 108° . Полиэдры, образующие большие полости, даже в представлении идеализированных каркасов, оказываются немного деформированными (ребра несколько разной длины, грани не совсем плоские, варьируется и угол между водородными связями). Включение же гостевых молекул приводит к дополнительной деформации полостей (полость как бы подстраивается под форму гостевой молекулы). Малые полости в первом приближении целесообразно рассматривать как квазисферические, тогда как форма больших полостей заметно отклоняется от сферической и их наглядно можно представить эллипсоидами (особенно сильно отличается от сферической формы самая большая E -полость).

В полостях водного каркаса могут располагаться молекулы-гости как с небольшим ван-дер-ваальсовым радиусом, например $\text{CH}_4, \text{Ar}, \text{H}_2\text{S}$ — во всех типах полостей, начиная с D, D' , и молекулы $\text{C}_2\text{H}_6, \text{CO}_2$ — в T -полостях, так и более крупные молекулы типа $\text{C}_3\text{H}_8, i\text{-C}_4\text{H}_{10}, n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ — в H -полостях, а очень крупные молекулы, например, метилциклогексана, могут разместиться только в E -полостях. Водные кристаллические структуры с указанными типами полостей, которые реализуются для газовых гидратов, приведены в таблице.

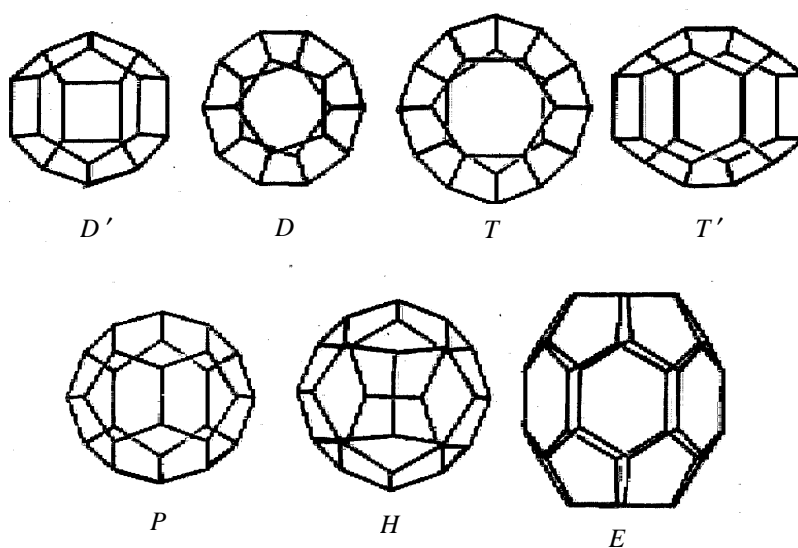


Рис. Полости в водных клатратных каркасах:

D' [$4^35^66^3$], D [5^{12}], T [$5^{12}6^2$], T' [$4^25^86^4$], H [$5^{12}6^3$], P [$5^{12}6^4$], E [$5^{12}6^8$] (m^n — n граней с числом ребер m)

Таблица

Идеализированные кристаллические каркасы из молекул воды, характерные для газовых гидратов

	Кубическая I (КС-I)	Кубическая II (КС-II)	Гексагональная III (ГС-III)	Тетрагональная I (ТС-I)	Тетрагональная (?)*
Пространственная группа	$Pm\bar{3}n$	$Fd\bar{3}m$	$R\bar{6}/mmm$	$P4_2/mnm$	$P4_2/mnm$
Параметры ячеек, Å	$a = 12,00$	$a = 17,00$	$a = 12,00$ $c = 10,02$	$a = 23,04$ $c = 12,07$	$a = 6,342$ $c = 10,610$
Формула элементарной ячейки	$2D \cdot 6T \cdot 46H_2O$	$16D \cdot 8H \cdot 136H_2O$	$2D' \cdot 3D \cdot 1E \cdot 34H_2O$	$10D \cdot 16T \cdot 4P \cdot 172H_2O$	$2T' \cdot 12H_2O$
Предельные гидратные числа					
при заполнении только больших полостей	$7 \frac{2}{3}$	17	Индивидуальные гидраты не образуются	8,62—10,68	3
при заполнении всех полостей	$5 \frac{3}{4}$	$5 \frac{2}{3}$			
Примеры	$CH_4 \cdot 6,1H_2O$	$C_3H_8 \cdot 17H_2O$	$CH_3C_6H_{11} \cdot 5H_2S \cdot 34H_2O$	$Br_2 \cdot 8,6H_2O$	$Ag \cdot 3H_2O$

* См. статью А.Ю. Манакова и Ю.А. Дядина в этом номере журнала.

Основными кристаллическими структурами газовых гидратов являются кубические структуры КС-I, КС-II и гексагональная структура ГС-III.

В клатратных гидратах КС-I элементарная ячейка содержит 46 молекул воды, которые образуют две малые (D) и шесть больших (T) полостей. В гидратах КС-II на элементарную ячейку приходится 136 молекул воды, 16 малых (D) и 8 больших (H) полостей. В гидратах ГС-III на одну большую полость E (причем этот тип полостей может заполняться только подходящей формы большими молекулами) приходится пять малых полостей (D и D'). Особенность этой структуры — наличие очень больших полостей, которые могут заполняться крупными молекулами (метилциклогексан, циклооктан, адамантан), причем без заполнения значительной доли малых D - и D' -полостей молекулами так называемого вспомогательного газа (например CH_4 , H_2S) стабилизация этой структуры невозможна.

Полости в водных клатратных каркасах могут быть заполнены молекулами газов полностью или частично, причем степень заполнения полостей определяется особенностями взаимодействия гостевых молекул с молекулами воды, а также термодинамическими условиями. Ранее считалось, что в каждой полости всегда размещается не более одной молекулы, однако недавние исследования гидратов при высоких давлениях показали возможность включения в полость двух и более молекул (при очень высоких давлениях). Следовательно, газовые гидраты являются, строго говоря, нестехиометрическими соединениями, однако в ряде случаев нестехиометричность относительно мала и в первом приближении может не учитываться.

Зная ван-дер-ваальсовы размеры полостей и гостевых молекул, можно на качественном уровне рассматривать возможности включения гостевой молекулы в полости и соответственно предсказывать образование гидратов той или иной структуры. Так, молекулы-гости с размерами $\sim 4,2$ – $5,6$ Å, должны лучше стабилизировать гидраты структуры КС-I, большие гостевые молекулы (до $7,2$ Å) стабилизируют структуру КС-II, а еще более крупные молекулы (до $9,2$ Å) — ГС-III. Однако в последнем случае, как мы уже упоминали, для образования термодинамически устойчивых соединений недостаточно заполнения только больших E -полостей, поскольку значительное количество вакантных малых полостей делают эту структуру неустойчивой, т.е. устойчивыми оказываются только двойные гидраты с заполнением значительной части малых полостей молекулами вспомогательного газа. Молекулы-гости с промежуточными размерами, например циклопропан, в зависимости от термобарических условий могут образовывать либо гидраты КС-I, либо гидраты КС-II.

Новые экспериментальные структурные данные показали, что вышеприведенные простые и наглядные представления не вполне точны. Так, в 1984 г. группой проф. Дэвидсона было установлено, что молекулы, имеющие малый ван-дер-ваальсов радиус (N_2 , O_2 , Ar , Kr), образуют гидраты КС-II, а не КС-I, как априори предполагалось длительное время. Качественное объяснение причин подобного явления дает модель, разработанная В.И. Косяковым и В.А. Шестаковым (1996–2000 гг.), которые предложили описывать области существования структурных форм газовых гидратов не только в зависимости от формы гостевой молекулы, но и

от «силы» ее ван-дер-ваальсова взаимодействия с молекулами воды в клатратном каркасе. Такой подход позволяет также выяснить, в каких ситуациях следует ожидать образования газовых гидратов гексагональных и тетрагональных структур. Выявлена и эволюция областей стабильности газовых гидратов в зависимости от температуры и давления. Более того, стало понятным, почему газосые гидраты кубических структур КС-I и КС-II явно доминируют, тогда как другие структуры реализуются редко, причем некоторые из них существуют только как метастабильные.

Изучение фазовых диаграмм, особенно газовых гидратов при высоких давлениях, показывает, что вполне возможна реализация нескольких газогидратных структур в одной системе. Так, в системе аргон—вода при высоких давлениях (до 15 кбар) обнаружены четыре типа гидрата: структуры КС-II, ГС-III, новой тетрагональной структуры и четвертый тип гидрата льдоподобной структуры (см. статью А.Ю. Манакова и Ю.А. Дядина).

Что касается гидратов природных газов, образующихся из многокомпонентных углеводородных смесей, то в зависимости от состава газовой фазы могут реализовываться гидраты обеих кубических структур. Природные газы чисто газовых месторождений (содержание пропана и изобутана менее 0,3—0,6%), а также газы, содержащие значительное количество неуглеводородных компонентов (сероводород и диоксид углерода), образуют гидраты КС-I, а для природных газов газоконденсатных месторождений характерно образование гидратов КС-II.

Основные направления физико-химических исследований газовых гидратов

Первым исследователем, кто наблюдал образование газовых гидратов, по всей вероятности, был Пристли (1777—1778 гг.). Им был получен необычный лед — гидрат сернистого газа, существующий при положительных температурах, который, в отличие от обычного гексагонального льда, тонул в водных растворах SO₂. Были и другие отдельные наблюдения, например, Пельтье и Карстен фактически получили гидрат хлора (1785—1786 гг.), однако они полагали, что имеют дело с твердым хлором (гидрат хлора был получен охлаждением влажного газообразного хлора, отсюда и сделан ошибочный вывод о получении твердого хлора). Начало более «осознанной» химии газовых гидратов сейчас принято датировать 1811 годом, когда английский химик Дэви сообщил о получении гидрата хлора (хлор пропущен через охлажденную до 0 °С воду). Дэви четко идентифицировал полученные желтоватые кристаллы как именно гидрат хлора. В 1823 г. Фарадей приблизительно определил состав гидрата хлора и приписал ему стехиометрическую формулу Cl₂·10H₂O. Гидрат брома открыл в 1829 г. Левиг, а в 1840 г. Вёлер получил гидрат сероводорода, причем с высокой точностью установил его состав (H₂S·6H₂O). Позднее были синтезированы гидрат диоксида углерода (Вроблевски, 1882 г.), гидраты метана, этана, пропана, этилена, аргона, криптона, ксенона и ряда других газов (Вилляр, проводивший многолетние исследования, начиная с 1888 г.). В эти же годы начинается изучение фазовых диаграмм ряда гидратообразующих систем (Розебом) и разрабатыва-

ются методы определения состава газовых гидратов (Ле Шателье и др.).

Однако клатратная природа газовых гидратов была понята лишь сравнительно недавно, практически только после рентгеноструктурных исследований Штакельберга и Мюллера (проведенных в период 1949—1958 гг.), а также работ Полинга и Марша (1952 г.) по исследованию структуры гидрата хлора. Значительный вклад внес Клауссен (1951 г.), предсказавший кристаллохимическим моделированием существование гидратных структур КС-I и КС-II. Современный этап структурных исследований, включающий и нейтронографические исследования дейтерогидратов, связан с именем Джеффри и сотруд. (1959—1969 гг.), описавших клатратные структуры ТС-I, ГС-I и ГС-II. Они же провели структурные исследования клатратов, близких к газогидратным — полигидратов пералкилониевых солей. Кристаллохимическим моделированием водных клатратных каркасов занимался и известный физико-химик Г.Г. Маленков, опубликовавший фундаментальный обзор по этому вопросу (1962 г.). Однако задолго до всех этих структурных исследований наиболее близко к пониманию клатратной природы газовых гидратов подошел академик Б.А. Никитин, сформулировавший так называемое правило аналогий, позволившее ему получить гидрат радона, соосаждая его с гидратами сероводорода и диоксида серы (1936 г.). Никитин обоснованно полагал, что газовые гидраты представляют собой твердые растворы.

В 1930—50-е годы наибольший вклад в термодинамику газовых гидратов внесли американские исследователи Дитон и Фрост, и чуть позже — Кац и Кобаяши. Дитон и Фрост опубликовали по существу первую монографию, посвященную проблеме предупреждения гидратообразования в газопроводах [5], в которой были представлены экспериментальные данные по фазовым равновесиям газовых гидратов углеводородных газов (как для чистых компонентов, так и для смесей). Цикл этих исследований на более высоком инструментальном уровне продолжили Кац и Кобаяши с сотруд. [6].

В 1960-е годы экспериментальные исследования по фазовым равновесиям газовых гидратов проводили сотруники ВНИИГАЗа Б.В. Дегтярев и Э.Б. Бухгалтер, а промышленными исследованиями занимались В.А. Хорошилов, В.С. Смирнов и другие специалисты ВНИИГАЗа под руководством проф. Ю.П. Коротаева. Первую отечественную методику расчета равновесных параметров гидратообразования предложил Г.В. Пономарев (1960 г.), которая в дальнейшем была включена во многие пособия по добыче газа. В эти же годы Ю.Ф. Макогон, в то время сотрудник МИНХиГП им. И.М. Губкина (ныне — научный сотрудник университета в Хьюстоне, США), занимался изучением морфологии и кинетики роста кристаллов газовых гидратов [7]. В последние годы Ю.Ф. Макогон вернулся к экспериментальным исследованиям в этой области, в частности тематикой его исследований является влияние добавок водорастворимых соединений различных классов на кристаллизацию газогидратов с четкой направленностью на морфологический аспект [8].

Следует подчеркнуть, что полученные в период 1940—60 гг. экспериментальные данные по фазовым равновесиям газовых гидратов не отличались с современных позиций высокой точностью, а предложенные сугубо эмпирические расчетные методики в некоторых случаях приводили к двукратной погрешности в равновесном давлении гидратообразования.

Среди российских исследователей современного периода, внесших существенный вклад в термодинамику газовых гидратов, следует в первую очередь назвать С.Ш. Быка и В.И. Фомина [7], а также Д.Ю. Ступина и Э.В. Маленко, активно работавших в этой области в 1960—70 годы. Позже основные исследования газовых гидратов сосредоточились в Якутском филиале СО АН СССР (Н.В. Черский, В.П. Царев, А.Г. Гройсман и др.), а в последующие годы лидирующие позиции в области физико-химических исследований занял ИНХ СО РАН (Ф.А. Кузнецов, Ю.А. Дядин, В.Р. Белослудов, В.И. Косяков, В.Л. Богатырев, Т.В. Родионова, Д.В. Солдатов, Е.Ж. Ларионов, Ф.В. Журко, В.Г. Мартынец, П.П. Безверхий и др., см. обзорные работы [9—11]). Особо следует отметить огромный личный вклад в становление и развитие газогидратных исследований в Сибирском отделении РАН недавно ушедшего из жизни профессора *Юрия Алексеевича Дядина*.

Среди зарубежных специалистов несомненным лидером в физико-химических исследованиях газовых гидратов в 70—80 годах прошлого века была канадская школа проф. Дэвидсона (см. классический обзор [12]). В те годы Дэвидсон фактически «одухотворял» все газогидратные исследования в мире. В последние годы в этой области активно работают группы физиков и химиков в Китае (Гуо с соавт.), Японии (Хонда, Учида, Эбинума, Нарита, Танака и др.), в Дании (Расмуссен с соавт.), в США (Слоан с соавт., Холдер с соавт., Ю.Ф. Макогон др.), в Канаде (группа Рипмистера, группа Бишну, Энглезос и др.), в Великобритании (группа Тохиди и др.) и в других странах. Полный список рабочих газогидратных групп США, Японии, Канады, России и европейского сообщества недавно подготовлен в организации CODATA.

Процесс гидратообразования при высоких давлениях (до 2 кбар) первыми начали изучать немецкие исследователи Тамман и Криге (1925 г.), а в 60-е годы прошлого века эти исследования продолжили Сайто, Маршалл и Кобаяши. Но только в последнее время исследования в этом направлении продвинулись далеко вперед, причем получены результаты фундаментального характера. Так, Кухсу с соавт. впервые удалось «разместить» при высоких давлениях по две молекулы азота в каждой из больших полостей гидратов кубических структур I и II. Ю.А. Дядин и его соавт. с 1987 г. провели серию уникальных исследований фазовых диаграмм систем гидратообразователь—вода при высоких давлениях, в том числе и с компонентами природного газа (азот, метан, пропан, инертные газы и др.). Эти работы продолжаются и в настоящее время. Максимальная температура существования гидрата метана КС-I определена в 47,7°C при 5 кбар, а гидрата азота КС-II — в 48,1°C при 12,1 кбар. Более стабильным оказывается двойной гидрат метана и пропана $1\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, для которого линия трехфазного

равновесия в координатах «температура—давление» имеет очень пологий максимум при температуре 80 °С. В то же время, как установлено, двойной гидрат гексафторида серы и ксенона существует до 130 °С! Таким образом, выявлена рекордно высокая верхняя температурная граница существования газогидратов. В последнее время в работу по изучению газовых гидратов при высоких и сверхвысоких давлениях включились немецкие, американские и японские исследователи.

Простейшую термодинамическую модель газовых гидратов впервые разработали Ван-дер-Ваальс (внук) с соавт. и Баррер с соавт. (1956—1962 гг.) с использованием аппарата статистической термодинамики. В этой модели, базирующейся на теориях растворов и адсорбции, фигурирует понятие метастабильной пустой клатратной решетки, «сорбция» в которую молекул газов гидратообразователей соответствует изотерме Ленгмюра.

Отечественные работы С.Ш. Быка и В.И. Фоминой по изучению фазовых равновесий газовых гидратов с использованием модели Ван-дер-Ваальса—Баррера были выполнены уже в середине 1960-х годов. Здесь стоит отметить, что при термодинамическом моделировании сосуществующих фаз ими были сделаны довольно грубые упрощения. В полной мере термодинамически корректное рассмотрение дано Пэрришем и Прауснитцем в часто цитируемой публикации 1972 года. Эта работа выдержана в терминах термодинамики растворов, и полученные результаты в том или ином виде использовались практически во всех последующих работах, посвященных термодинамическому моделированию многокомпонентных газогидратных равновесий. Между тем предложенная Пэрришем и Прауснитцем параметризация модели газогидратной фазы не вполне точна: хотя и была получена в среднем вполне удовлетворительная погрешность расчета (~10—15% по равновесному давлению при расчете трехфазных равновесий), но фактически расхождение расчета и эксперимента в наиболее практически интересных областях фазовой диаграммы достигало 50—60% по равновесному давлению, а низкая погрешность имела место для составов, содержащих значительные количества гидратообразующих газов с малыми равновесными давлениями. Выяснению причин такой ситуации и ее преодолению посвящены последующие работы Энга и Робинсона, затем Холдера с соавт. и др. Далее появились полезные публикации Манка и Расмуссена, Гуо с соавт., Данеша, Тодда, Тохиди с соавт., а также российских исследователей А.Г. Малышева, В.А. Истомина. Во всех этих работах, которые оставались по существу в рамках первоначальной модели идеального газового гидрата, удалось достигнуть довольно высокую точность описания фазовых газогидратных равновесий (погрешность расчета при фиксированном давлении редко превышает 1,0—1,5 °С). Подобные термодинамические модели при соответствующей их параметризации в настоящее время активно применяются в компьютерных программах расчета фазовых равновесий многокомпонентных углеводородных систем с гидратообразованием (анализ литературы и многочисленные ссылки см. в [7, 13—15]). Построение более полных термодинамических моделей газогидратной фазы выполнено в серии работ В.Р. Бе-

лослудова и Ю.А. Дядина с сотруд. (начало работ с 1979 г.) [10, 11, 14]. В подобных термодинамических моделях учитывается взаимодействие включенных молекул между собой (взаимодействие типа гость—гость), а также в грубом приближении делается попытка учесть эффекты деформации хозяйской подсистемы при включении в нее молекул-гостей. Теоретическое рассмотрение уточненной модели дает возможность понять удовлетворительную работоспособность казалось бы очень грубой модели Ван-дер-Ваальса—Баррера (наличие эффектов компенсации разнонаправленных факторов). Однако до сих пор не проведено полной и корректной параметризации уточненных термодинамических моделей газогидратной фазы, по-видимому, из-за наличия большого количества параметров и необходимости в связи с этим привлечения наряду с экспериментальными данными и результатов молекулярно-динамических расчетов.

Из теоретических исследований последнего десятилетия выделим работы, в которых развиваются динамическая теория решетки и молекулярная динамика клатратов, а также разрабатывается теория устойчивости клатратных гидратов и льдов, исходя из первых принципов, т.е. при использовании только потенциалов взаимодействий молекул рассматриваемой системы и без привлечения экспериментальных данных по фазовым равновесиям (Роджер, Танака, Квамме, Це, В.Р. Белослудов, В.П. Шпаков, Хонда, Мае и др.). Эти теории принципиально позволяют дать объяснение ряду тонких эффектов. В частности, на основании полученных числовых результатов можно объяснить причины и особенности так называемой аморфизации клатратных гидратов и льдов, реализующейся при высоких давлениях (фазовый переход типа рыхлый кристалл—аморфная фаза). Согласно имеющимся экспериментальным данным, льды и гидраты могут существовать при высоких давлениях в метастабильном состоянии без перехода в аморфное состояние: их «аморфизация» происходит только при достижении давления, когда теряется устойчивость самой кристаллической газогидратной фазы (т.е. достигается линия спинодали). При этом имеет место своеобразный эффект памяти: газогидратная структура восстанавливается очень быстро при определенном снижении давления (ниже линии фазового равновесия рыхлый кристалл—аморфная фаза). Детального теоретического описания эффекта памяти пока нет, хотя он вполне ясен на качественном уровне. *(В данном выпуске журнала молекулярно-динамическому направлению исследований газовых гидратов посвящена статья Т.М. Инербаева с соавт.)*

Что касается исследований гидратов физическими и физико-химическими методами, то здесь прежде всего следует выделить серию калориметрических измерений энтальпии и теплоемкости газовых гидратов. Пионерами этих работ на современном этапе были А.Г. Гройсман, В.П. Царев и Н.В. Черский, проводившие калориметрические измерения в Якутске в середине 1970-х годов для гидратов углеводородных газов, включая и гидраты в пористой среде (итоги этих исследований подведены в монографии А.Г. Гройсмана [16]). Впоследствии к этому направлению подключились канадские специалисты (здесь наибольший вклад внес Хэнда) и японские калоримет-

ристы (Суга, Яомуро, Матсио и др.). Эти исследования по существу были завершены к 1989 г. [14, 17] и новых сведений в области калориметрии газовых гидратов за последние годы практически не было.

Фундаментальный вклад в диэлектрические и ЯМР исследования клатратных гидратов внесли канадцы Дэвидсон, Рипмистер и Ратклиф в 1980-е годы. В частности, интерпретация спектров ЯМР позволяет определить такую важную характеристику, как отношение степеней занятости гостевыми молекулами больших и малых полостей в газовом гидрате (следует отметить, что интерпретация проводится в рамках модели идеального клатратного раствора Ван-дер-Ваальса—Баррера и переход на более сложные модели в дальнейшем потребует некоторого пересмотра интерпретации исходных экспериментальных данных). В настоящее время указанные инструментальные методы исследований применяются в группе Рипмистера для изучения кинетики процессов образования и разложения гидратов.

Из теплофизических свойств газовых гидратов интерес представляет их теплопроводность. В 1979 г. Столл и Брайан обнаружили неожиданно низкий коэффициент теплопроводности у гидратов метана и пропана при температуре, близкой к 273 К, а именно $\lambda = 0,4 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, что примерно в пять раз ниже теплопроводности льда. Более того, в отличие от поведения гексагонального льда коэффициент теплопроводности газового гидрата возрастает с повышением температуры, так что при 100 К теплопроводность льда и гидрата различается в 20 раз! Причем структура гидрата, природа гостевых молекул и изменение его состава незначительно влияют на коэффициент теплопроводности.

Предложен ряд теоретических моделей, объясняющих причины аномально низкой теплопроводности газовых гидратов. Наиболее обоснованным представляется механизм снижения теплопроводности вследствие рассеяния акустических фононов при взаимодействии с низкочастотными колебаниями гостевых молекул (т.е. эффект пониженной теплопроводности клатратного гидрата обусловлен специфическим «резонансным» взаимодействием гость—хозяин). Но единого мнения относительно тонких деталей механизма этого эффекта пока еще нет и дискуссия по этому вопросу продолжается. На наш взгляд, при макроскопическом описании эффекта низкой теплопроводности необходимо учитывать возможность отклонения от классического закона Фурье. Как нам представляется, применительно к клатратным гидратам целесообразно использовать «фрактальное обобщение» закона Фурье с привлечением математического аппарата дробного дифференцирования, т.е. на макроскопическом уровне учесть «фрактальный характер» распространения теплоты в сложно построенных ангармонических кристаллах, каковыми и являются газовые гидраты (это позволит «перенормировать» коэффициент теплопроводности и тем самым ослабить его аномальную температурную зависимость).

Мы считаем, что сейчас необходимо продолжить экспериментальные исследования газовых гидратов, но на новом методическом уровне, т.е. с использованием современных инструментальных физико-химических методов. Особенно это касается изучения по-

ведения газогидратов в пористых средах — песках, супесях, глинах, а также в модельных дисперсных средах (пористые стекла, металлы). Причем следует сосредоточить внимание на изучении акустических свойств таких сред, что важно для разработки корректных геофизических методов идентификации природных гидратов. В этом направлении уже проводится работа на геологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова (в группе доцента Е.М. Чувилина), в Хоккайдском национальном исследовательском институте (Япония, Саппоро, в группе доктора Эбинумы), а также в университете Хериот-Ватта в Эдинбурге (группа доктора Тохиди). По нашим прогнозам, существуют фундаментальные отличия в механических свойствах мерзлых грунтов и гидратонасыщенных пород. Это, по-видимому, связано с различной поверхностной энергией гексагонального льда и газовых гидратов кубических структур, а также может быть обусловлено существенно различным содержанием незамерзшей воды в этих дисперсных средах (при сопоставимых условиях). Аналогия фазовых переходов в мерзлых и гидратонасыщенных породах, а также в клатрато-ионитных и полимерных системах (исследования проф. В.Л. Богатырева с соавт. в ИНХ СО РАН и проф. Ю.Э. Кирша с соавт. в НИФХИ им. Л.Я. Карпова), подводит к заключению о необходимости детального калориметрического изучения разнообразных природных минеральных систем вблизи 0 °С, поскольку существует вероятность проявления аномалий их теплоемкости уже при температуре несколько выше 0 °С.

Параллельно в 1980-е годы проводились многочисленные экспериментальные прецизионные исследования с целью определения параметров гидратообразования в многокомпонентных смесях (Холдер с соавт., Слоан с соавт., А.Г. Бурмистров и др.) и изучения влияния ингибиторов гидратообразования на фазовые равновесия (Энг и Робинсон, Кобаяши с соавт., Гуо с соавт., Энглезос, Д.Ю. Ступин, В.А. Истомин и др.). В последние годы особо детально изучалась термодинамика гидратов гексагональной структуры III. К настоящему моменту подобные экспериментальные исследования, казалось бы, можно считать практически завершенными. Однако следует учесть, что при их проведении не всегда параллельно ставилась и решалась задача совершенствования термодинамических моделей газогидратных фаз, поэтому есть существенные упущения и пробелы в экспериментальных исследованиях. В связи с этим необходимо продолжить работу по уточнению статистико-термодинамических моделей газогидратных фаз. Некоторые из этих пробелов начали «заполняться» в самое последнее время. Например, интересные экспериментальные данные получены в группе проф. Слоана (Колорадская горная школа, США) по уточнению переходов от гидратов структуры I к гидратам структуры II на системах метан—этан и метан—пропан. В России в научно-технической фирме «Вымпел» (Саратов) при участии ВНИИГАЗа разработана методика исследования двухфазных равновесий газовых гидратов по точкам росы газа (В.А. Истомин, А.М. Деревягин, С.В. Селезнев) [18]. Эта методика позволяет изучать термодинамику газовых гидратов вдали от линии трехфазного равновесия, т.е. получать информативные данные, пригод-

ные для параметризации уточненных моделей газогидратной фазы. Существенные пробелы имеются и в исследованиях гидратообразования в жидких углеводородных смесях (после выпуска первой монографии Ю.П. Коротаева и Р.М. Мусаева 1973 года по данному вопросу в рассматриваемом направлении проводились лишь эпизодические исследования Д.В. Плющевым, Ю.А. Капустиным, Г.Г. Малышевым и др., а также Энгом и Робинсоном, см. обзор [19]).

Что касается кинетики и морфологии газовых гидратов, то в 1980-е годы наиболее активные исследования в этой области проводила канадская группа проф. Бишну [14]. Группой проф. Слоана была предпринята попытка изучения механизма появления индукционного периода в процессе образования газовых гидратов изо льда [15], а в настоящее время исследуются особенности гидратообразования в водных растворах полимеров. Из отечественных исследователей кинетики образования и разложения газовых гидратов следует в первую очередь назвать А.А. Краснова, Ю.Ф. Макогона, Э.В. Маленко, А.Г. Гройсмана, Д.Ю. Ступина, а в последнее десятилетие в этой области работают В.П. Мельников, А.Н. Нестеров, В.В. Феклистов и В.С. Якушев. Так, Краснов первым обнаружил двойственную природу механизма действия термодинамических ингибиторов гидратообразования (фактически являющихся катализаторами процесса гидратообразования) и разработал метод «изохрон» изучения кинетики гидратообразования [7]. Э.В. Маленко еще в 1970-е годы наблюдал рост гидратов углеводородных газов в статических условиях не только на поверхности раздела фаз, но в объеме раствора при небольших добавках неэлектролитов [20] (этот эффект недавно снова был «открыт» группой доктора Тохиди, Эдинбург). В это же время Э.В. Маленко обнаружил предел ингибирующего действия ряда ингибиторов-неэлектролитов: с повышением концентрации в растворе термодинамический ингибитор как бы переходит в разряд вещества-помощника — здесь прослеживается аналогия со вспомогательными газами (этот эффект «переоткрыт» группой Слоана в 1999 г., а группой Тохиди — в 2002 г.).

Э.В. Маленко обнаружил еще один интересный экспериментальный факт, до сих пор не получивший объяснения: в сопоставимых условиях, т.е. при одинаковой движущей силе процесса, скорость образования гидратов этилена (структура КС-I) в пять раз выше скорости образования гидратов природного газа Мангышлакского месторождения (структура КС-II). Принципиально этот эффект может быть объяснен различием в поверхностной энергии гидратов разных структур. Однако прямых экспериментальных данных по изучению поверхностных свойств газовых гидратов до сих пор практически нет.

В 1995 г. Ю.Ф. Макогон вернулся к своим ранним экспериментам по морфологии кристаллов газогидратов, обобщив результаты в монографии [8]. Сотрудник ВНИИГАЗа В.С. Якушев при изучении процесса гидратообразования в дисперсных средах геокриологическими методами (1980-е годы) обнаружил гидратные текстуры, качественно отличающиеся от известных криогенных текстур [21]. Сейчас эти исследования продолжаются Е.М. Чувилиным и В.С. Якушевым с соавт. в МГУ им. М.В. Ломоносова на базе газогид-

ратной установки (изготовлена по их заказу в Канаде). К подобным исследованиям приступили и японские специалисты (группа доктора Эбинумы, Саппоро).

Тюменские исследователи В.П. Мельников и А.Н. Нестеров с сотруд. в последние годы акцентируют внимание на изучении влияния добавок ПАВ различной природы [22], что позволяет выявить тонкие детали механизма процесса гидратообразования и его кинетики. Например, выяснено, что в присутствии добавок ПАВ (даже низкомолекулярных алифатических спиртов) интенсифицируется механизм пленочного образования гидратов. Эти работы могут иметь существенное практическое значение при разработке новых методов предупреждения гидратоотложений в промысловых системах.

Интересные особенности процесса образования гидрата метана из небольших капель воды при избыточном давлении газа-гидратообразователя в статических условиях наблюдали украинские исследователи [23]. По сути дела речь в их работе идет о существовании газовых гидратов в коллоидной форме. Не обсуждая здесь детально схему этого эксперимента, остановимся на его результатах. По всей вероятности, в данном случае, помимо пленочного роста кристаллогидрата метана на поверхности раздела фаз газ-вода, в статических условиях в объеме капли воды параллельно реализуется механизм роста кристаллогидрата из водорастворенного газа. При этом на некоторой стадии процесса происходит резкое его замедление со стабилизацией (консервацией) получившегося состояния при содержании в объеме капли лишь незначительного количества гидрата (нескольких процентов). Изменения в определенных пределах массы капли (0,2–2 г), состава газа (добавки пропана к метану) и степени чистоты воды (от бидистиллята до водопроводной воды) не влияют на получаемые результаты. Важно отметить, что визуально кристаллогидрат вообще не наблюдается, что собственно и позволяет предполагать коллоидное состояние системы. Но при этом четко фиксируется повышенная вязкость капли (вязкость оценивалась с помощью специально разработанной микрогребенки) и разбрызгивание ее на микрокапли при сбросе давления в камере. Подобных эффектов не наблюдается в контрольном эксперименте с негидратообразующим в этих условиях газом гелием. Для прояснения ситуации, на наш взгляд, целесообразно провести дополнительно аналогичные эксперименты с малыми добавками ПАВ, включая и водорастворимые полимеры (типа поливинилпирролидона), т.е. важно найти условия, когда прекращает реализовываться жидкокристаллическое состояние гидрата метана.

Ю.Ф. Макогон в последнее время также исследует подобные системы, называя их гель-гидратами. Следует отметить, что жидкокристаллическое состояние газовых гидратов, образующихся из водорастворенного газа, по-видимому, впервые обнаружил Э.В. Маленко в середине 1970-х годов.

Другой интересный и мало изученный аспект газогидратной тематики — наличие гистерезисных эффектов при образовании и разложении газовых гидратов (имеется в виду, что условия образования и разложения гидратов даже в случае индивидуальных газ-гидратообразователей не вполне совпадают, при-

чем у гидратных гистерезисов может быть не только очевидный кинетический, но и термодинамический смысл). В последнее время подобный гистерезисный эффект заново и более систематически исследован в ИНХ СО РАН на модельном примере образования и разложения гидрата метана (группа проф. В.Г. Мартынца). На наш взгляд, термодинамическое объяснение таких гистерезисных явлений может быть дано с привлечением эффектов принудительной консервации газовых гидратов [24, 25]. Гистерезисные эффекты при образовании — разложении гидратов в пористых средах исследует Тохиди.

Особое значение в настоящее время имеют исследования кинетики разложения газовых гидратов. Прежде всего здесь следует отметить эффект самоконсервации газовых гидратов (замедленное разложение гидратов при отрицательных температурах вследствие покрытия поверхности гидрата пленкой льда [15, 23]), а также родственный ему эффект принудительной консервации газогидратов [24] (работы В.С. Якушева, В.А. Истомина, Е.М. Чувилина и др.).

С практической точки зрения важно изучение условий, когда процесс разложения газового гидрата при отрицательных температурах происходит через образование метастабильной фазы воды (переохлажденной воды). Этот механизм разложения через метастабильную фазу, принципиально понятный с позиций неравновесной термодинамики, экспериментально обнаружил Э.В. Маленко [20]. В настоящее время систематическое изучение нетривиальных эффектов разложения газовых гидратов с получением метастабильных фаз проводится тюменскими специалистами в Институте криосферы Земли РАН (группа А.Н. Нестерова).

Теперь кратко остановимся на проблеме предупреждения техногенного гидратообразования [14, 19, 20, 26]. Техногенные гидраты могут образовываться в системах добычи газа: в призабойной зоне, в стволе скважины, в шлейфах и внутривысолевых коллекторах, в системах промысловой и заводской подготовки газа, а также в магистральных газотранспортных системах. В технологических процессах добычи газа гидратообразование выступает как нежелательное явление, поэтому остро стоит задача разработки и совершенствования методов предупреждения и ликвидации гидратов. Газогидратную природу ледяных пробок при положительных температурах в газопроводах, транспортирующих неосушенный (недоосушенный) попутный нефтяной газ, впервые понял в 1934 г. известный американский специалист Гаммершмидт, предложивший ингибиторные методы борьбы с гидратами в промысловых трубопроводах. Он впервые четко «осознал» различие между температурой точки росы газа и температурой кристаллизации газового гидрата непосредственно из газовой фазы (отметим, что нашу работу [18] можно в определенной степени рассматривать как прямое продолжение ранних исследований Гаммершмидта). С тех пор ингибиторные методы борьбы с гидратами с использованием растворов неэлектролитов, низших алифатических спиртов и гликолей на протяжении многих лет отрабатываются отечественными и зарубежными специалистами. Метод борьбы с гидратами с применением ПАВ впервые предложил и впервые апробировал на практике — на газоконденсатных скважинах аспирант ВНИИГАЗа Т.А. Сайфеев в 1966 г.

Дальнейшее развитие методов предупреждения гидратообразования относится уже к 1980-90-м годам. В 1985 г. специалисты ВНИИГАЗа и Уренгойгазпрома (руководитель работ В.А. Истомина), а годом позже параллельно и специалисты Французского института нефти (Руэль-Малмассон) приступили к созданию новых технологических схем низкотемпературных процес-сов промысловой и заводской обработки природных газов с рециркуляцией летучих ингибиторов гидратообразования [27, 28]. В подобных технологиях детально учитываются особенности фазовых равновесий газовых гидратов и ингибиторов гидратообразования в низкотемпературных процессах обработки природных газов.

В последние годы рядом фирм предложены новые классы ингибиторов гидратообразования [26]):

— 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 «низкодозуемые ингибиторы» (LDH-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 (*обсуждение этого вопроса дано в статье Тохиди с соавт.*).

В заключение этого раздела кратко остановимся на весьма важном и актуальном направлении физико-химических исследований, ориентированных на изучение возможностей технологического использования газогидратных процессов.

Начиная с 1940-х годов публикуются и патентуются многочисленные и весьма перспективные предложения (см. обзоры [29—31]) по использованию газогидратов в различных технологических процессах (холодильные циклы, опреснение воды, концентрирование и разделение водных растворов, изотопное разделение, безмашинная термокомпрессия газов, хранение и транспортировка природных газов в газогидратном состоянии, газофракционирование, совмещенные процессы газофракционирования и обессоливания морской воды при добыче нефти и газа, «гидратная» осушка газа, очистка от ржавчины, газогидратные саморазрушающиеся поршни для очистки трубопроводов, а также ряд возможных применений в пищевой промышленности, например, приготовление шипучих напитков и их охлаждение, концентрирование соков, хранение и консервирование продуктов и пр.). Суммарное количество только полученных с 1940 г. патентов и авторских свидетельств, по нашим оценкам, превышает 500. Однако реальных успехов в этом направлении пока что практически нет (на Украине

действовала опытная установка по газогидратной технологии опреснения, эпизодически используется гидрат диоксида углерода в смеси со льдом для охлаждения и газирования прохладительных и горячительных напитков). Причинами столь незначительного практического использования газогидратных технологий являются недостаточная физико-химическая проработанность и некомплексность имеющихся технических предложений. В частности, для реализации ряда процессов требуется решение таких вопросов, как эффективное снижение адгезии гидратов к внутренним поверхностям технологических аппаратов, уменьшение окклюзии воды образующейся гидратной массой, управление кинетикой образования и разложения гидратов и пр. Одним из подходов к решению задач может быть использование веществ, целенаправленно влияющих на физико-химические свойства гидратов. Так, на наш взгляд, целесообразно провести исследования кинетики гидратообразования в присутствии кремнийорганических и фторированных ПАВ.

Что касается развиваемых в последнее время технологий транспорта и хранения природного газа в газогидратном состоянии, которые пока что находятся на уровне технических предложений (Гудмансон, В.С. Якушев и др.), то наиболее перспективно внедрение так называемых совмещенных процессов, например, транспорт газа с морских месторождений и одновременное захоронение в море гидрата диоксида углерода. Отметим целесообразность использования здесь эффектов само- и принудительной консервации газовых гидратов. Экономическую эффективность проектов хранения газа в газогидратном состоянии можно повысить, осуществляя рекуперацию тепла и холода, а также используя эффект «безмашинной термокомпрессии газа». Нарботка гидратов в системе хранения газа должна проводиться в водной среде, содержащей добавки ПАВ (здесь полезными представляются упоминавшиеся выше результаты академических исследований тюменских специалистов [22]). Отметим, что интерес к созданию газогидратного хранилища газа проявляет в настоящее время ОАО «Томскгазпром».

В практическом отношении положение с газогидратными технологиями постепенно сдвигается с мертвой точки. Так, в Великобритании создана опытно-промышленная установка по получению гидратов производительностью 1 т/сут. Эта установка предназначена для отработки технологии получения газовых гидратов на морских платформах с последующей их транспортировкой. В Японии построены полупромышленные установки по получению лед-газогидратных «таблеток», которые можно хранить и перевозить при низких температурах (результаты этих работ активно рекламировались на газогидратной конференции в Йокогаме 2002 года и на прошедшем в Токио в июне 2003 года мировом газовом конгрессе).

Таковы в общих чертах основные этапы, направления и перспективы физико-химических исследований газовых гидратов. Практическая важность этих исследований огромна — физико-химические данные по газовым гидратам составляют научно-техническую базу для геологических, нефтегазовых, технологических и экологических приложений.

Природные газовые гидраты

Приоритет в открытии природных гидратов углеводородных газов принадлежит отечественным ученым. Прежде всего следует отметить пионерские исследования И.И. Стрижова (1946 г.), М.П. Мохнаткина (1947 г.), Н.В. Черского (1961 г.), а также первые результаты лабораторного моделирования газовых гидратов в пористых средах (Ю.Ф. Макогон, 1966 г.), подтвердившие возможность образования природных газовых гидратов в недрах Земли. Особо подчеркнем, что предположение о существовании газовых гидратов в природных условиях с образованием газогидратных залежей впервые высказал выдающийся российский специалист-нефтяник проф. И.Н. Стрижов (1946 г.), а уже с середины 1960-х годов академики А.А. Трофимук и Н.В. Черский с сотрудниками и коллегами (В.Г. Васильевым, В.П. Царевым, С.П. Никитиным, Ю.Ф. Макогоном и др.) активно стали развивать геологические аспекты проблемы природных газовых гидратов, существующих как на суше, так и в акваториях, т.е. задолго до того, как к этим вопросам проявился научный интерес зарубежом. Эта серия работ получила в СССР признание как научное открытие.

Отечественным исследователям принадлежит также приоритет в отборе керна природного газового гидрата из морских отложений. Первый природный образец газогидрата был поднят летом 1972 г. на борт исследовательского судна специалистами ВНИИГАЗа А.Г. Ефремовым и Б.П. Жижченко (экспедиция в Черном море). Результаты этой экспедиции, а также гипотеза о газогидратной природе разрабатываемого в те годы Мессояхского газового месторождения (Норильский промышленный район), послужили предпосылками для последующих работ ВНИИГАЗа и его Норильской комплексной лаборатории. Итогом этих работ стало создание принципов распознавания гидратосодержащих пород по данным комплексного скважинного каротажа. Обзор основных направлений исследований природных и техногенных газовых гидратов, выполненных во ВНИИГАЗе, представлен в [32].

Образование и накопление газовых гидратов происходит в зоне стабильности гидратов (ЗСГ) природного газа. Эту зону рассматривают как часть литосферы и гидросферы Земли, термобарический и геохимический режим которой соответствует условиям устойчивого существования гидратов газа определенного состава [14]. Следует отметить, что наличие ЗСГ еще не свидетельствует об обязательном нахождении природных гидратов в интервале ее глубин, для их образования необходимо благоприятное сочетание указанных выше условий.

Для формирования ЗСГ метана в отложениях суши необходимо наличие толщи многолетнемерзлых пород мощностью 250—300 м или ледникового покрова той же мощности. ЗСГ метана распространена в полярных регионах и высокогорных районах, где реализуются необходимые термодинамические условия. Накопление гидратов в интервалах ЗСГ имеет место в областях залегающих газонасыщенных пород (в нефтегазоносных бассейнах) или в областях биогенного метаногенеза из захороненного органического вещества.

Термодинамические условия для образования гидрата метана существуют на 95% площади дна Мирового океана. Ориентировочно можно полагать, что

ЗСГ метана появляется в полярных морях приблизительно на глубине 300 м, а в тропических морях — 600 м. Гидратосодержащие отложения морского дна изучены достаточно подробно благодаря возможности интерпретации сейсмоакустических данных, получаемых при сейсмопрофилеировании морского дна с научно-исследовательских судов.

Известны несколько видов сейсмических аномалий, обусловленных наличием газовых гидратов в морских осадках. Прежде всего это так называемые псевдодонные отражения (Bottom-Simulating Reflector, BSR). На лентах сейсмозаписи BSR повторяют линию дна, но при этом пересекают все напластования, отраженные на записи. BSR обычно интерпретируется как граница гидрат—свободный газ. Имеются и другие сейсмические признаки гидратов, являющиеся по сути разновидностями BSR — «яркие пятна» и «пагодные структуры».

В 1980—90-е годы активную работу по исследованию морских гидратов провели известные российские геологи Г.Д. Гинсбург и В.А. Соловьёв, участвовавшие во многих морских экспедициях, обобщившие данные во субмаринным гидратам и предложившие детальные геологические модели образования и накопления природных газогидратов [33]. Большое значение имели ранние работы Н.В. Черского, В.П. Царева, С.П. Никитина, Е.С. Баркана и других по составлению карт зон возможного гидратообразования на территории СССР. На основании этих работ были созданы первые методики по оценке ресурсов газа в гидратном состоянии.

В последние годы в России ценные данные о возможном существовании газогидратных скоплений на суше получены тюменской группой С.Е. Агалакова [34]. Помимо этого в 1970-е годы начали проводиться и продолжают до сих пор теоретические исследования по методам разработки природных газогидратных залежей (Э.А. Бондарев, В.А. Ненахов, В.Л. Шешуков, Д.А. Дубровский, Г.Г. Цыпкин и др.). Аналогичные исследования в последние 10—15 лет проводятся и за рубежом. В настоящее время наметился очередной виток активности работ в рассматриваемом направлении с учетом использования новых технических средств проводки газовых скважин (горизонтальные и многозабойные скважины). Так, получены интересные и многообещающие данные на кафедре разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений в Университете нефти и газа им. И.М. Губкина (К.С. Басниев и В.В. Кульчицкий с сотруд., 2001—2003 гг.).

На возможность существования гидратов воздуха в ледяных щитах впервые обратил внимание Миллер (1969 г.). Позднее он анализировал особенности существования гидратов и в космическом пространстве. Отметим также многолетние исследования гидратов воздуха в природных льдах, проводимые проф. Хонда (Институт физики низких температур, Саппоро, Япония) и его учеников и коллег (Учида, Такея, В.Я. Липенков, А.Н. Саламатин и др.). К настоящему времени сформулирована и обоснована теомодинамическими расчетами гипотеза о существовании гидратов воздуха (возможно, в форме взвеси в воде) в подледниковом озере Восток, в Антарктиде, и даны оценки газонасыщенности воды этого озера азотом и кислородом (В.Я. Липенков и В.А. Истомин).

Большое внимание сейчас обращается на экологический аспект существования природных газовых гидратов, особенно в связи с прогнозируемым глобальным потеплением климата.

Исследования природных газовых гидратов проводятся во всем мире широким фронтом. Достаточно упомянуть хорошо известные международные проекты по бурению специальных скважин на гидраты в дельте реки Макензи (Канада) и в жёлобе Нансей (вблизи Японских островов).

В одной статье практически невозможно уделить внимание всем аспектам изучения природных газовых гидратов, проводимых в настоящее время специалистами за рубежом (см. недавно вышедшую коллективную монографию по природным газовым гидратам [35]). Перечислим только основные достижения последних лет российских исследователей по природным газовым гидратам:

- обнаружение и исследование новых гидратосодержащих районов в Охотском море;

- обнаружение и детальное исследование гидратосодержащих отложений в озере Байкал;

- обнаружение и исследование гидратосодержащих отложений в Средиземном море с использованием сонара бокового обзора для определения верхней границы залегания морских гидратосодержащих отложений;

- экспериментальное моделирование условий образования, разложения, формирования текстуры кристаллов газовых гидратов в пористых средах;

- анализ газопроявлений на газовых скважинах на месторождениях Западной Сибири и интерпретация газопроявлений из зоны многолетнемерзлых пород как признака существования реликтовых газовых гидратов;

- критический анализ возможности существования газогидратных залежей в верхней части продуктивного горизонта Мессояхского газового месторождения с использованием совокупности термодинамических, геологических, геофизических и геохимических данных, полученных в ходе разработки и консервации этого уникального месторождения;

- прогноз возможности существования газогидратных залежей в верхней части разреза на уже разведанных газовых и газоконденсатных месторождениях п-ов Гыданский и Таймыр (в частности, дано геолого-геофизическое обоснование существования газогидратов в турон-коньякских отложениях Восточно-Мессояхского месторождения);

- теоретические исследования современных способов разработки природных газогидратных залежей.

Не вдаваясь далее в обсуждение вопросов изучения природных газовых гидратов, отметим особо значительное достижение геокирологов ВНИИГАЗа и МГУ им. М.В. Ломоносова (Э.Д. Ершов, В.С. Якушев, Е.М. Чувилин, Е.В. Перлова и др.). Ими идентифицирован новый тип рассеянных газогидратов в зоне многолетнемерзлых пород — реликтовых газовых гидратов, находящихся вне современной зоны стабильности газовых гидратов и сохраняющихся вмороженными в многолетнемерзлые породы в метастабильном термодинамическом состоянии (см. статью В.С. Яку-

шева с соавт.). Эта особенность существования газогидратов в зоне распространения многолетнемерзлых пород обусловлена упоминавшимся выше эффектом самоконсервации газовых гидратов.

Таким образом, можно считать достоверно установленным научным фактом, что природные газовые гидраты образуют скопления, вплоть до формирования газогидратных залежей как на суше, так и под дном морей, а также находятся в рассеянном состоянии. Современная усредненная оценка мировых ресурсов газа в земной коре в газогидратном состоянии составляет 1,0—20 тыс. трлн. м³, при этом газогидратный газ сосредоточен главным образом на шельфе. Для сравнения: по данным ВНИИГАЗа, ресурсы природного газа в гидратах суммарно континентальной и шельфовой областях России оцениваются в 100—1000 трлн. м³, причем на континентальной части России этих ресурсов не более 100 трлн. м³. В тибетско-салтинской свите (имеющей региональное распространение на севере Западной Сибири) верхнего мелопалеогена Западной Сибири на глубинах 250—500 м может содержаться до 10 трлн. м³. (Оценки различных специалистов относительно мировых ресурсов газовых гидратов даны в статьях В.А. Соловьёва и Ю.Ф. Макогона).

Природные газовые гидраты в ряде случаев приходится рассматривать как нежелательное обстоятельство. Они могут привести к технологическим осложнениям при бурении и эксплуатации скважин на нефть и газ, при сооружении плавучих платформ и т.п. Ряд природных катаклизмов и так называемых загадочных явлений находит вполне логичное «газогидратное» объяснение (знаменитый Бермудский треугольник, подводные оползни и обвалы и др.). Выбросы предположительно газогидратного газа наблюдались и на территории России при морском разведочном бурении в Печорском море (вблизи о. Колгуев).

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.

При наличии в России значительных запасов «традиционного» газа поиск нетрадиционных энергоносителей и разработка методов их освоения могут показаться не совсем актуальными. Однако следует иметь в

виду, что начало разработки газогидратных месторождений по сути дела обозначит новый этап передела мирового энергетического рынка. Именно поэтому необходимо переводить в практическую плоскость вопрос об открытии национальной газогидратной программы и в России. На российской конференции по газовым гидратам (Новосибирск, 2003 г.) еще раз была подчеркнута необходимость создания в самом ближайшем будущем Российской национальной программы исследований газовых гидратов. Для подготовки предложений создана рабочая группа. Важно отметить, что в «Российской стратегической энергетической программе» уже обозначен раздел о нетрадиционных источниках газа, при этом существенная роль отводится именно ресурсам газа в гидратном состоянии.

Основные фундаментальные задачи в рамках проблемы газовых гидратов состоят сегодня в выяснении механизмов влияния газовых гидратов на климат Земли, окружающую среду и другие процессы, идущие в геосфере. Требуется уточнение ресурсов, ареалов распространения, структуры и типов газогидратных залежей в земной коре. Необходимо определение условий образования и стабильности газогидратов в зависимости от температуры, давления, химического состава гидратообразующих компонентов и геологической обстановки, в которой они существуют. Необходимо, наконец, создание адекватных геохимических, физико-химических и математических моделей образования и разложения газовых гидратов в природных условиях с оценкой возможных последствий на гео- и биосферу Земли. Все это требует объединения имеющихся данных по газовым гидратам. На сегодняшний день различные направления исследования газогидратов развиваются довольно разрозненно и зачастую изолированно. Поэтому большое значение имеет создание гибких систем баз газогидратных данных, пополняемых и обновляемых силами самого «гидратного сообщества».

Выделим наиболее актуальные, на наш взгляд, направления дальнейшего развития газогидратной проблематики.

В области экспериментального изучения фазовых равновесий газовых гидратов

- Разработка новых экспериментальных методик термодинамических и кинетических исследований газовых гидратов, позволяющих работать с небольшим количеством вещества, с регистрацией дополнительных физических параметров (акустических, оптических, теплофизических и др.).
- Прецизионные исследования равновесных параметров гидратообразования в многокомпонентных системах с малым содержанием гидратообразующих компонентов. Особое внимание следует обратить на изучение двухфазных равновесий газовых гидратов и использования получаемых данных при параметризации уточненных термодинамических моделей газогидратной фазы.
- Продолжение исследований фазовых равновесий газовых гидратов при очень высоких давлениях, в том числе в метастабильном состоянии. Речь идет о полу-

чении новых данных по фазовым диаграммам для бинарных и многокомпонентных газовых смесей.

- Продолжение исследований физико-химических свойств газовых гидратов (в частности, практически еще не исследованы поверхностные и недостаточно изучены механические свойства гидратов).
- Изучение процесса образования и механизмов накопления газовых гидратов на модельных системах, максимально приближенных к реальным дисперсным средам. Исследование физико-химических свойств подобных композитных сред, моделирующих природные газогидратные системы (особо важно изучение акустических и механических свойств гидратонасыщенных пористых сред). Активное использование методов рентгеновской томографии.
- Исследование эффектов самоконсервации и принудительной консервации газовых гидратов и льдов. Выявление условий, когда эти эффекты имеют место, а когда — нет. Анализ влияния дополнительных факторов (физических полей, различных добавок) на проявление эффектов консервации.
- Изучение кинетики образования и морфологии кристаллов газовых гидратов в присутствии поверхностно-активных добавок. Целенаправленное получение и изучение метастабильных газогидратных фаз в этих условиях. Нахождение мезофаз в гидратообразующих системах.
- Дальнейшие исследования кинетики быстрого разложения газовых гидратов с учетом возможности появления поверхностных метастабильных и даже лабильных фаз (воды и гидратообразователя).

В области расчетно-теоретического моделирования гидратообразующих систем

- На базе накопленного экспериментального материала построение более полных и более надежных в практическом использовании моделей газогидратных фаз (требуется синтез термодинамического и молекулярно-динамического подходов). Включение этих моделей в существующие программные комплексы по описанию фазовых превращений в природных углеводородных системах.
- Дальнейшее уточнение молекулярно-динамических моделей, описывающих физико-химические свойства и термодинамическую устойчивость газогидратных фаз, особенно при высоких давлениях. Возможно при этом потребуется внести существенные теоретические дополнения в термодинамическую теорию устойчивости сложных кристаллов. Более полное теоретическое описание аномальных свойств газовых гидратов (теплопроводность, поверхностные свойства, эффекты допирования щелочами и пр.).
- Построение молекулярно-динамических моделей эффектов консервации газовых гидратов и льдов. Разработка молекулярно-динамических моделей процессов поверхностного и объемного разложения газовых гидратов в различных термобарических условиях.

- Анализ возможных причин появления «гидратного» гистерезиса и выявление его термодинамических и кинетических аспектов. Выяснение связи гистерезисных эффектов с термодинамической устойчивостью кладратных фаз и с эффектами самоконсервации и принудительной консервации газовых гидратов.

В области исследований, направленных на сокращение эксплуатационных затрат по предупреждению техногенного гидратообразования, поиск экономически эффективных путей разработки газогидратных залежей и технологического использования газовых гидратов

- Оптимизация состава «кинетических» ингибиторов, вызывающих увеличение индукционного периода начала гидратообразования в динамических условиях, а также разработка составов и композиций синергетического действия. Проведение промышленных испытаний ингибиторов для определения границ их эффективной применимости.
- Дальнейшее исследование особенностей многофазного транспорта продукции нефтегазоконденсатных скважин в режиме возможного образования гидратов и парафинов. Разработка и промышленные испытания водо- и углеводородорастворимых композиций, обеспечивающих надежный многофазный трубопроводный транспорт.
- Исследование особенностей и механизмов разложения гидратных отложений в ситуациях, имитирующих реальные промышленные системы (при различных воздействиях на гидратные отложения).
- Оптимизация технических решений, основанных на использовании традиционных (термодинамических) ингибиторов: модернизация технологии обработки природных газов с рециркуляцией летучих и нелетучих ингибиторов гидратообразования. Усовершенствование систем автоматического регулирования расхода этих ингибиторов в системах сбора и промышленной подготовки газа.
- Усовершенствование «безингибиторных» процессов промышленной и заводской обработки природного газа с использованием достижений газодинамики многофазных сред и современных физико-химических методов интенсификации технологических процессов. Имеется в виду применение вихревых труб, дозвуковых и сверхзвуковых вихревых газодинамических сепараторов, а также эжекторов нового поколения. Можно полагать, что компактные, почти безингибиторные газодинамические технологии промышленной обработки природного газа получат широкое распространение при освоении новых газовых и газоконденсатных месторождений на территории России.
- Математическое моделирование разработки газогидратных залежей (газ-газогидратных залежей на материках и островах, гидратных и водогидратных залежей в морских отложениях) с использованием горизонтальных и многоствольных скважин и различных технологий воздействия на пласт.

- Выявление роли физико-химических эффектов само- и принудительной консервации газогидратов и льдов, что представляется необходимым для создания газогидратных хранилищ газа и для разработки новых технологий газогидратного транспорта газа.

В области исследования природных газовых гидратов

- Продолжение экспедиционных исследований по обнаружению и изучению газогидратных скоплений и залежей в Черном, Каспийском, Баренцевом, Охотском морях, в море Лаптевых, а также в осадках озера Байкал. Всестороннее физико-химическое исследование образцов газогидратного керна и последующее моделирование структуры этих образцов в лабораторных условиях.
- Детальное исследование причин газопроявлений в верхней части разреза многолетнемерзлых пород на новых крупных газовых месторождениях севера Западно-Сибирской плиты (Заполярье, Юрхаровском, Находкинском и др.). Выявление роли разломной тектоники в появлении надсенноманских газогидратных скоплений. Исследование природных газогидратных скоплений как маркеров подгидратных залежей нефти и газа промышленного значения.
- Разработка методов разведки газогидратных залежей в континентальных отложениях. Дальнейшая разработка методов поиска и разведки гидратосодержащих отложений в морских условиях. Совершенствование методов оценки ресурсов природного газа в газогидратном состоянии. Перевод части геологических ресурсов в категорию запасов газогидратного газа.
- Дальнейшие исследования особенностей существования гидратов в ледяных щитах и подледниковых озерах (озеро Восток в Антарктиде и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Перевод с англ. Новосибирск: Наука, 1998, 334 с.
2. Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokogama (Japan), 2002, v. 1, v. 2, 1062 p.
3. Тез. докл. российского семинара «Газовые гидраты в экосистеме Земли», 4–6 февраля 1997 года, Новосибирск, 1997, 60 с.
4. Тез. докл. конференции «Газовые гидраты в экосистеме Земли», 27–29 января 1997 года, Новосибирск, 2003, 94 с.
5. Frost E.M., Deaton M.N. Gas Hydrates and their Relation to the Operation of Natural Gas Pipelines. N.-Y.: Bur. Mines, 1946, 219 p.
6. Кац Д.Л. и др. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа. (Пер. с англ. под ред. Ю.П. Коротаева). М.: Недра, 1965, 675 с.
7. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Недра, 1980, 296 с.
8. Makogon Yu. F. Hydrates of Hydrocarbons. Tulsa, Okla.: Penwell Pub. Co., 1997, 400 p.
9. Дядин Ю.А., Удачин К.А., Бондарюк И.В. Соединения включения. Новосибирск, изд. Новосибирского государственного ун-та, 1988, 92 с.

10. Белослудов В.Р., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1991, 129 с.
11. Родионова Т.В., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А. Химия в интересах устойчивого развития, 1998, т. 6, № 1, с. 51–74.
12. Davidson D.W. Water. A Comprehensive Treatise. Ed. by F. Franks. V. 2. Water in Crystalline Hydrates. Aqueous Solution of Simple Nonelectrolytes. N.-Y.: Plenum Press, 1973, p. 115–234.
13. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти. М.: ВНИИГаз, 1990, 214 с.
14. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992, 236 с.
15. Sloan E.D., Jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Second Edition, Revised and Expanded. N.-Y., Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1997, 705 p.
16. Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск: Наука, 1985, 94 с.
17. Yamaturo O, Suga H. J. Thermal Analysis, 1989, v. 35, p. 2025–2064.
18. Istomin V.A., Derevyagine A.M., Seleznev S.V. Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokogama (Japan), May 19–23, 2002, p. 439–443.
19. Истомин В.А., Капустин Ю.А., Бурмистров А.Г., Бандурка Н.Н., Кульков А.Н., Тихонов В.Т. Борьба с гидратообразованием в промышленных продуктопроводах. М.: ВНИИ-Эгазпром, 1990, 67 с.
20. Маленко Э.В. Дисс. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979, 168 с.
21. Ершов Е.Д., Лебедеко Ю.П., Истомин В.А., Якушев В.С., Чувилин Е.М. Проблемы гидратообразования в криолитозоне. Геокриологические исследования. М.: изд-во МГУ, 1989, с. 50–63.
22. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Феклистов В.В. Химия в интересах устойчивого развития, 1998, т. 6, № 1, с. 97–102.
23. Прохоров А.Ю., Сухаревский Б.Я., Васюков В.Н., Леонтьева А.В. Ж. структ. химии, 1998, т. 39, № 1, с. 93–104.
24. Yakushev V.S., Istomin V.A. Physics and Chemistry of Ice. Eds. N. Maeno, T. Hondoh. Sapporo, Hokkaido Univ. Press, 1992, p. 136–140.
25. Истомин В.А. Ж. физ. химии, 1999, т. 73, № 11, с. 1887–1890.
26. Истомин В.А. Химия в интересах устойчивого развития. Новосибирск, 1998, т. 6, № 1, с. 83–92.
27. Истомин В.А. Низкотемпературные процессы промышленной обработки природных газов. М.: ИРЦ ГАЗпром, 1999, ч. 1, 74 с.; ч. 2, 58 с.
28. Истомин В.А., Ланчаков Г.А., Беспрозванный А.В., Кульков А.Н., Ставицкий В.А., Салихов Ю.Б., Грицишин Д.Н., Цветков А.Н. Ж. Наука и техника в газовой промышленности, 2002, № 2, с. 48–56.
29. Природные и техногенные газовые гидраты. В сб. науч. тр. Под ред. А.И. Гриценко, В.А. Истомина. М.: ВНИИГАЗ, 1990, 214 с.
30. Смирнов Л.Ф. Автореф. дисс. докт. техн. наук. Одесский ин-т. низкотемп. техн. и энергетики. Одесса, 1993, 44 с.
31. Englezos P. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, v. 32, № 7, p. 1251.
32. Истомин В.А., Якушев В.С. Наука о природном газе. Настоящее и будущее: Сб. науч. тр. М.: ВНИИГАЗ, 1998, с. 198–213.
33. Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. СПб: ВНИИОкеанГео, 1994, 199 с.
34. Агалаков С.Е. Геология нефти и газа, 1997, № 3, с. 16–21.
35. Natural Gas Hydrates in Oceanic and permafrost Environments. Ed. M.D. Max. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 2000, 414 p.