

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ –

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Газовые гидраты (ГГ) относятся к клатратным соединениям, представляющим собой молекулы низкомолекулярных материалов, обычно газов, заключенных в водный кристаллический каркас и внешне напоминающих рыхлый лед. Образовывать ГГ способны практически все гидрофобные газы и легколетучие жидкости с размерами молекул 3,8–9,2 Å, а также некоторые гидрофильные соединения, имеющие достаточно слабое взаимодействие с водой, не препятствующее клатратообразованию.

Газовые гидраты – объекты супрамолекулярной (надмолекулярной) химии, изучающей высокоупорядоченные пространственные структуры, образованные более чем одним видом молекул посредством нековалентных взаимодействий. Структура ГГ определяется в основном тетракоординированным водным каркасом. По этой причине в рамках супрамолекулярной химии также необходимо рассматривать кинетику образования и диссоциации, области устойчивости, характер взаимодействия компонентов и другие свойства.

Практическое применение ГГ связано, в основном, с разработкой технологий и методов работы с наноструктурами, которыми являются молекулы-гости и содержащие их по-

лости водного каркаса. Это позволяет рассматривать ГГ как объединение наноразмерных объектов. Именно такая организация клатратных соединений определяет процессы перестройки их каркаса, приводящие к росту, распаду или трансформации таких структур. Наиболее интересны в рамках нанотехнологий ГГ следующие вопросы: как молекула-гость встраивается в водный кристаллический каркас, как она может быть выделена оттуда с наименьшими энергетическими затратами, как можно управлять такими процессами, изменяя макроскопические параметры системы.

Первый виток в изучении ГГ в первой половине XX века связан с тем, что их формирование ведет к образованию пробок, которые закупоривают нефте- и газопроводы, разделяя последние на две части с разным давлением (область высокого давления между источником и газогидратной пробкой и область низкого давления от пробки до приемного пункта). В результате повышения давления в трубопроводе возможен взрыв. Пробка также может вести себя как снаряд, разрушающий трубопровод при сильном увеличении разницы давления между двумя областями. Проблема становится особенно сложной, если авария происходит в неблагоприятных условиях (работа ведется при низких температурах или в глубоководном нефтепроводе, где давление достигает больших величин). Связанные с этим экономические риски заставили компании нефтяной промышленности инициировать исследования, направленные на борьбу с таким явлением. Разработано четыре основных метода решения проблемы гидратных пробок: химический, гидравлический, термический и механический [1].

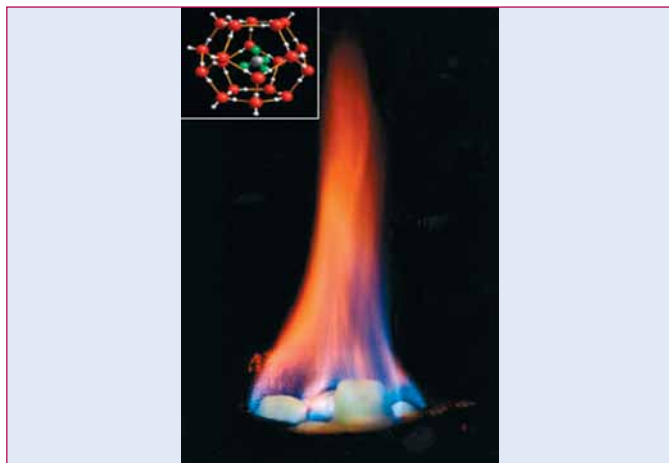


Рис. 1 Гидрат метана, горящий в результате освобождения из него газа; вставка – изображение структуры гидрата метана (взято с сайта geology.usgs.gov с разрешения владельцев)

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГГ

Источники энергии

Нынешний интерес к ГГ связан с возможностью их практического применения. Объемы топлива в виде ГГ (в основном метана – рис.1) составляют около $2 \times 10^{16} \text{ м}^3$, что превышает количество углеводородного топлива во всех остальных видах на нашей планете [2]. В связи с уменьшением мировых запасов нефти поиск методов использования таких соединений в качестве источника энергии особенно актуален. В настоящее время в мире промышленно разрабатываются лишь три месторождения ГГ – в России, Канаде и Японии. Именно поэтому Научно-технический совет Газпрома рекомендовал активизировать исследования по природным гидратам как реальному дополнительному ресурсу газа.

Добыча топлива из таких структур связана, в частности, с необходимостью безопасного и эффективного высвобождения газа из гидрата.

ГГ легко разлагаются при понижении давления в пласте или повышении температуры выше равновесной, однако эти методы связаны с рядом технологических трудностей. На практике (разработка Мессояхского месторождения на северо-востоке Западной Сибири) реализован только один спо-

соб – понижение пластового давления ниже равновесного. В Канаде и Японии предпринимаются попытки повышения температуры выше равновесной. Еще один способ связан с воздействием ингибиторов, сдвигающих фазовое равновесие, однако такой процесс сложно реализовать в подземных условиях.

При извлечении гидрата метана на поверхность его стабильность нарушается, и происходит выброс метана в атмосферу. Появление метана в атмосфере обусловлено и разложением природных запасов ГГ, в том числе вследствие глобального изменения климата. Таким образом, экологический фактор также является серьезной предпосылкой для интенсивного исследования ГГ.

Транспортировка и хранение

Клатратные гидраты перспективны для хранения и транспортировки различных газов [1, 3, 5]. Это могут быть как природные углеводороды, так и другие газы, например, двуокись углерода [4]. Использование метода стало возможно благодаря тому, что гидрат метана стабилен при атмосферном давлении, если он создан ниже температуры замерзания воды при близких к адиабатическим условиям [5]. Экономическая

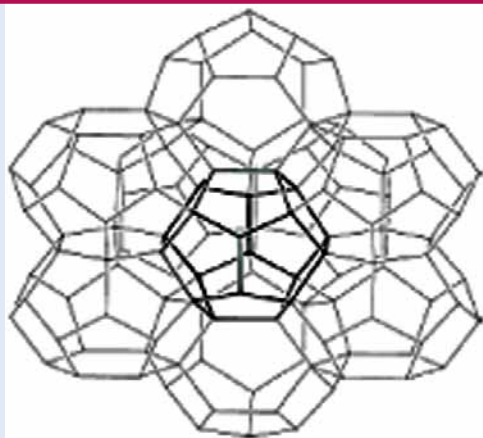


Рис.2 Изображение кубической структуры I. Жирные линии – D-полость, окруженная T-полостями [8]

рат природного газа, представлена на рис.2. Самой большой является E-полость, встречающаяся в структуре ГС-III (гексагональная структура III). В ней может размещаться молекула-гость величиной до 1 нм. Однако такие структуры существуют лишь при заполнении вспомогательными молекулами-гостями малых полостей D и D'. При высоких давлениях большие E-полости могут содержать кластеры из нескольких малых молекул [6].

ГГ могут претерпевать фазовые превращения из одной структуры в другую. Было обнаружено, что гидрат метана переходит из КС-I в КС-II при давлении 0,1 ГПа, а из КС-II в ГС-III – при 0,6 ГПа при комнатной температуре [7].

эффективность обеспечивается высокой концентрацией газа в гидрате [1]. (На единицу объема гидрата приходится до 180 единиц объема природного газа [3].)

Транспортировка и использование ГГ включает три этапа: создание гидрата, собственно транспортировку, освобождение газа при его разложении. Первый этап представляет собой смешение газа с водой при необходимых условиях. Одна из серьезных проблем – небольшая скорость образования гидратов, тормозящая промышленное применение метода. Для решения этой проблемы часто применяются различные добавки, обычно поверхностно-активные (ПАВ) либо гидрофобные вещества. Как отмечают специалисты, возможное решение заключается в использовании раствора додецилсульфата натрия с концентрацией 500 частиц на миллион. В этом случае скорость роста образования ГГ возрастает более чем в 35 раз, а его запасающая способность удваивается. Однако при добавлении ПАВ наблюдается побочный эффект, часто ведущий к снижению стабильности гидрата. Показано, что добавление помимо додецилсульфата натрия ксантана или крахмала увеличивает стабильность гидрата метана [3].

Для транспортировки углекислого газа предложен метод замещения связанного в гидрате метана на молекулы CO_2 . В результате обеспечивается надежное хранение двуоксида углерода и эффективно высвобождается углеводород [4].

Основное условие эффективной перевозки – для обеспечения стабильности клатратной структуры при атмосферном давлении необходимо поддерживать определенную температуру. Выделение газа на конечном этапе может быть реализовано медленным плавлением гидрата. Описанный способ транспортировки газа более эффективен и экономически выгоден по сравнению с традиционными.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что изучение газовых гидратов обусловлено перспективами их практического применения.

Известны структуры ГГ с шестью возможными полостями, в которых может помещаться молекула-гость [2]. В таблице приведены структуры ГГ и их характеристики. Простейшая структура КС-I (кубическая структура I), которую имеет гид-

Структуры клатратных каркасов ГГ

Тип структуры	Полости	Формула элементарной ячейки	Параметры ячейки, Å	Пример гостевой молекулы
Кубическая КС-I	D, T	$6T \times 2D \times 46\text{H}_2\text{O}$	$a=12$	CH_4
Кубическая КС-II	H, D	$8H \times 16D \times 136\text{H}_2\text{O}$	$\text{Å}=17,1$	C_3H_8 , ТГФ
Тетрагональная ТС-I	P, T, D	$4P \times 16T \times 172\text{H}_2\text{O}$	$a=12,3$ $c=10,2$	Ar (при высоком давлении), Br_2
Гексагональная ГС-III	E, D, D'	$E \times 3D \times 2D' \times 34\text{H}_2\text{O}$	$a=23,5$ $c=12,3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{CH}_4$

В связи с практическим использованием ГГ на первый план выходит изучение процессов их роста, диссоциации, а также стабильности. Стабилизация газогидратного каркаса происходит при наиболее энергетически выгодном расположении молекулы-гостя (либо нескольких молекул) внутри полостей кристаллической структуры. Благодаря тетраэдрической ориентации воды при небольших изменениях внешних условий (давления, концентрации компонентов) стабильными могут быть различные структуры. Так, в зависимости от концентрации компонентов, в системе вода-циклопропан найдены две стабильные структуры – КС-I и КС-II [2].

Для распространенного гидрата метана фазовые диаграммы получены в широком интервале давлений и имеют простой вид (рис.3). Однако, например, при создании избыточного давления при добавлении He или N_2 стабильность гидрата природного газа увеличивается при уменьшении парциального давления метана ниже равновесного значения [9]. Другими словами, при изменении термодинамических параметров гидраты могут существовать и вне типичных областей устойчивости.

Увеличение стабильности газогидратного каркаса обеспечивает также заполнение малых полостей вспомогательными молекулами, т.е. образование двойного гидрата. При этом стабильность растет с увеличением размеров вспомогательной молекулы. Подобное явление связано с увеличением плотности упаковки двойного гидрата в результате лучшего соответствия молекулы-гостя размеру малых полостей. На-

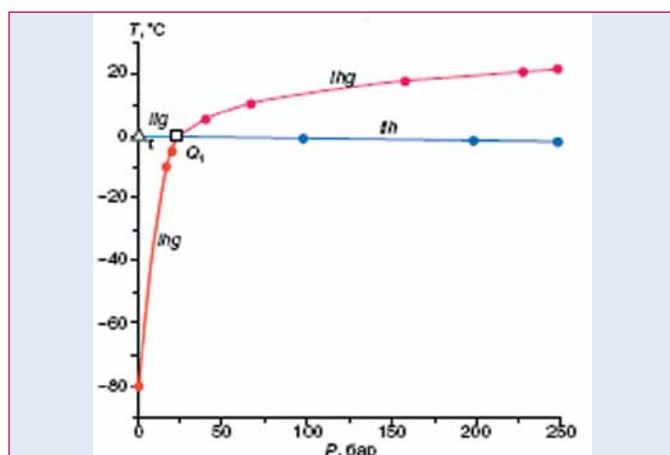


Рис.3 Фазовая диаграмма гидрата метана [2]

ибо более эффективным вспомогательным газом является ксенон с ван-дер-ваальсовым диаметром атома 4,4 Å [6].

Ввиду малого размера полости газогидратного каркаса, определяющего формирование, разложение и фазовые переходы в гидратах, при изучении этих процессов наиболее эффективны используемые в нанотехнологиях методы: рамановская спектроскопия [10], рентгеновские методы [8, 10], нейтронография [11], взвешивание на кварцевых микровесах [12].

Помимо экспериментальных методов исследования для изучения структуры ГГ, процессов их образования и диссоциации широко применяются моделирование [13] и математические расчетные методы [14].

Суммируя вышесказанное, следует отметить:

- Огромные запасы углеводородов находятся в форме газогидратов, строение и свойства которых определяются тетракоординированным водным каркасом, образованным наноразмерными полостями.
- Изучение свойств клатратных гидратов представляет интерес при совершенствовании современных технологий добычи и транспортировки газа из газогидратных месторождений, создании энергосберегающих технологий, развитии водородной энергетики, технологий разделения газовых смесей.
- Необходимость решения этих задач требует активного изучения ГГ как важного в научном, экономическом и экологическом плане объекта, в том числе с использованием нанотехнологических подходов.

Авторы выражают благодарность Г.Мешкову и О.Синицыной за активное участие в подготовке представленных в статье материалов по проблеме ГГ и конструктивное обсуждение предстоящих экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chatti I., Delahaye A., Fournaison L., Petit J-P. Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas

of interest. *Energy Conversion and Management*, 2005, 46, pp. 1333–1343.

2. Дядин Ю.А., Гуцин А.Л. Газовые гидраты. – Соросовский образовательный журнал, 1998, № 3, с. 55–65.

3. Ganji H., Manteghian M., Rahimi Mofrad H. Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity. – *Fuel Processing Technology*, 2007, 88 (9), pp.891–895.

4. Kvamme B., Graue A., Buanes T., Kuznetsova T. and Erslund G. Storage of CO₂ in natural gas hydrate reservoirs and the effect of hydrate as an extra sealing in cold aquifers. – *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007, 1 (2), pp. 236–246.

5. Gudmundsson J.S., A. Børrehaug. Frozen Hydrate for transport of Natural Gas. 2nd International Conference on Natural Gas Hydrate, June 2-6 1996, Toulouse, France.

6. Ларионов Э.Г., Аладко Е.Я., Журко Ф.В., Лихачева А.Ю., Анчаров А.И., Шеромов М.А., Курносоев А.В., Манаков А.Ю., Горянов С.В. Клатратные гидраты гексагональной структуры III при высоких давлениях: структуры и фазовые диаграммы. – *Журнал структурной химии*, 2005, 46, с. S59–S64.

7. Chou I.-M., Sharma A., Burruss R.C., Shu J., Mao H.-K., Hemley R.J., Goncharov A.F., Stern L.A., Kirby S.H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2000, 97, p. 13484.

8. Kirchner M.T., Boese R., Billups W.E., Norman L.R. Gas Hydrate Single-Crystal Structure Analyses. – *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, pp. 9407–9412.

9. Hailong Lu, Yoshihiro Tsuji, John A. Ripmeester Stabilization of Methane Hydrate by Pressurization with He or N₂ Gas. – *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, pp. 14163–14168.

10. Skiba S.S., Larionov E.G., Manakov A.Y., Kolesov B.A., Kosyakov V.I. Investigation of Hydrate Formation in the System H₂-CH₄-H₂O at a Pressure up to 250 MPa. – *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, pp. 11214–11220.

11. Thompson H., Soper A.K., Buchanan P., Aldiwan N., Creek J.L., Koh C.A. Methane hydrate formation and decomposition: Structural studies via neutron diffraction and empirical potential structure refinement. – *J. Chem. Phys.*, 2006, 124, pp. 164508–164520.

12. Chan J., Forrest J.A., Torrie V.H. Using a quartz crystal microbalance to probe formation of Xe hydrate in thin ice films. – *Appl. Phys.*, 2004, 96, pp. 2980–2984.

13. English N.J., Johnson J.K., Taylor C.E. Molecular-dynamics simulations of methane hydrate dissociation. – *J. Chem. Phys.*, 2005, 123(24), pp. 244503–244515.

14. Талис А.Л., Беляев О.А., Ронова И.А., Реу А.А., Терещенко Г.Ф. Газогидраты и тетракоординированные структуры, определяемые конструкциями алгебраической геометрии. – *Кристаллография*, 2007, № 52, 2, с.199–204.