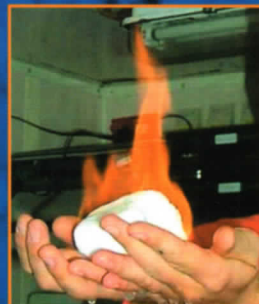


Газовые гидраты

спецвыпуск



приложение к журналу

Газовая
промышленность



УДК 662.02:551(02)

Эффект самоконсервации газовых гидратов

В.А. Истомин, В.С. Якушев, Н.А. Махонина, В.Г. Квон (ВНИИГАЗ), Е.М. Чувилин (МГУ им. М.В. Ломоносова)

Эффект самоконсервации позволяет существовать газовым гидратам длительное время в неравновесных условиях, появляются новые экспериментальные возможности изучения газовых гидратов и гидратосодержащих дисперсных пород. Эффект самоконсервации газовых гидратов открывает перспективы для использования гидратных технологий в газовой и нефтяной промышленности. В настоящее время он активно исследуется различными научными и технологическими центрами США, Норвегии, Канады, России, Японии и других стран.

Эффект самоконсервации газовых гидратов состоит в медленном разложении (в некоторых случаях практически полном прекращении разложения) газовых гидратов при снижении внешнего давления ниже давления трехфазного равновесия газ – лед – гидрат в области отрицательных (по Цельсию) температур (ниже 270–271 К) вследствие образования пленки льда на поверхности газового гидрата.

Этот эффект независимо обнаружен и первоначально описан в 1986–1992 гг. исследователями Канадского национального исследовательского центра в Оттаве и российскими специалистами ВНИИГАЗа и МГУ им. М.В. Ломоносова (Московская газогидратная группа) [1–9].

Термин «самоконсервация газогидратов» введен российскими специалистами в результате экспериментов, в которых было обнаружено практически полное прекращение разложения газовых гидратов после их покрытия оболочкой льда в начальной стадии разложения. Таким образом, под самоконсервацией понимается длительное сохранение газовых гидратов при отсутствии внешнего давления газа-гидратообразователя (обычно при атмосферном давлении) без значительного изменения их газосодержания в отсутствие сублимации льда. В настоящее время особенностями кинетики разложения гидратов

активно изучают во всем мире, однако в зарубежной литературе существует некоторый разброс терминологии: рассматриваемый эффект называют как самоконсервацией (self-preservation phenomenon), так и аномальной консервацией газовых гидратов (anomalous preservation). Мы, по возможности, будем придерживаться первоначальной авторской терминологии.

Следует отметить, что уже в 1987 г. на основе полевых и лабораторных данных сделаны предположения [10] о возможности длительного существования в многолетнемерзлых породах так называемых реликтовых газовых гидратов (находящихся вне современной зоны термодинамической стабильности газовых гидратов). Таким образом, эффект самоконсервации гидратов имеет геологическое значение. В дальнейшем были разработаны технологические приложения эффекта самоконсервации газогидратов (см. обсуждение ниже).

В 1999 г. были сделаны попытки обосновать [11] возможность так называемой принудительной консервации газогидратов как при отрицательных, так и при положительных (по Цельсию) температурах. Резкое замедление разложения газогидрата предложено осуществлять за счет покрытия его поверхности термодинамически стабильной оболочкой другой твердой фазы (например, гидратом другого состава), а не только гексагональ-

ного льда. При этом давление в системе может быть и выше атмосферного. Выказано также предположение, что возможна консервация газогидратов и в водном растворе жидкого гидратообразователя. Кроме того, отмечено, что начальная стадия самоконсервации гидрата гексагональным льдом в зависимости от условий может протекать через различные промежуточные метастабильные фазы льда (аморфный и (или) кубический лед, переохлажденная вода). В настоящее время следует говорить о нескольких различных термодинамических условиях консервации газогидратов. Однако детально будем обсуждать только самоконсервацию при отрицательных (по Цельсию) температурах, поскольку другие эффекты еще практически экспериментально не исследованы. Рассмотрение метастабильных состояний и равновесий газовых гидратов дана в статье В.А. Истомина с соавторами (см. настоящий выпуск журнала).

ПЕРВЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ АНОМАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ПРИ $T < 273$ К

Еще за двадцать лет до обнаружения эффекта самоконсервации имелись отдельные наблюдения и делались попытки объяснения аномального поведения газовых гидратов при отрицательных (по Цельсию) температурах. Так, медленное разложение газовых гидратов при температурах ниже 273 К наблюдал Ю.Ф. Макогон в 1968 г. во время обследования газопровода на Усть-Вилуйском месторождении в Восточной Сибири [12]. На Якутской ГРС со второй ступени редуцирования при температуре 253 К был извлечен гидрат, куски которого хранились при атмосферном давлении и температуре 253 К в течение двух недель без видимых изменений, что объясняется [12] близостью условий хранения газогид-

ратов к условиям их образования при отрицательных по Цельсию температурах а значит, и низкой скоростью их разложения. Повышение температуры привело к частичному их разложению. Таким образом, Ю.Ф. Макогон предположил, что при температуре 253 К образцы гидрата оказались термодинамически стабильными. Однако, по нашим расчетным оценкам, равновесная температура образования гидрата газа Усть-Вилуйского месторождения составляет 223 К при 0,1 МПа.

Состав газа Усть-Вилуйского ГKM (продуктивный горизонт – нижняя юра, интервал 1732–1788 м) [13] приведен ниже.

Компонент	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	N ₂
Объемная доля, %	95,7	1,7	0,7	0,2	0,2	1,4

Следовательно, при температуре 253 К образцы гидрата сохранялись в метастабильном состоянии, законсервированном льдом.

В работе Н.В. Черского и В.П. Царева [14] описаны газовыделения из мерзлых кернов, отобранных из зоны стабильности гидратов Улахан-Юряхской газовой структуры, при погружении образцов пород в воду. Присутствие гидратов в мерзлых кернах через некоторое время после поднятия буровой колонны авторы объяснили медленным разложением газогидратов при температурах ниже 273 К.

В 1975–1982 гг. А.Г. Гройсман с соавторами проводили экспериментальные исследования теплофизических свойств гидратов смешанных газов. В экспериментах наблюдалось медленное разложение тонкодисперсного гидрата при температурах 253–263 К и атмосферном давлении [15], но какой-либо интерпретации эксперимента не было проведено.

Таким образом, до 1986 г. не было четкого понимания и объяснения явления замедленного разложения газовых гидратов при температурах ниже 273 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ САМОКОНСЕРВАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

В 80-х гг. канадскими исследователями П. Хэндой, Д. Дэвидсоном (Y.P. Handa и D.W. Davidson) с соавторами сделана попытка объяснить повышенную стабильность газогидратов в неравновесных условиях при температурах ниже 273 К [1, 3, 4]. В их ис-

следованиях, посвященных калориметрическому изучению теплофизических свойств газогидратов, была отмечена неполная диссоциация (разложение) гидратов ксенона и криптона при температуре ниже 273 К и низких давлениях. При этих же температурах наблюдалась также частичная диссоциация природных газогидратов кристаллической структуры KClI, отобранных в Мексиканском заливе, и гидрата дейтерированного метана структуры KClI, полученного в лабораторных условиях. Канадские исследователи высказали предположение, что при разложении гидратов на их поверхности образуется изолирую-

щий слой льда, что и замедляет их разложение при температурах ниже 273 К. Наблюдалось также частичное разложение относительно крупных монолитных образцов гидрата, большая часть которых разлагалась до образования корки льда, после чего диссоциация практически прекращалась. В то же время тонкодисперсный или порошкообразный гидрат полностью разлагался при отрицательной температуре, близкой к равновесной (например, гидрат метана при 190 К и атмосферном давлении). Однако не был четко определен критический размер частиц гидрата, при котором происходит его самоконсервация.

В России исследования аномального поведения гидрата метана и агломерата лед – гидрат метана при отрицательных (по Цельсию) температурах начаты в 1986–1987 гг. Первые результаты были доложены на заседании Совета по криологии Земли АН СССР в марте 1988 г., затем в октябре того же года на 8-й советско-американской рабочей встрече по сравнительной пла-

нетологии и опубликованы в [2, 5–9]. Авторами этих докладов были Э.Д. Ершов, В.А. Истомин, Ю.П. Лебеденко, Е.М. Чувилин и В.С. Якушев.

Образцы гидратов метана были получены в барокамере при температуре 274–278 К и давлении газа 3–8 МПа. Затем снижали температуру до 255–271 К, а через 10–16 ч давление в барокамере до атмосферного. При этом практически никаких визуальных изменений образцов зафиксировано не было. Их оставляли на хранение при той же температуре, при которой они были заморожены (при атмосферном давлении). Состояние образцов фиксировали по их газосодержанию.

Было обнаружено, что в зависимости от структуры (монолитный гидрат, агломерат лед – гидрат, пористый гидрат) образцы имели различную стабильность при одинаковых условиях хранения без возможности сублимации льда. Игольчатые и нитевидные кристаллы гидрата разлагались очень быстро – от 2–3 мин до 5–6 сут в зависимости от размера. Массивный пористый гидрат полностью разлагался в течение двух недель. Газосодержание монолитного гидрата уменьшалось примерно на 30 % при хранении более 5 мес (температура 263–268 К). Образцы агломерата лед – гидрат метана, полученные замораживанием газонасыщенной воды в условиях гидратообразования и содержащие несколько процентов гидрата, хранились в морозильной камере при температуре 267 К в течение полутора лет практически без изменения их газосодержания. Схема стабильности исследованных образцов гидратов показана на рис. 1.

Повышенная стабильность гидрата метана, находящегося в термобарических условиях ниже давления трехфазного рав-

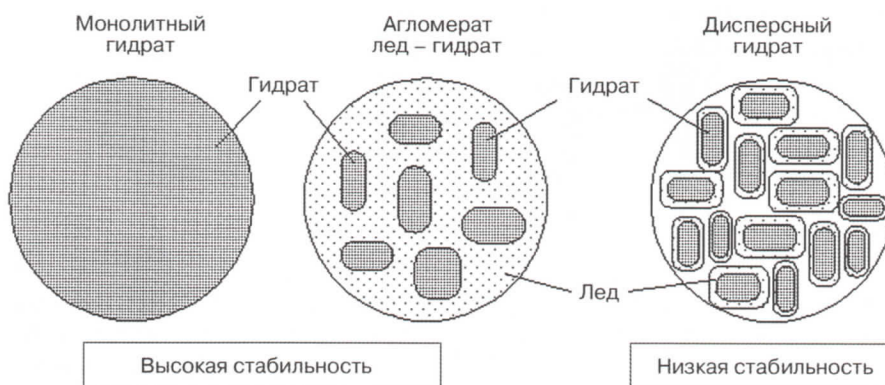


Рис. 1. Схема стабильности образцов гидратов различной структуры при их хранении

новесия газ – гексагональный лед – гидрат, была объяснена образованием изолирующей пленки льда на поверхности гидрата при его разложении и названа эффектом самоконсервации газовых гидратов при отрицательных (по Цельсию) температурах [2, 5–8].

Начальная стадия процесса может протекать через промежуточные метастабильные фазы: переохлажденную воду, кубический, а также аморфный лед. Так, при температурах выше 238–242 К наиболее вероятен механизм начального поверхностного разложения частицы гидрата через пленку переохлажденной воды с последующим ее замерзанием (рис. 2). После резкого снижения давления начинается поверхностная диссоциация гидрата на газ и переохлажденную воду (см. рис. 2, а). Выделившаяся вода в метастабильном состоянии через некоторое время кристаллизуется, образуя лед (см. рис. 2, б). Когда на поверхности гидрата сплошная оболочка льда достигает критической толщины, дальнейшее разложение частицы гидрата практически прекращается (см. рис. 2, в). При этом на границе гидрата и льда может образоваться зона рекристаллизации, где в зависимости от условий получения и хранения гидрат может частично трансформироваться в лед и, наоборот, лед может частично рекристаллизироваться в гидрат (за счет диффузии газа в гидрате к границе раздела лед – гидрат). Этот процесс следует рассматривать с термодинамических позиций метастабильного двухфазного равновесия лед – газовый гидрат при формальном запрете появления свободной газовой фазы в си-

стеме [16]. При этом рассчитывают химические потенциалы воды в гидрате и во льду, что позволяет определить наличие или отсутствие движущей силы для поверхностной рекристаллизации. В некоторых случаях может возникать переходная зона между льдом и гидратом, усиливающая самоконсервацию.

Представленная на рис. 2 картина идеализирована. Появление переохлажденной воды на поверхности гидрата при температурах выше 240 К возможно и при наличии льда в исходной системе (до начала разложения). Вследствие динамического характера процесса на поверхности диссоциирующего гидрата может образоваться вода, которая замерзает на поверхности льда (т. е. переохлажденная вода может некоторое время существовать как тонкая динамическая прослойка между льдом и гидратом). При температурах ниже 238–243 К вероятность появления переохлажденной воды на поверхности гидрата резко уменьшается и на поверхности диссоциирующего гидрата сразу начинает появляться фаза льда (в ряде случаев – метастабильная).

В связи с этим представляет интерес возможность получения гидратов из метастабильных фаз льда с последующим изучением механизма их разложения. Необычно медленное разложение гидратов, образованных из метастабильных фаз льда, наблюдали в 1988–1989 гг. австрийские исследователи Майер и Халбрукер (E. Mayer и A. Hallbrucker). Они провели серию экспериментов по образованию гидратов N_2 , O_2 , CO и Ar из аморфного льда при атмосферном давлении [17–19], который получали осаждением во-

дяного пара на охлажденный до 77 К рентгеновский держатель образцов в условиях вакуума. Ранее было обнаружено, что аморфный лед, полученный при тех же условиях, имеет микропористую структуру [20]. Когда толщина пленки аморфного льда достигала 0,5–1 мм, задавалось давление газа-гидратообразователя на уровне 0,1 МПа. Температура держателя повышалась до 113–120 К, что позволяло, по мнению авторов, насытить пористый лед большим количеством газа. При этом давление газа-гидратообразователя поддерживалось постоянным. Вновь охлажденный до 77 К образец исследовался в рентгеновской камере. На дифрактограммах фиксировались различные фазовые переходы: сначала образование кубического льда при температуре приблизительно 163 К, затем гидратов исследуемых газов (N_2 , O_2 , CO или Ar) в диапазоне температур приблизительно 170–210 К, далее при 223 К кубический лед частично перекристаллизовывался в гексагональный лед, разложение гидратов происходило при температурах приблизительно 240–250 К и наконец при температуре около 253 К кубический лед полностью переходил в гексагональный.

Полученные в экспериментах температуры разложения гидратов N_2 , O_2 , CO и Ar были значительно выше равновесных при 0,1 МПа (по данным разных авторов, равновесная температура для гидрата N_2 находится в диапазоне 147–167 К, а для гидрата O_2 – 159–164 К [21–23]). Исследователи предположили, что механизм образования гидратов в микропорах льда тот же, что и в ледниках, а лед препятствует разложению гидрата, поэтому температуры их разложения значительно превышали равновесные. Однако остался невыясненным ряд вопросов, в частности: из какого льда формировались газогидраты – аморфного или кубического (поскольку обе метастабильные фазы льда присутствовали при температурах гидратообразования) и насколько сдвигаются равновесные параметры при гидратообразовании из метастабильных форм льда.

Повышенная стабильность гидратов в неравновесных условиях также наблюдалась в экспериментах норвежских исследователей под руководством Гудмундссона (J.-S. Gudmundsson) [24]. Образцы гидратов смешанных газов с молярным составом (%): метан – 92; этан – 5; пропан – 3 –

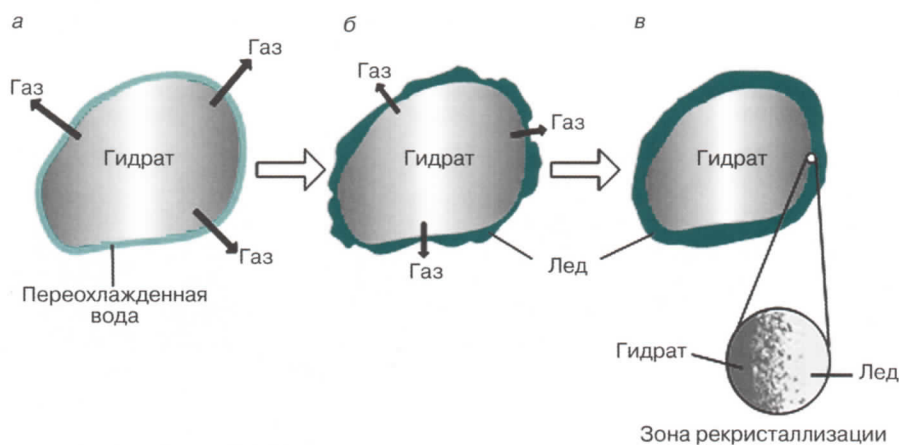


Рис. 2. Схема самоконсервации частицы газогидрата после резкого снижения давления ($p < p_{\text{равн}}$) (при $238 \text{ К} < T < 273 \text{ К}$)

хранились при температурах 255, 263 и 268 К и атмосферном давлении в течение 10 дней. Потеря газа при температуре 268 К составляла 11,3 %, при 263 К – 3,4 % начального, а при 255 К они были незначительными. В последнем случае гидраты могли быть термодинамически стабильными: равновесная температура образования гидратов такого смешанного состава близка к 255 К. По утверждению этих авторов, при температурах 263 и 268 К гидраты сохранялись в законсервированном состоянии благодаря образованию защитного слоя льда на их поверхности после частичного разложения гидрата в начальный период, возможно в первые минуты или часы.

Японские специалисты из Хоккайдского национального института (HNIIRI) исследовали кинетику разложения и эффект самоконсервации гидратов метана, используя рентгеноструктурный анализ [25–28]. Образцы гидрата метана исследовали при температурах 148–268 К и атмосферном давлении. Температура образцов гидрата контролировалась продувкой холодным сухим азотом заданной температуры (получаемым контролируемым испарением жидкого азота). Поток сухого холодного азота препятствовал образованию инея на образце гидрата (конденсацией паров воды из воздуха), но не исключал возможность сублимации льда с поверхности образца.

В результате экспериментов было обнаружено, что при температурах выше 189 К диссоциация гидрата метана происходит в две стадии: сначала (первые 10 мин) гидрат разлагается довольно интенсивно, а затем скорость разложения резко падает вследствие образования на поверхности гидрата пленки льда (рис. 3 [26]). При этом найдено, что на поверхности гидрата образуется гексагональный лед. Дальнейшее разложение гидрата определяется условиями диффузии метана через поры или границы кристаллов льда. По расчетным оценкам, эффективный коэффициент диффузии метана через пленку льда при температуре 189 К составил $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, а при 198 К – $8,7 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [25, 26].

Японские специалисты также исследовали зависимость диссоциации гидрата метана от размера его частиц [27]. Образцы поликристаллического гидрата метана нагревали со скоростью 1 К/мин от 135 до 263 К при атмосферном давлении. Частицы гидрата размером до 250 мкм пол-

ностью разлагались при температуре около 210 К. Частицы размером 1000–1400 мкм даже при 263 К содержали около 20 % гидрата. Микроструктурными исследованиями на конфокальном сканирующем микроскопе был зафиксирован лед на поверхности гидрата после его частичной диссоциации. Эти исследования подтверждают, что чем больше размер частиц гидрата, тем дольше они сохраняют стабильность при низких температурах. Дальнейшие исследования показали, что при температуре 193 К поверхность гидрата метана покрывается множеством наночастиц льда. Затем до 210 К не происходит видимых изменений. При повышении температуры до 230 К образуется сплошной слой льда, препятствующий разложению гидрата [28].

Результаты микроструктурных исследований сопоставимы с данными экспериментов по кинетике разложения гидрата метана [28], образцы которого нагревались от 170 К до заданной температуры в диапазоне 200–268 К со скоростью 5 К/мин и затем выстаивались в течение 90 мин. Разложение гидрата началось при температуре чуть выше 190 К. Если в экспериментах температура задавалась 200 и 210 К, большая часть гидрата разлагалась при этих температурах. В экспериментах при температуре выше 230 К, лишь малая часть гидрата разлагалась при этой температуре, а основная часть разлагалась только при нагревании до температуры начала оттаивания льда.

Таким образом, исследования японских авторов не только подтвердили, но и

детализировали полученные ранее результаты относительно того, что диссоциация газогидратов при определенных условиях происходит в две стадии: быструю – в первые несколько минут и медленную – после образования на поверхности гидрата слоя льда. Скорость медленной диссоциации, по их мнению, определяется условиями диффузии метана через поры или границы кристаллов льда. Также было получено, что чем больше размер частиц гидрата, тем длительнее он сохраняет стабильность при отрицательных температурах.

Американские исследователи Л. Штерн и др. (L. Stern et al.) провели исследования разложения и стабильности газогидратов, результаты которых до некоторой степени свидетельствуют о возможности другого (не «льдозащитного») механизма консервации гидратов при отрицательных (по Цельсию) температурах [29–34].

Образцы поликристаллического гидрата метана получали из мелкодисперсного льда (размер зерен от 180 до 250 мкм) под давлением метана [35, 36]. Зернистый лед помещали в контейнер и при температуре приблизительно 250 К насыщали метаном под давлением 27 МПа, затем система медленно нагревалась приблизительно до 290 К. Начало гидратообразования фиксировалось при температуре таяния льда, а окончание – при температуре около 290 К и давлении около 30 МПа, что определялось по изменению наклона p/T -кривой. Процесс обычно продолжался 7–8 ч. Образцы гидрата диаметром 2,54 см и

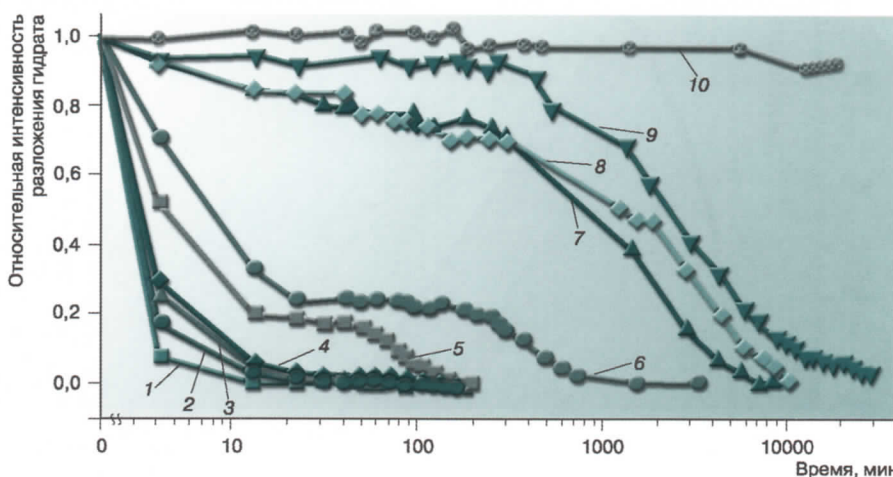


Рис. 3. Относительная интенсивность разложения гидрата метана во времени при различных температурах (К):

1 – 253; 2 – 233; 3 – 213; 4 – 205; 5 – 198; 6 – 189; 7 – 178; 8 – 168; 9 – 158; 10 – 148

длиной 9,3 см имели пористость 29 ± 1 % и массу около 30 г. Большинство образцов исследовали сразу после изготовления, чтобы избежать структурных преобразований и изменений состава. Скорость диссоциации гидратов определяли более чем на 70 образцах. Кинетику диссоциации гидратов исследовали по двум различным методикам [30, 31]. По первой методике предварительно охлажденные до температуры ниже 193 К образцы (находящиеся в равновесных условиях) нагревали со скоростью 8 К/ч до 273 К при атмосферном давлении. Вторая методика предусматривала резкое снижение давления (сначала с 30 МПа до значений несколько выше равновесных и затем до атмосферного в течение 6–10 с) при температурах ниже 273 К. В конце каждого эксперимента температуру повышали до положительной для полного разложения гидратов. Количество выделившегося газа измеряли с помощью газового счетчика. В среднем образец гидрата массой 30 г выделял около 6 л газа (приведенного к нормальным условиям).

Сколы с образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Для этого образцы охлаждали жидким азотом до температуры ниже 112 К и затем под вакуумом раскалывали для получения свежей поверхности.

В результате экспериментов выделены три температурных диапазона метастабильного состояния гидрата метана [29, 31]. При температурах 195–240 К скорость диссоциации монотонно увеличивается с ростом температуры, а в диапазоне температур 240–271 К зависимость скорости диссоциации от температуры носит нерегулярный характер. При температурах ниже 240 К более 90 % гидрата метана разлагается, тогда как в диапазоне температур 242–271 К получены аномально низкие скорости диссоциации (рис. 4 из [33]). Минимальная скорость диссоциации наблюдалась при температуре 268 ± 1 К. Во всех экспериментах при этой температуре менее 20 % гидрата разлагалось, а остальные более 80 % сохранялись в течение, по крайней мере, 20 ч после резкого

снижения давления. В некоторых экспериментах около 40 % гидрата метана разлагалось в течение 160 ч, в других около 50 % – в течение 410 ч. Аномально низкие скорости диссоциации гидратов метана при температурах 242–271 К и сохранение минимум 10 % гидрата от нескольких часов до нескольких недель было названо этими авторами аномальной консервацией гидратов [33].

Микроструктурные исследования аномально законсервированных образцов гидрата метана показали заметные структурные преобразования частиц гидрата, что, возможно, объясняет метастабильное поведение гидратов при отрицательных температурах (по Цельсию). Однако образование льда на поверхности гидрата не было зафиксировано даже в тех образцах, которые хранились несколько недель при температуре 268 К и разложились на 50–60 % [32]. Из публикаций этих авторов остается неясным, куда исчезал лед, образовавшийся после разложения гидратов (возможно, сублимировался).

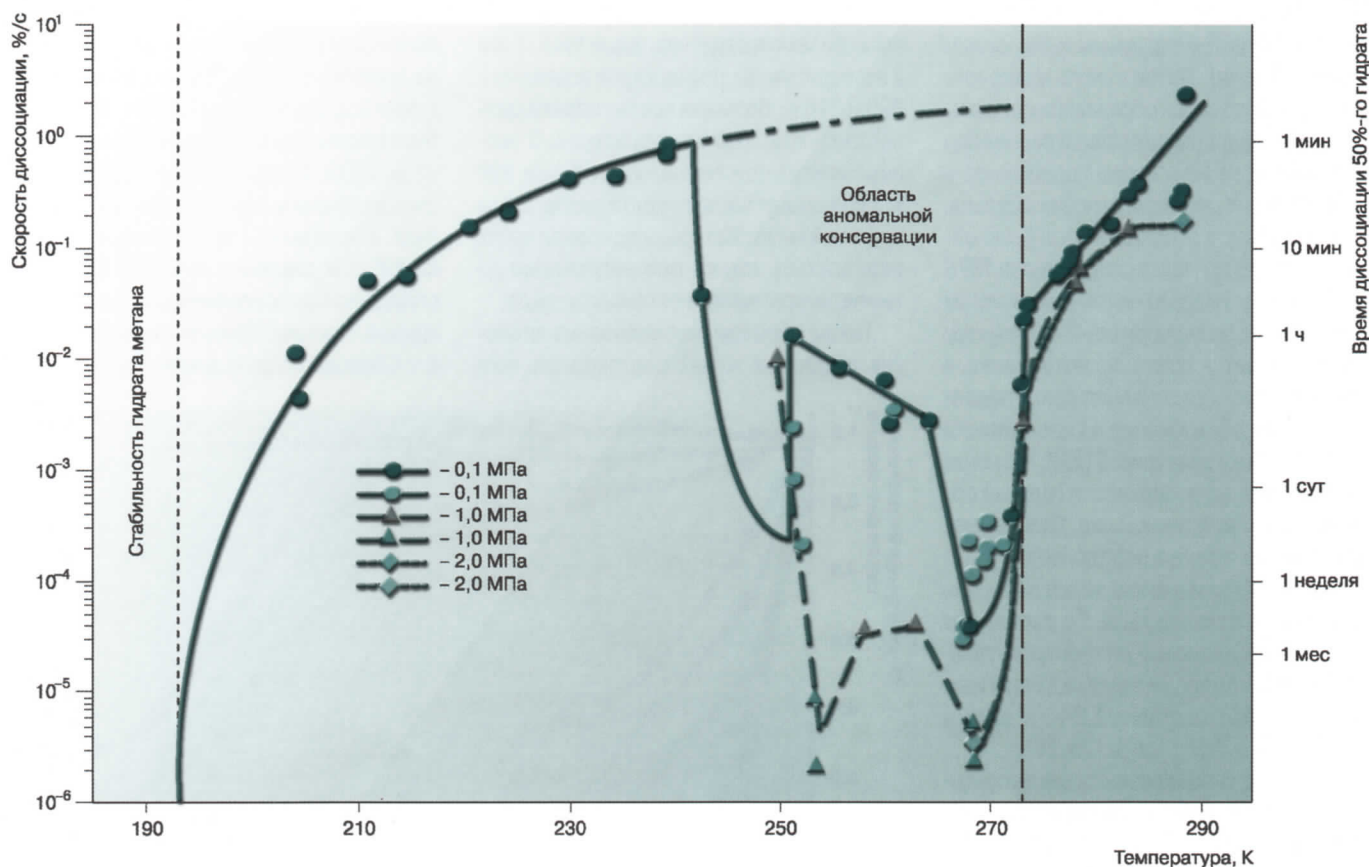


Рис. 4. Средняя скорость диссоциации гидрата метана, рассчитанная по времени разложения 50 % гидрата после резкого снижения давления до 0,1; 1,0 и 2,0 МПа, при различных температурах (Залитые значки – экспериментальные данные разложения, по крайней мере, 50 % гидрата в изотермических условиях; незалитые – экстраполяция.)

Исследовали также два образца смешанного гидрата метана и этана структуры KClI. Однако аномальной консервации этого гидрата не наблюдалось. Около 96 % гидратов разлагалось в течение 3 мин после снижения давления [32].

Другая серия экспериментов американских специалистов [33] посвящена исследованиям влияния давления на скорость разложения гидратов метана. В экспериментах давление снижали до 1 или 2 МПа, после чего скорость диссоциации гидратов измеряли при температурах 250–288 К. Температурная зависимость скорости диссоциации гидрата метана при 1 МПа в полулогарифмических координатах «эквидистантна» полученной ранее при 0,1 МПа (см. рис. 4). Однако нижняя граница области аномальной консервации зафиксирована при 250 К. При температуре около 250 К и давлении 1,0 МПа скорость диссоциации гидрата метана резко падает примерно на два порядка. Минимальная скорость диссоциации наблюдалась при температуре 268 К, при которой более 50 % гидрата сохранялось более двух недель при 0,1 МПа и более месяца при 1 и 2 МПа. С повышением давления при заданной температуре скорость диссоциации уменьшалась (рис. 5). С ростом пористости образцов гидрата путем добавления кварцевого песка она увеличивалась (рис. 6 [33]).

Авторы исследований [32, 33] полагают, что образование ледяной пленки может происходить при температурах ниже 242 К, но это не объясняет аномальную консервацию (самоконсервацию) гидратов метана в диапазоне температур от 242 К до температуры начала оттаивания льда. Для объяснения аномальной консервации гидрата метана в обсуждаемом температурном диапазоне американские специалисты пытались сослаться на информацию о том, что при температурах выше 240–242 К на поверхности льда существует статическая пленка квазижидкой воды [37]. Они приписали квазижидкой (особо отметим – термодинамически равновесной) пленке воды важную роль в преобразовании частиц гидрата, поверхность которых из пористой становится плотной и гладкой (микрофотографии SEM). Здесь, как нам представляется, авторы исследований переоценили роль квазижидкой воды на поверхности льда и ее подвижности (в гидродинамическом смысле). Причем к обсуждению привлекались

данные о существовании квазижидкого слоя на поверхности льда, но отнюдь не гидрата – притом, что диссоциирует все-таки гидрат. В то же время пока отсутствуют данные о существовании квазижидкой пленки воды на поверхности гидрата (в условиях двухфазного равновесия газ – гидрат при давлении выше давления трехфазного равновесия газ – лед – гидрат), да и само ее существование в

сколь-нибудь широком температурном диапазоне вызывает некоторые сомнения. Разумеется, целесообразна и постановка специальных исследований инструментальными физико-химическими методами поверхности частиц гидрата, если она трансформируется и становится плотной и гладкой.

На наш взгляд, интерпретация экспериментов американских исследователей

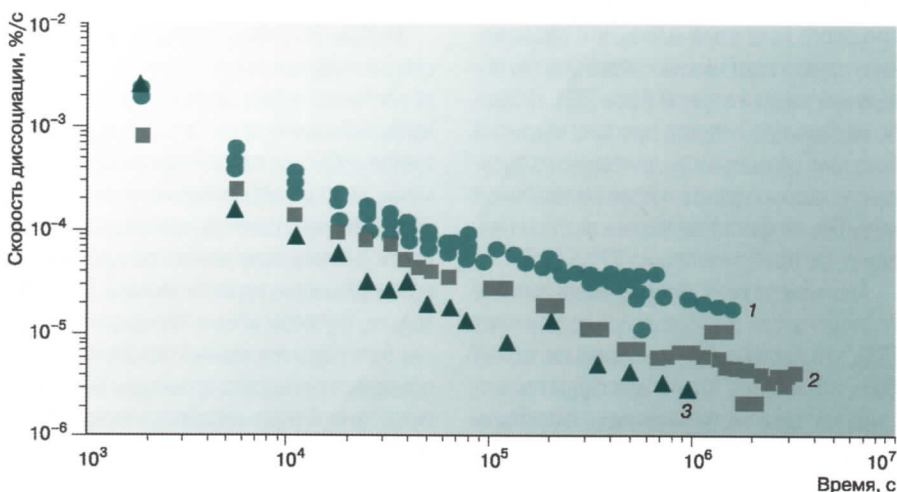


Рис. 5. Изменение скорости диссоциации гидрата метана во времени при температуре 268 К и давлениях (МПа):
1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 2,0

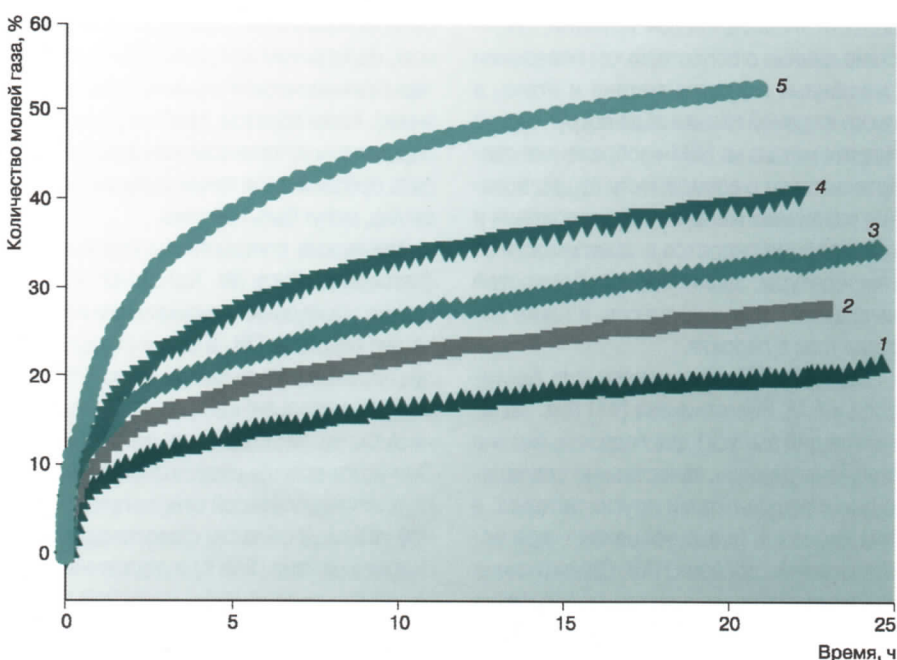


Рис. 6. Количество выделившегося метана во времени при температуре 268 К и давлении 0,1 МПа в зависимости от пористости гидратных образцов:
1 – пористость 32 %; 2 – пористость 47 %; 3 – 50 % кварцевого песка (слои); 4 – 50 % кварцевого песка (смесь); 5 – 70 % кварцевого песка (смесь)

может быть дана с учетом непродолжительного существования пленки метастабильной воды на поверхности гидрата при резком снижении давления. Тем более, что переохлажденная вода в метастабильном состоянии как раз и может существовать выше температур 240–242 К, что, например, имеет место в экспериментах по определению точки росы газов гигрометрами конденсационного типа на поверхности кварцевого оптоволоконка [38]. Кроме того, в отечественной литературе еще в 70-е гг. прошлого века отмечалось, что разложение гидрата идет именно через стадию появления жидкой водной фазы [39]. Недавно на примере гидрата пропана наглядно показана возможность длительного сосуществования гидрата и переохлажденной воды без ее кристаллизации в лед при температуре приблизительно 271 К [40].

Анализируя свои данные, американские исследователи высказали предположение [33], что аномальная консервация может быть характерна только для гидратов метана, так как в экспериментах с гидратами CO_2 они не получили аномальной температурной зависимости скорости диссоциации, аналогичной гидратам метана, а в экспериментах с гидратами $\text{CH}_4\text{--C}_2\text{H}_6$ вообще не наблюдалось аномальной консервации.

Сложная температурная зависимость скорости диссоциации гидратов метана в области аномальной консервации, отсутствие данных о сопоставимом поведении смешанных гидратов метана и этана, а также видимой пленки льда вокруг частиц гидрата метана на SEM-изображениях свидетельствуют о возможности существования различных механизмов разложения и консервации гидратов в зависимости от температуры, давления, особенностей начальной стадии процесса, а также состава газа в гидрате.

В работе В.П. Мельникова, А.Н. Нестерова и А.М. Решетникова [41] (см. также настоящий выпуск) для гидратов метана получены данные, качественно совпадающие с результатами других авторов, в том числе и в новых условиях – при использовании добавок ПАВ. Однако сложная температурная зависимость скорости разложения гидрата метана не была подтверждена, т. е. не была получена зависимость, аналогичная приведенной на рис. 4. Также представлены результаты исследований диссоциации гидратов пропана при атмосферном давлении: при

температуре 268 К за первые 150–200 мин разлагается 70–90 % гидрата, и только после этого скорость диссоциации уменьшается до нуля, т. е. гидраты пропана кинетически менее устойчивы по сравнению с гидратами метана. Отсюда сделано предположение, что на характер диссоциации гидратов при атмосферном давлении оказывает влияние тип кристаллической структуры: гидраты структуры КСII в целом консервируются хуже, чем структуры КCI.

Авторы [41] предполагают, что диссоциация гидратов пропана в их эксперименте протекает через долгоживущую стадию метастабильной воды, а корка льда образуется либо с некоторой задержкой во времени, либо ее образование не оказывает существенного влияния на замедление скорости диссоциации вплоть до разложения основной массы гидратов пропана. Действительно, с учетом общих термодинамических предпосылок можно полагать, что на поверхности гидрата структуры КСII переохлажденной воде находится несколько более «комфортно», чем на поверхности гидрата КCI. Но, по нашему мнению, отсутствие самоконсервации гидрата пропана связано еще и с тем, что разложение гидратов легкоконденсируемых газов осложняется дополнительной возможностью появления динамической квазижидкой пленки газа-гидратообразователя (в сильно неравновесном, перегретом или даже лабильном, по термодинамической терминологии, состояниях). Таким образом, в работе [41] не были определены условия самоконсервации гидрата пропана, хотя такие условия, на наш взгляд, могут быть найдены.

Немецкие специалисты группы профессора В. Куса (W. Kuhs) [42, 43] детально исследовали аномальную консервацию гидратов CH_4 и CO_2 и структурные преобразования льда при низких температурах, используя нейтронографию и сканирующую электронную микроскопию. Они подтвердили результаты американских исследователей относительно нижней границы области самоконсервации гидрата метана (240 К) и достаточно быстрой его диссоциации ниже 240 К. При этом было обнаружено, что ниже 240 К разложение гидрата приводит к образованию на его поверхности кубического льда, который постепенно перекристаллизуется в гексагональный лед. Таким образом, экспериментально определено,

что кубический лед полностью переходит в гексагональный только при температуре около 240 К, т. е. при более высокой температуре, чем было принято считать ранее [44]. Как показали микроструктурные исследования на сканирующем электронном микроскопе, кубический лед, который появляется на поверхности частиц гидрата на начальной стадии разложения при температурах ниже 240 К, имеет множество дефектов и, по-видимому, слабо препятствует выходу молекул метана из гидрата. Следовательно, процесс разложения в этой температурной области не включает аномально медленную стадию. Гексагональный лед не имеет дефектов и, как показал рентгеноструктурный анализ, практически непроницаем для молекул газа [42, 43].

Результаты исследований группы В. Куса согласуются с вышеприведенными термодинамическими представлениями о том, что ниже 238–240 К исключается процесс появления переохлажденной воды, а в начальной стадии разложения гидрата на его поверхности могут образовываться метастабильные формы льда (см. ниже).

Интересно отметить, что в экспериментах В. Куса на гидратах CO_2 поведения, аналогичного CH_4 , не наблюдалось, хотя скорости разложения гидрата CO_2 при отрицательных температурах также были очень низкими. Причем при одних и тех же термобарических условиях, например при 260 К и атмосферном давлении, скорость диссоциации гидрата CO_2 была ниже скорости диссоциации гидрата CH_4 . Различия в консервации гидратов CO_2 и CH_4 авторы исследований объясняют различной микроструктурой льда, образовавшегося при их разложении: лед, образовавшийся при разложении гидрата CH_4 , более дефектный и трещиноватый, чем лед при разложении гидрата CO_2 [42, 43].

Для более детального представления начальной стадии разложения частицы гидрата метана, нами был проведен термодинамический расчет трехфазных (стабильного и метастабильных) равновесий газового гидрата метана при температуре ниже квадрупольной точки 272,95 К с использованием программного комплекса [45].

Термодинамический расчет, проведенный для гидрата метана структуры КCI, позволяет выявить области возможного существования переохлажденной воды и кубического льда (рис. 7).

Проанализируем расчетные данные. Предположим, что температура при разложении частицы гидрата составляет 263, 15 К, причем точка А соответствует начальному состоянию системы (двухфазное равновесие метан – гидрат). Если снизить давление до 0,1 МПа (точка D), то на стадии первоначального разложения с термодинамической точки зрения возможно появление на поверхности гидрата переохлажденной воды, которая через некоторое время перейдет в лед. При этом кристалл газогидрата не является хорошей основой для образования льда из переохлажденной воды. При снижении давления метана до 1,0–1,8 МПа (точка C), с учетом тех же условий существование на поверхности гидрата переохлажденной воды как метастабильной фазы становится невозможным. Если теоретически допустить, что переохлажденная вода все-таки появилась, то она должна сразу, без индукционного периода, перекристаллизироваться в гидрат, но несколько другого состава, т. е. в данном случае появление переохлажденной воды маловероятно. Однако равновесная термодинамика не отрицает возможности образования в этом случае в качестве промежуточной метастабильной фазы аморфного или кубического льда (здесь мы абстрагируемся от того, что на самом деле аморфный и кубический лед реально существуют при более низких температурах). Если же снизить давление только до величины соответствующей точке В (см. рис. 7), то на поверхности гидрата сразу, без каких-либо промежуточных фаз, должен появиться гексагональный лед.

Аналогичные рассуждения для температур ниже 240–242 К позволяют сделать вывод, что при снижении давления до 0,1 МПа получить сколько-нибудь долгоживущую пленку переохлажденной воды на поверхности гидрата в данных условиях практически невозможно (согласно рис. 7, давление метана для этого должно стать ниже атмосферного). Кроме того, при температурах ниже 240 К метастабильная вода практически не существует сама по себе, так как в объеме переохлажденной воды зародыши кристаллизации гексагонального льда появляются практически мгновенно, без индукционного периода. Таким образом, из самых общих термодинамических предпосылок (без рассмотрения каких-либо деталей разложения

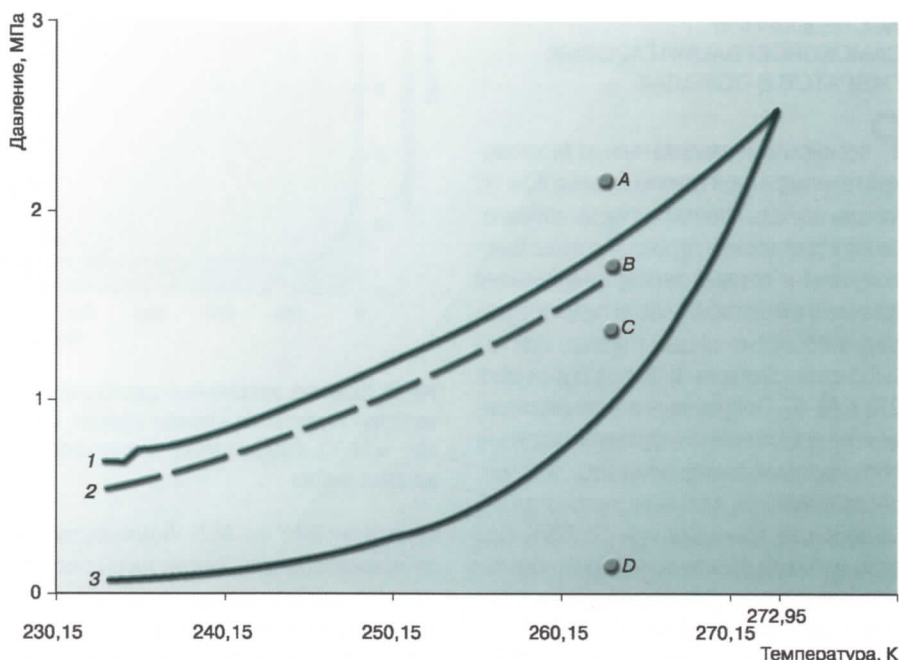


Рис. 7. Расчетные условия трехфазного равновесия метан – водная фаза – гидрат KCl при температурах ниже 272,95 К:

1 – метан – гексагональный лед – гидрат KCl; 2 – метан – кубический лед – гидрат KCl (предварительная оценка); 3 – метан – переохлажденная вода – гидрат KCl

гидрата) следует, что при снижении давления метана до атмосферного при температуре примерно 240 К должна происходить смена механизма поверхностного разложения гидрата метана. Аналогичный анализ для газовых гидратов других газов приводит к другим температурным диапазонам возможного проявления эффекта самоконсервации.

Отсюда следует ряд других интересных выводов. Например, можно добиться смены механизма поверхностного разложения гидрата метана и при более высоких температурах, чем 240 К (например, при 263 К для предотвращения появления на поверхности гидрата переохлажденной воды следует снижать давление только до 1,0–1,8 МПа). В данном случае имеется в виду проведение консервации гидрата в два этапа: вначале давление снижается до некоторой величины в диапазоне 1,0–1,8 МПа, далее система выдерживается при указанном давлении, наконец давление уменьшается до атмосферного и исследуется кинетика разложения законсервированного образца при этом давлении. При таком эксперименте, по-видимому, произойдет «ослабление» эффекта самоконсервации (по сравнению со снижением давления сразу до атмосферного). Отметим, что в вышеопи-

санных экспериментах американских авторов кинетику разложения гидрата метана исследовали при некотором давлении, но без его снижения до атмосферного, иными словами, не было проведено сравнительное изучение законсервированных образцов при сопоставимых условиях, т. е. при одинаковой движущей силе процесса разложения.

Таким образом, специальными методическими приемами (например, поэтапным снижением давления) можно сузить границы области аномально медленного разложения гидрата метана, а также более детально исследовать особенности появления кубического и (или) аморфного льда на поверхности диссоциирующего гидрата. С учетом накопленного экспериментального материала в настоящее время целесообразно ставить задачу управления процессом консервации газогидрата. На этом пути могут быть разработаны технические решения по оптимальной самоконсервации (и принудительной консервации) газогидратов, в том числе «плохо консервируемых» гидратов легкожижающихся газов (этан, пропан, диоксид углерода и их смеси с метаном). Соответствующие эксперименты в настоящее время проводятся Московской газогидратной группой.

ИССЛЕДОВАНИЯ САМОКОНСЕРВАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В ПОРОДАХ

Российские исследователи из Московской газогидратной группы с конца 80-х гг. начали изучать процессы гидратообразования в дисперсных грунтах. Тогда же были получены и первые экспериментальные данные о метастабильности гидратов метана в пористых средах (песках) при атмосферном давлении и температурах ниже 273 К [6, 9]. Полученные в ходе экспериментов искусственно гидратонасыщенные образцы песка замораживались, а затем, после снижения давления метана до атмосферного, хранились при $T < 273$ К. При этом наблюдалось неполное разложение порового гидрата. Так, газосодержание образцов мерзлого гидратонасыщенного песка, хранившегося в герметичном контейнере в керосине более 2 мес при температурах ниже $T < 273$ К, уменьшилось лишь на 12 %. Наличие самоконсервации газовых гидратов в мерзлых породах в дальнейшем позволило при изучении замороженных гидратосодержащих пород использовать методы, разработанные для исследования мерзлых пород [46].

Приведенные проф. Ю.Ф. Макогоном экспериментальные данные о разложении газовых гидратов в поровом пространстве дисперсных пород при положительных (по Цельсию) температурах [47] показали, что в некоторых случаях для разложения порового гидрата требуется более высокая температура и более низкое давление по сравнению с объемным гидратом. Однако этот экспериментальный факт (названный почему-то эффектом самоконсервации) у автора описан очень скупо. Таким образом, требуются дополнительные исследования (сейчас, во всяком случае, неясно, какое отношение имеет новый экспериментальный факт к эффекту самоконсервации).

Неполное разложение гидратосодержащих грунтов при их замерзании неоднократно отмечалось рядом исследователей при извлечении природных гидратосодержащих кернов. Однако до настоящего времени особенности проявления самоконсервации в мерзлых породах и влияние различных грунтовых факторов на стабильность газовых гидратов остаются практически неизученными. В связи с этим в последние годы в лаборатории кафедры гео-

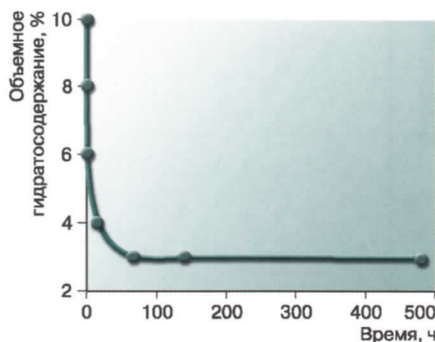


Рис. 8. Кинетика разложения гидрата метана в мерзлом гидратонасыщенном образце песка ($W_{нач} = 17$ %), содержащем 7 % монтмориллоновых частиц

криологии МГУ им. М.В. Ломоносова возобновились экспериментальные исследования стабильности мерзлых гидратосодержащих грунтов [48, 49].

В экспериментах использовались грунты нарушенного сложения: кварцевый песок и песчано-глинистые смеси с 7%-м содержанием глинистых частиц каолинитовой или монтмориллоновой глины. Грунтовые образцы гидратонасыщались в барокамере под давлением метана при температурах 273,5–275 К. Гидратонасыщенные образцы замораживались при температуре 265 К. При этом остаточная поровая влага, не перешедшая в гидрат, вымерзала. Гидратосодержание образцов и коэффициент гидратности (доля влаги, перешедшей в гидрат) рассчитывали по уравнению состояния метана.

Затем давление в барокамере с образцом снижалось до атмосферного, и, как правило, через 30 мин мерзлый гидратосодержащий образец подвергался детальным петрофизическим исследованиям при температуре 265 К. Оставшийся после лабораторных исследований грунт помещали в боксы для длительного хранения также при температуре 265 К. Для предотвращения сублимации образцы засыпали ледяной крошкой. В дальнейшем через определенные интервалы времени от хранившихся образцов отбирали пробы для контроля за изменением во времени газо- и гидратосодержания. Наблюдения продолжались до затухания разложения порового гидрата.

В первые несколько часов после снижения давления разложение гидратов метана в мерзлых образцах грунтов происходило довольно интенсивно. Со временем интенсивность разложения постепенно

уменьшалась и в дальнейшем практически затухала (рис. 8).

После замедления разложения рассчитывали коэффициент самоконсервации газовых гидратов K_{sp} как отношение остаточного (после замедления разложения) объемного гидратосодержания при неравновесных условиях к объемному гидратосодержанию в условиях равновесия:

$$K_{sp} = \frac{H_v^{st}}{H_v^{in}}.$$

Коэффициент самоконсервации – количественная характеристика метастабильности газовых гидратов при отрицательных (по Цельсию) температурах, позволяющая оценить влияние различных факторов на самоконсервацию газовых гидратов в мерзлых породах. Наибольший коэффициент самоконсервации был получен для образца песка с монтмориллоновой глиной. Это объясняется высоким содержанием ледяной компоненты в поровом пространстве, которая образовалась на стадии замерзания за счет меньшего коэффициента гидратности, что обеспечило первичную консервацию порового гидрата. Дополнительным фактором, повышающим метастабильность, может стать влияние минеральной поверхности монтмориллона на гидрат метана.

Наименьший коэффициент самоконсервации гидрата метана получен для образца с каолинитовой глиной, что связано с меньшей степенью заполнения порового пространства льдом до снижения давления. Кроме того, в образце с каолинитовыми частицами газогидратные образования более дисперсны, а следовательно, менее устойчивы при нарушении термобарических условий.

Результаты количественного изучения метастабильности мерзлых гидратосодержащих образцов грунтов показали, что самоконсервация гидрата метана определяется целым рядом параметров и характеристик порового пространства грунта, а также температурными условиями.

ГАЗОГИДРАТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТА ПРИРОДНОГО ГАЗА

Исследователями из Норвежского университета науки и технологии в результате проведенных экспериментов были пред-

ложены две гидратные технологии хранения и транспорта природного газа, основанные на самоконсервации газовых гидратов при атмосферном давлении и температурах 258–263 К [50–53].

Первая технология – газ во льду – заключается в следующем: углеводородный газ впрыскивается в реактор, в котором постоянно перемешивается вода. Рабочие условия в реакторе 5 МПа и 283 К. Смесь воды и льда также поступает в реактор для охлаждения системы до нужной для образования гидратов температуры. Газоводяная смесь может проходить от одного до трех реакторов для увеличения концентрации гидратов. После третьего реактора смесь гидрата с водой подвергается сепарации. Так как плотности воды и гидрата близки и их разделение представляет серьезную проблему, рассматривается возможность применения газового конденсата. После сепарации проводятся осушка, замораживание гидрата до 258 К и снижение давления. Затем гидрат таблетируется (гранулирование) в зависимости от выбора способа хранения и погрузки на морские суда. По технико-экономическим оценкам Гудмандссона и др. [52] технология хранения и транспорта природного газа в гидратном состоянии на 25 % дешевле его транспорта и хранения в сжиженном состоянии.

Вторая технология – транспорт попутного нефтяного газа в виде смеси законсервированного газогидрата с нефтью [52, 53]. Смесь гидрата попутного газа с сырой нефтью готовится на морских платформах, перекачивается при отрицательных температурах на челночный танкер и перевозится на берег в хранилища, откуда поступает в перерабатывающий комплекс. По оценкам Гудмандссона и др. [53], эта гидратная технология транспорта газа будет наиболее эффективна при перевозке на расстояния более 200 км.

Предлагаются также технологии организации искусственных хранилищ газа вблизи крупных потребителей [54]. Суть технологии заключается в подаче магистрального метана в цех по созданию крупных монолитных гидратных блоков, их замораживанию с соблюдением условий самоконсервации и загрузке этих блоков в герметичный склад, где поддерживается температура в диапазоне –5 ... –20 °С. Разложение гидрата обеспечивается электронагревательными элементами. Выделив-

шийся газ поступает в сеть низкого давления. Хранилища могут быть построены также в районах многолетней мерзлоты, где не требуется искусственное охлаждение склада. В настоящее время специалистами из Японии подобные технологии развиваются и совершенствуются [55–59].

Таким образом, эффект самоконсервации позволяет существовать газовым гидратам длительное время в метастабильном состоянии при температурах ниже 271 К и атмосферном давлении. В настоящее время экспериментально выявлено, что наиболее вероятным механизмом самоконсервации газогидратов является образование пленки льда на поверхности гидрата после его начального поверхностного разложения. Стабильность газогидратов после самоконсервации зависит от многих факторов (микроструктура гидрата, температура и давление хранения, наличие сублимации и др.) и может регулироваться условиями консервации и хранения. Для понимания деталей механизмов диссоциации и консервации газовых гидратов необходимы дальнейшие исследования.

Благодаря эффекту самоконсервации расширяются границы существования газовых гидратов в природных условиях. Гидраты могут существовать в ядрах ледяных комет и льдах планет в метастабильном состоянии. В криолитозоне Земли существуют так называемые реликтовые газовые гидраты, находящиеся в многолетнемерзлых породах выше современной зоны стабильности газовых гидратов, где существование гидратов считалось ранее невозможным. Внутримерзлотные газогидратные скопления могут являться источником повышенной газоопасности при бурении и эксплуатации скважин на северных месторождениях. Кроме того, неглубоко залегающие газогидратные залежи могут использоваться для отработки методов разведки и добычи газа из газовых гидратов. Благодаря самоконсервации гидратов имеются возможности для изучения искусственных гидратонасыщенных дисперсных пород по методикам, принятым в геокриологии для мерзлых пород и адаптированным для мерзлых гидратосодержащих пород.

Эффект самоконсервации газовых гидратов открывает новые перспективы для использования гидратных технологий в газовой и нефтяной промышленности. В настоящее время развиваются технологии хра-

нения и транспорта природного и попутного нефтяного газа в газогидратном состоянии при атмосферном давлении и температурах 253–268 К. Возможность сохранения больших объемов газа в гидратной форме (до 160 м³ газа в 1 м³ гидрата) при атмосферном давлении существенно сокращает расходы на хранение и транспортировку газа.

Работа выполнена при поддержке фонда INTAS (проект 03-51-4259).

Список литературы

1. Handa Y.P. Calorimetric determinations of the composition, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton// J. Chem. Thermodynamics. – 1986. – V. 18. – P. 891–902.
2. Якушев В.С. Экспериментальное изучение кинетики диссоциации гидрата метана при отрицательных температурах// ЭИ ВНИИГазпрома. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – 1988. – № 4. – С. 11–14.
3. Davidson D.W., Garg S.K., Gough S.R., Handa Y.P., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Tse J.S., and Lawson W.F. Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico// Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1986. – N 50 (4). – P. 619–623.
4. Handa Y.P. Calorimetric study of naturally occurring gas hydrates// Ing. Eng. Chem. Res. – 1988. – N 27 (5). – P. 872–874.
5. Ершов Э.Д., Лебедев Ю.П., Чувилин Е.М., Якушев В.С. Экспериментальное изучение микростроения агломерата лед – гидрат метана// Инженерная геология. – 1990. – № 3. – С. 38–44.
6. Ершов Э.Д., Лебедев Ю.П., Чувилин Е.М., Истомин В.А., Якушев В.С. Особенности существования газовых гидратов в криолитозоне// Док. АН СССР. – 1991. – Т. 321. – № 4. – С. 788–791.
7. Ershov E.D., Yakushev V.S. Experimental research on gas hydrate decomposition in frozen rocks// Cold Reg. Sci. Technol. – 1992. – V. 20. – P. 147–156.
8. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gas-hydrates self-preservation effect. Physics and Chemistry of Ice. – Sapporo: Hokkaido University Press, 1992. – P. 136–140.
9. Ершов Э.Д., Лебедев Ю.П., Чувилин Е.М., Истомин В.А., Якушев В.С. Проблемы устойчивости газовых залежей в криолитозоне// Вестник МГУ. Сер. 4. Геологическая. – 1992. – № 5. – С. 82–89.
10. Якушев В.С., Истомин В.А. Причины газовых выбросов в мерзлых породах Ямбургского ГКМ// Особенности освоения газовых месторождений в сложных геокриологических условиях: сб. науч. тр./ ВНИИГАЗ. – 1987. – С. 119–127.
11. Истомин В.А. О возможности перегрева гидратов природных газов и других водосодержащих кристаллических структур// Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73. – № 11. – С. 2091–2095.
12. Макогон Ю.Ф. Условия образования гидратов при транспорте газа с $t < 0$ °С// ЭИ Мингазпрома. – 1969. – № 17 (243). – С. 10–17.
13. Газовые и газоконденсатные месторождения: справ./ Под ред. В.Г. Васильева и И.П. Жабрева. – М.: Недра, 1975. – 527 с.

14. Черский Н.В., Царев В.П. Газогидратное месторождение в устье реки Оленек// Исследования и рекомендации по совершенствованию разработки полезных ископаемых северных и восточных районов СССР. – Якутск: Кн. изд-во, 1974. – Ч.1. – С. 54–60.
15. Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. – Новосибирск: Наука, 1985. – 94 с.
16. Истомин В.А., Кwon В.Г., Якушев В.С. Инструкция по инженерным методам расчета условий гидратообразования. – М.: ВНИИГАЗ, 1989. – 85 с.
17. Mayer E. and Hallbrucker A. Unexpectedly stable nitrogen and oxygen clathrate hydrates from vapor deposited amorphous solid water// J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1989. – N 12. – P. 749–751.
18. Hallbrucker A. and Mayer E. Unexpectedly stable nitrogen, oxygen, carbon monoxide, and argon clathrate hydrates from vapor deposited amorphous solid water: an X-ray and two-step differential scanning calorimetry study// J. Chem. Soc. Farad. Trans. – 1990. – V. 86 (22). – P. 3785–3792.
19. Hallbrucker A. and Mayer E. Unexpectedly stable clathrate hydrates formed from microporous vapor-deposited amorphous solid water at low «external» guest pressures and their astrophysical implications// Icarus 90. – 1991. – P. 176–180.
20. Mayer E. and Pletzer R. Amorphous ice, a microporous solid: Astrophysical implications// J. Phys. Coll. Cl Cuppl. – 1987. – V. 3 (48). – P. 581–586.
21. Miller S.L. The occurrence of gas hydrates in solar system// Proc. Natl. Acad. Sci USA. – 1961. – 47. – P. 1798–1808.
22. Miller S.L. Clathrate hydrates of air in Antarctic ice// Science. – 1969. – V. 165. – 1969. – P. 489–490.
23. Cleeff A. van and Diepen G.A.M. Gas hydrates of nitrogen and oxygen// Il. Recueil 84. – 1965. – P. 1085–1093.
24. Gudmundsson J.-S., Parlaktuna M. and Khokhar A.A. Storing natural gas as frozen hydrate// SPE Production and Facilities. – 1994. – February. – P. 69–73.
25. Takeya S., Shimada W., Kamata Y., Ebinuma T., Uchida T., Nagao J. and Narita H. In situ X-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of CH₄ hydrate// J. Phys. Chem. – 2001. – V. 105. – N 42. – P. 9756–9759.
26. Takeya S., Ebinuma T., Uchida T., Nagao J., Narita H. Self-preservation effect and dissociation rates of CH₄ hydrate// J. of Crystal Growth. – 2002. – V. 237–239. – P. 379–382.
27. Takeya S., Uchida T., Nagao J., Ohmura R., Shimada W., Kamata Y., Ebinuma T., Narita H. Particle size effect of CH₄ hydrate for self-preservation// Chem. Engin. Science. – 2004 (in press).
28. Shimada W., Takeya S., Kamata Y., Uchida T., Nagao J., Ebinuma T. and Narita H. Mechanism of self-preservation during dissociation of methane clathrate hydrate// Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates. – Trondheim, Norway, 2005. – V. 1. – P. 208–212.
29. Circone S., Stern L.A., Kirby S.H., Pinkston J.C. and Durham W.B. Methane Hydrate Dissociation Rates at 0,1 MPa and Temperatures above 272 K. Gas Hydrates: Challenges for the Future (ed. by G.D.Holder and P.R.Bishnoi)// Annals of the New York Academy of Sciences. – 2000. – V. 912. – P. 544–555.
30. Stern L., Kirby S., Durham W., Circone S. and Waite W. Synthesis of Pure Methane Hydrate Suitable for Measurement of Physical Properties and Decomposition Behavior. Chap. 25// Natural Gas Hydrate in Oceanic and Polar Subaerial Environments: Kluwer Academic Publishers. – 2000. – P. 323–349.
31. Stern L., Circone S., Kirby S. and Durham W. Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm// J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105 (9). – P. 1756–1762.
32. Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B. New insights into the phenomenon of anomalous or «Self» preservation of gas hydrates// Proc. of the 4th Intern. Conf. on Gas Hydrates. – Yokohama, Japan, 2002. – P. 673–677.
33. Circone S., Stern L.A., Kirby S.H. The effect of elevated methane pressure on methane hydrate dissociation// American mineralogist. – 2004. – V. 89. – P. 1192–1201.
34. Circone S., Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B., Chakoumakos B.C., Rawn C.J., Rondinone A.J., Ishii Y. CO₂ hydrate: synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure ICH₄ hydrate// J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 5529–5539.
35. Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice// Science. – 1996. – V. 273. – P. 1843–1848.
36. Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm// J. Phys. Chem. B. – 2001. – P. 1756–1762.
37. Mason B.J., Bryant G.W. and Van den Heuvel A.P. The growth habits and surface structure of ice crystals// Philosophical Magazine. – 1963. – N 8. – P. 744–755.
38. Istomin V.A., Derevyagin A.M., Seleznev S.V., Agaltsov A.G., Mikhaylov Yu.V. Kinetics and thermodynamics of supercooled water and gas hydrates by dew point experimental technique// Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates. – Trondheim, Norway, 2005. – V. 1. – P. 193–200.
39. Маленко Э.В. Исследование условий образования и разрушения гидратов природных газов и изучения ингибирующего влияния неэлектролитов: дис. ... канд. хим. наук. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 168 с.
40. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Механизм разложения газовых гидратов при давлении 0,1 МПа// ДАН. – 2003. – Т. 389. – № 3. – С. 803–806.
41. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Диссоциация газовых гидратов при атмосферном давлении// Газовые гидраты. – 2005. – С. 55–61.
42. Kuhs W.F., Genov G., Staykova D.K. and Hansen T. Ice perfection and onset of anomalous preservation of gas hydrates// Phys. Chem. Chem. Phys. – 2004. – N 6. – P. 1–6.
43. Kuhs W.F., Genov G., Staykova D.K. and Hansen T. Ice perfection and anomalous preservation of gas hydrates// Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates. – Trondheim, Norway, 2005. – V. 1. – P. 14–20.
44. Kohl I., Mayer E. and Hallbrucker A. //Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – N 2. – P. 1579–1586.
45. Istomin V., Kwon V., Kolushev N., Kulkov A. Prevention of gas hydrate formation at field conditions in Russia// Proc. of 2nd Int. Conf. on Natural Gas Hydrates. – Toulouse, 1996. – P. 399–406.
46. Chuvilin E.M., Yakushev V.S. Structure and some properties of frozen hydrate-containing soils// Proc. of Intern. Symposium on Methane Hydrate resources in the near Future. – JNOC, Japan. – 1998. – P. 239–246.
47. Макогон Ю.Ф. Эффект самоконсервации газогидратов// Док. РАН. – 2003. – Т. 390. – № 1. – С. 85–89.
48. Чувиллин Е.М., Козлова Е.В., Кудашов В.А., Петракова С.Ю. Оценка метастабильности мерзлых гидратосодержащих пород// Материалы Третьей конференции геокриологов России. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – Т. 1. – С. 292–300.
49. Chuvilin E.M., Kozlova E.V. Experimental estimation of hydrate-containing sediments stability// Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates. – Trondheim, Norway, 2005. – V. 5. – P. 1540–1547.
50. Gudmundsson J.-S., Borrehaug A. Frozen hydrate for transport of natural gas// 2nd Intern. Conf. on Natural Gas Hydrates. – Toulouse, France, 1996. – P. 415–422.
51. Gudmundsson J.-S., Hveding F. and Borrehaug A. Transport of natural gas as frozen hydrate// Proc. 5th Intern. Offshore and Polar Engineering Conf. – The Hague, Netherlands, 1995. – June 11–16. – V. 1. – P. 282–288.
52. Gudmundsson J.S., Andersson V., Levik O.I. and Parlaktuna M. Hydrate concept for capturing associated gas// EUROPEC. – The Hague, Netherlands, 1998. – 20–22 October. – SPE paper 50598. – 12 p.
53. Gudmundsson J.-S., Andersson V., Durgut I., Levik O.I. and Mork M. NGH on FPSO-slurry process and cost estimate. 1999 SPE// Annual Technical Conf. – Houston, USA, 1999. – 3–6 October. – SPE paper 56629. – 8 p.
54. Якушев В.С., Хан С.А., Трегуб С.И., Вольский В.Э. Устройство для подземного хранения газа в виде метастабильных гидратов при низком давлении. – Патент РФ № 38738.
55. Takaoki T., Iwasaki T., Katoh Y., Arai T., Horiguchi K. Use of hydrate pellets for transportation of natural gas – I. Advantage of pellet form of natural gas hydrate in sea transportation// Proc. of the 4th Intern. Conf. on Gas Hydrates. – Yokohama, Japan, 2002. – P. 982–986.
56. Nakajima Y., Takaoki T., Ohgaki K., Ota S. Use of hydrate pellets for transportation of natural gas – II. Proposition of natural gas transportation in form of hydrate pellets// Proc. of the 4th Intern. Conf. on Gas Hydrates. – Yokohama, Japan, 2002. – P. 987–990.
57. Ota S., Uetani H., Kawano H. Use of hydrate pellets for transportation of natural gas – III. Safety measures and conceptual design of natural gas hydrate pellet carrier// Proc. of the 4th Intern. Conf. on Gas Hydrates. – Yokohama, Japan, 2002. – P. 991–996.
58. Shirota H., Hikida K., Nakajima Y., Ota S., Iwasaki T. Self-preservation property of methane hydrate pellets in bulk in ship cargo holds during sea-borne transport of natural gas// Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates. – Trondheim, Norway, 2005. – V. 4. – P. 1412–1419.
59. Takaoki T., Hirai K., Kamei M., Kanda H. Study of natural gas hydrate (NGH) carriers// Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates. – Trondheim, Norway, 2005. – V. 4. – P. 1258–1265.