

УДК: 553:981+548.562

DOI: 10.31343/1029-7812-2025-19-2-11-19

И.И. Рожин

Институт проблем нефти и газа СО РАН, ФИЦ
«Якутский научный центр СО РАН», г. Якутск
E-mail: i_rozhin@mail.ru

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ В КРИОЛИТОЗОНЕ

АННОТАЦИЯ

Статья посвящена 120-летию со дня рождения академика АН СССР Николая Васильевича Черского, одного из первооткрывателей свойства природного газа образовывать в земной коре залежи в газогидратном состоянии. Изложены краткие сведения о газовых гидратах и предыстория научного открытия. Представлены некоторые исторические аспекты становления и развития лаборатории техногенных газовых гидратов Института проблем нефти и газа Сибирского отделения (СО) РАН, основные направления исследований, а также полученные за последние годы важнейшие результаты.

Ключевые слова: газовый гидрат, криолитозона, научное открытие, академик Н.В. Черский.

ABSTRACT

The paper is dedicated to the 120th anniversary of the birth of Academician of the USSR Academy of Sciences Nikolai Vasilyevich Chersky, one of the discoverers of the property of natural gas to form gas hydrate deposits in the Earth's crust. Brief information about gas hydrates and the background of the scientific discovery are presented. Some historical aspects of the formation and development of the laboratory of technogenic gas hydrates of the Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, the main areas of research, as well as the most important results obtained in recent years are presented.

Keywords: gas hydrate, cryolithozone, scientific discovery, academician Nikolai V. Chersky.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно, что соединяясь с водой при определенных термодинамических условиях, некоторые газы и легколетучие жидкости образуют так называемые газовые гидраты, вещества, напоминающие фирновый лед. Сходство

не ограничивается лишь внешним видом. Многие физические свойства газовых гидратов близки к соответствующим характеристикам льда.

Газовые гидраты подразделяют на природные и техногенные. Природные газогидраты могут образовывать скопления (вплоть до формирования газогидратных залежей, как на суше, так и под дном моря), имеющие в недалеком будущем перспективу промышленного освоения, а также находиться в рассеянном состоянии. Природные газогидраты в ряде случаев рассматриваются как серьезное осложняющее обстоятельство, приводящее к технологическим осложнениям при бурении и эксплуатации скважин, при сооружении плавучих платформ и других объектов инфраструктуры. Техногенные газогидраты образуются в системах добычи углеводородного сырья: в призабойной зоне, стволах газовых и нефтяных скважин, шлейфах, выкидных линиях и внутрипромысловых коллекторах, в системах промысловой и заводской подготовки природного и попутного нефтяного газов, а также в магистральных газотранспортных системах, в технологических линиях химической и нефтегазохимической промышленности. Из-за гидратообразования в технологических процессах добычи нефти и газа разрабатываются и совершенствуются методы предупреждения и ликвидации гидратов (Истомин, 2004).

В последние годы интерес к изучению газовых гидратов и его научная значимость резко возросли во всем мире. Это связано с осознанием того факта, что природные газогидраты могут стать потенциальным источником горючего газа в силу весьма значительных ресурсов, неглубокого залегания и концентрированного состояния в них газа (рис. 1).



Рис. 1. Газогидраты на ладони Н.В. Черского.

Расширяются геологические представления о существенной роли процессов образования и разложения газовых гидратов в глобальных природных процессах. В связи со смещением центров добычи углеводородов в регионы с экстремальными природно-климатическими условиями (в районы распространения криолитозоны, в акватории Мирового океана на большие глубины) все более обостряется и проблема техногенного гидратообразования в системах добычи, сбора и транспортировки продукции газовых и нефтяных скважин (Истомин, Квон, 2004). Практика разработки месторождений природного газа в этих условиях показала, что неизбежное понижение и без того низкой температуры газосодержащих пород за счет дросселирования при отборе газа и конденсации влаги создают благоприятные условия для образования гидратов в призабойной зоне газовых скважин.

Что такое газовые гидраты? Это нестехиометрические кристаллические соединения включения, то есть соединения переменного состава, образующиеся в результате внедрения молекул одного сорта (молекул–«гостей») в межкристаллическое пространство, образованное молекулами другого сорта (молекул–«хозяев») без образования химических связей при определённых термобарических условиях из воды и газа. Включенная молекула как бы окружена решеткой, поэтому соединения названы Пауэллом в 1948 г. клатратными от латинского «clathratus», что значит «защищенный решеткой, посаженный в клетку». Для образования подобных соединений должны выполняться следующие условия: 1) молекулы–«хозяева» образуют рыхлую кристаллическую структуру, обладающую молекулярными полостями; 2) молекула–«гость» помещается в полости, причем ее пространственная конфигурация и размеры имеют решающее значение; 3) молекула–«гость» и молекула–«хозяин» не должны химически взаимодействовать между собой, поскольку это будет препятствовать образованию соединения включения. Но, несмотря на слабое взаимодействие молекулы–«гостя» и молекулы–«хозяина», в результате суммирования слабых сил взаимодействия молекулы–«гостя» со многими окружающими молекулами–«хозяевами» может выделяться энергия, достаточная для образования стабильного соединения (Николай Васильевич Черский, 2005).

Впервые гидраты газов (сернистого газа и хлора) наблюдали ещё в конце XVIII века Дж. Пристли,

Б. Пелетье и В. Карстен. Первые описания газовых гидратов были приведены Гэмфри Дэви в 1811 году (гидрат хлора). Открытие газового гидрата хлора положило начало исследованию таких двух обширных классов веществ, как молекулярные кристаллы и нестехиометрические соединения включения. В 1823 г. Майкл Фарадей приблизительно определил состав гидрата хлора, в 1829 г. Карл Левиг обнаружил гидрат брома, а в 1840 г. Вёлер получил гидрат сероводорода. С 1888 г. П. Вилляр получает гидраты метана, этана, пропана, этилена и ряда других газов. Клатратная природа газовых гидратов подтверждена в 1950–1960–е гг. после рентгено-структурных и нейтронографических исследований Штакельберга и Мюллера, работ Лайнуса Полинга, Клауссена. (Кузнецов, Истомин, Родионова, 2003).

В 1930–е годы с увеличением добычи газа участились аварии, скважины и газопроводы забивались техногенными газовыми гидратами, начались усиленные исследования газовых гидратов. Газогидратную природу «ледяных» пробок при положительных по Цельсию температурах в газопроводах, транспортирующих неосушенный (недоосушенный) попутный нефтяной газ, впервые открыл в 1934 г. американский специалист Е.Г. Хаммершмидт, предложивший ингибиторные методы борьбы с гидратами в промысловых трубопроводах. С тех пор такие методы борьбы с гидратами с использованием растворов неэлектролитов, низших алифатических спиртов и гликолей отработывались многие годы.

Первые предположения об особенностях фазового состояния углеводородов в зонах развития многолетнемерзлых пород (криолитозоны) были высказаны в середине XX столетия. Профессор И.Н. Стрижов в 1946 г. писал, что на севере СССР на глубинах 400–600 м природные газы могут образовывать с водой твердые соединения – газовые гидраты (Стрижов, Ходанович, 2003). Через год М.П. Мохнаткин аналитически обосновал возможность образования газовых гидратов в земной коре. С начала 1960–х годов академики А.А. Трофимук и Н.В. Черский с сотрудниками и коллегами активно развивали геологические аспекты скопления газовых гидратов как на суше, так и в акваториях (зادолго до того, как к этим вопросам появился интерес за рубежом). Н.В. Черский на примере районов Якутской АССР привел факты существования природных газогидратных залежей в толщах мерзлых пород и подстилающих их горизонтах (Черский, Царев, Никитин, 1983). Далее наступил качественно новый этап исследований –

лабораторное моделирование природных процессов гидратообразования, начатое Ю.Ф. Макогоном в 1964 г., затем продолженное Д.И. Медовским, В.П. Царевым и А.Ф. Безносиковым.

Вклад Н.В. Черского в исследования газогидратов.

Николай Васильевич Черский — академик АН СССР, Герой Социалистического Труда, крупный учёный в области геологии и горных наук, человек, внесший огромный вклад в становление и развитие геологической службы, нефтяной и газовой промышленности в Якутии, один из первооткрывателей обширной Лено–Вилуйской нефтегазоносной провинции, государственный деятель, выдающийся организатор науки и педагог, один из создателей и руководителей Якутского филиала АН СССР (рис. 2).



Рис. 2. Николай Васильевич Черский.

Н.В. Черский в соавторстве с академиком А.А. Трофимуком, д.г.-м.н. В.Г. Васильевым, д.т.н. Ю.Ф. Макогоном, д.т.н. Ф.А. Требиным провели теоретические и экспериментальные исследования возможности образования газовых гидратов в земной коре при определенных термодинамических условиях, обосновали наличие газогидратных залежей природного газа, установили условия их образования и разложения. Итогом этих исследований стало научное открытие за №75 (с приоритетом от 25 июля 1961 г.) «Свойство природных газов

находиться в земной коре в твердом состоянии, образовывать газогидратные залежи», которое было зарегистрировано Комитетом по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР 4 марта 1971 г. Формула открытия: Экспериментально установлено ранее неизвестное свойство природных газов образовывать в земной коре при определенных термодинамических условиях (температура до 295°K, давление до 250 атм) залежи в твердом газогидратном состоянии. Приоритет установлен по дате подписания к печати монографии К.Б. Мокшанцева и Н.В. Черского, в которой написано: «в районах Крайнего Севера, где глубина залегания многолетнемерзлых пород местами достигает 500 и более метров, гидраты могут образовываться в насыщенных газом пластах–коллекторах <...> глубина гидратообразования может достигать 800 м, если там давление будет близким к гидростатическому (75–85 атм), а температура газа не больше 15°С. Такая температура на указанной глубине обычно наблюдается при толщине мерзлого слоя от 300 до 400 м. При этом возможны случаи, когда газ в небольшой по запасам залежи полностью перейдет в твердую фазу» (Мокшанцев, Черский, 1961). Они пишут, что «образование таких месторождений «твердого газа» наиболее вероятно, если газ находится в пологозалегающем пласте малой мощности, при наличии подошвенной воды, обеспечивающей образование гидратов. В случае крупного месторождения, переход всей массы газа в твердую фазу представляется маловероятным и процесс выпадения гидратов здесь должен ограничиться образованием твердого слоя над подошвенной водой. Такую возможность присутствия гидратов углеводородов в пористых или трещиноватых горизонтах осадочной толщи разведчикам следует учитывать при извлечении керна из скважин...» (там же).

Изучение геологического и гидрологического строения территорий с многолетнемерзлыми породами и сопоставление природных термодинамических условий с лабораторными исследованиями показали, что горючие углеводородные газы в охлажденной верхней части осадочного чехла могут находиться в гидратном состоянии и образовывать газогидратные залежи. Данное научное открытие позволяет решать большой круг проблем, связанных с поиском, разведкой и разработкой залежей природных газов в земной коре, с изучением свойств природных газов в пористой среде, с разработкой новых методов и средств обнаружения и извлечения природных газов из земной коры.

Вследствие этого открытия, одного из самых выдающихся открытий в геологии углеводородов в XX веке, геологические исследования газовых гидратов получили серьезный импульс. Газовые гидраты начинают рассматриваться как потенциальный природный источник ископаемого топлива. Выясняется их широкое распространение в океанах и криолитозоне материков, нестабильность при повышении температуры и понижении давления. Зоны гидратообразования развиты в пределах Земли очень широко и занимают около 20% территории материков и 90% площади Мирового океана, достигая мощности 2000 м.

Эти сугубо теоретические результаты активизировали поиски гидратосодержащих пород в природе: первые успешные результаты были получены сотрудниками ВНИИГАЗа А.Г. Ефремовой и Б.П. Жижченко при донном пробоотборе в глубоководной части Чёрного моря в 1972 г. Они визуально наблюдали вкрапления гидратов, похожие на иней в кавернах извлечённого со дна грунта. Фактически, это первое, официально признанное в мире, наблюдение природных газовых гидратов в породах. Большой вклад в геологические и геофизические исследования гидратосодержащих пород внесли сотрудники Норильской комплексной лаборатории ВНИИГАЗа М.Х. Сапир, А.Э. Беньяминович и др., изучавшие Мессояхское газовое месторождение, начальные пластовые термобарические условия которого практически совпадали с условиями гидратообразования метана. В начале 1970-х годов ими были заложены принципы распознавания гидратосодержащих пород по данным комплексного скважинного каротажа (Истомин, Квон, 2004). Во ВНИИГАЗе и МГУ им. М.В. Ломоносова в 1980-е годы был идентифицирован новый тип рассеянных газогидратов в зоне многолетнемерзлых пород, так называемые реликтовые газовые гидраты, находящиеся вне современной зоны стабильности газовых гидратов и сохраняющиеся замороженными в многолетнемерзлые породы в метастабильном термодинамическом состоянии (Бык, Макогон, Фомина, 1980). В настоящее время существование природных газовых гидратов является объективной реальностью, их обнаружили в придонных осадках океанов и морей, в недрах материков и островов, во льдах Антарктиды и Гренландии. Они могут образоваться как в атмосфере, так и на поверхности других планет, также в просторах Вселенной (Макогон, 1985).

Н.В. Черский со своими учениками и сподвижниками (В.П. Царев, Э.А. Бондарев, С.П. Никитин и др.) разрабатывал теоретические основы закономерностей распространения газогидратов в литосфере, изучал вопросы вскрытия, испытания и разработки газогидратных залежей и т.д. На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований:

- разработана модель формирования строения газогидратных залежей в земной коре;
- определены геологические и промыслово-геофизические признаки для выделения гидратосодержащих пластов в разрезах скважин;
- предложены методики оценки потенциальных запасов природного газа (ПГ) в газогидратных залежах, определения теплофизических и акустических характеристик гидратов и насыщенных ими горных пород, вскрытия и проходки скважинами газогидратных залежей и пластов с режимами, близкими к гидратному;
- разработана математическая модель образования и диссоциации газовых гидратов в скважинах, трубопроводах и пористых средах;
- проведена оценка изменения гидратонасыщенности призабойной зоны газовых скважин для различных технологических режимов отбора газа и возможного снижения продуктивности пласта за счет отложения газовых гидратов.

Геологическими и геофизическими исследованиями было доказано, что в районах распространения многолетней мерзлоты (криолитозоны) существуют большие запасы гидратов ПГ. Установлено, что стабильность «законсервировавшихся» гидратов зависит от температуры окружающей среды, возможности сублимации влаги с поверхности, наличия светового, механического и химического воздействий. Реликтовые (неразложившиеся) газовые гидраты встречаются в криолитозоне на небольших глубинах – от 20 до 200 м. Введено понятие гидратосферы, под которым понимается верхняя часть земной коры некоторых континентов и Мирового океана, характеризующаяся наличием отрицательных по Цельсию или небольших положительных температур горных пород и обусловленного им природного или техногенного гидратообразования (Черский, Царев, Никитин, 1983). Эти залежи гидратов являются альтернативными источниками углеводородного сырья, вследствие чего их изучение является важной проблемой научного сообщества.

Интенсивное экспериментальное изучение гидратообразования в дисперсных средах началось в

начале 1970-х годов после того, как ряд советских ученых выдвинули идею о возможности существования в земной коре газогидратных залежей. Первые результаты экспериментальных исследований свойств гидратонасыщенных дисперсных пород были обобщены в монографии Ю.Ф. Макогона «Гидраты природных газов» (Макогон, 1974) и использовались для районирования возможных зон залегания газогидратных залежей (Черский, Никитин, 1987).

По выполненным оценкам, общие ресурсы газа на материках Земли составляют 10^{14} м³, а в донных отложениях Мирового океана может содержаться около $15 \cdot 10^{16}$ м³ газа в гидратном состоянии. Эти оптимистичные цифры позволили Николаю Васильевичу обосновать необходимость интенсификации физико-химических исследований газовых гидратов и геофизических методов поиска и разведки гидратных скоплений. Достижения, полученные в исследованиях, выполненных в период с 1970 г. по настоящее время, изложены в многочисленных научных публикациях в журналах различного профиля и монографиях. Интенсивность этих исследований неуклонно растет, особенно в странах с дефицитом энергетического сырья.

Круг научных интересов Н.В. Черского был велик: основные из них – проблемы геологии, поиска, разведки и разработки газовых и нефтяных месторождений, создание научных основ конструирования газовых скважин, технологии их бурения и испытания. Благодаря личным усилиям Н.В. Черского, было принято решение Совета Министров СССР о строительстве первого в мире магистрального газопровода «Таас-Тумус–Берге–Якутск» в криолитозоне, которое было начато в 1963 г., а 7 ноября 1967 г. природный газ пришел в Якутск. В 1972 г., по инициативе Н.В. Черского, было принято Постановление Правительства СССР о расширении поисково-разведочных работ на нефть и газ (в венд-нижекембрийских отложениях юго-западной части Якутии), в результате были открыты крупнейшие месторождения углеводородного сырья.

История газогидратных исследований в Якутии. Изучение гидратов природных газов в Якутском филиале (ЯФ) АН СССР было начато в 1968 г. под руководством академика Н.В. Черского. После создания в 1970 г. Института физико-технических проблем Севера ЯФ СО АН СССР эти исследования проводились по широкому спектру направлений,

начиная с теории образования гидратных скоплений и заканчивая физической химией газовых гидратов (равновесные условия образования, адгезионные и теплофизические свойства) в отделе нефтегазопромысловой механики, возглавляемом вначале д.г.-м.н. Владимиром Петровичем Царевым (рис. 3), а затем с 1977 г. – заслуженным деятелем науки РФ и ЯАССР, д.т.н., профессором Эдуардом Антоновичем Бондаревым (рис. 4).



Рис. 3. В.П. Царев.



Рис. 4. Э.А. Бондарев.

Необходимо отметить, что одним из основных учеников и соавторов работ Н.В. Черского был В.П. Царев, который защитил в 1970 г. кандидатскую диссертацию на тему «Особенности формирования и методы поисков газогидратных залежей (на примере мезозойских отложений Сибири)», затем в 1975 г. – докторскую диссертацию на тему «Влияние криосферы на формирование и поиски скоплений углеводородов».

Н.В. Черский пригласил на работу ведущих советских ученых, в том числе Э.А. Бондарева, которому доверил открытие лаборатории механики сплошных и дисперсных сред при Институте физико-технических проблем Севера ЯФ СО АН СССР. Научное направление для лаборатории Н.В. Черский определил не как поиск гидратных

скоплений в земных недрах Якутии, а как решение технологической задачи – прогноз и предупреждение образования гидратов в системах добычи и транспорта газа. В рамках этого направления изучали движения смесей жидких и газообразных углеводородов в трубах и пористых средах, разрабатывали теоретические основы распространения волн в многофазных средах при наличии фазовых переходов, исследовали поведение неупругих гетерогенных сред в условиях одновременного воздействия механических и температурных напряжений. По плановым госбюджетным темам «Исследование и выбор эффективной технологии разработки месторождений Крайнего Севера», «Оценка прогнозных запасов газа в газогидратных залежах на территории Лено–Вилюйской провинции и разработка рекомендаций по извлечению газа из некоторых типов газогидратных залежей», «Изучение тепловых и механических процессов, происходящих в гетерогенных средах при фазовых превращениях» были получены следующие результаты:

1) Построены математические модели: а) фильтрации влажного газа при образовании и разложении гидратов; б) образования гидратов при течении газа в трубах. Предложены эффективные численные методы решения полученных уравнений. Обнаружен ряд эффектов, имеющих важное прикладное значение. К ним, в частности, относятся, отсутствие полной закупорки призабойной зоны гидратами при форсированном отборе газа из подмерзлотных горизонтов; неравномерность отложения гидратов по длине скважин и газопроводов; существенное влияние неизотермичности на продуктивность газовых скважин в низкопроницаемых пластах. Показана нецелесообразность использования забойных нагревателей при добыче газа из газогидратных залежей.

2) Предложены эффективные приближенные методы решения сопряженных задач теплообмена скважин и горных выработок с мерзлыми горными породами. На основе этих методов решен ряд практически важных задач регулирования теплового режима подземных сооружений в криолитозоне.

3) Созданы эффективные численные методы решения задач неизотермического течения газа в трубах, пригодные для расчета как медленных, так и быстрых процессов (ударные волны). Разработаны алгоритмы и численные методы решения задач идентификации моделей гидравлики. На основе этих методов можно определить коэффициенты гидравлического сопротивления и теплопередачи при течении газа в трубах, геотермического градиента и места утечки газа без остановки работы

скважины, коэффициента неизотермической фильтрации газа (Бабё и др., 1980).

В 1977 г. был сформирован отдел прикладной механики и термодинамики, объединив в своем составе три лаборатории: теплообмена, теплофизики и прикладной механики. Одним из основных направлений отдела являлась термогидродинамика образования газовых гидратов, в рамках которой создана теория образования гидратов при течении газа в трубах и горных породах. Эта теория служит основой выбора режимов добычи и транспорта газа, которые либо полностью исключают гидратообразование, либо сводят к минимуму то нежелательное влияние, которое этот процесс оказывает на технологические параметры. Получены новые экспериментальные данные по теплофизическим свойствам, теплоте диссоциации и кинетике образования гидратов. Эти результаты могут быть использованы для создания методов поиска и разработки залежей газа в гидратном состоянии.

В 1981 г. Э.А. Бондарев защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук на тему «Термогидродинамика образования гидратов в системах добычи и транспорта газа». Под его руководством основано и успешно развивается новое научное направление – механика гидратообразования в системах добычи и транспорта газа. Он предложил новые подходы к решению задач теплового и механического взаимодействия скважин и трубопроводов с мерзлыми горными породами, что способствовало повышению надежности и эффективности их работы в районах Крайнего Севера (Якутия, Тюменская область и Красноярский край). Эти результаты вошли в «Регламент по строительству скважин в криолитозоне», утвержденный Миннефтепромом СССР в 1986 г. Под руководством физика Александра Генриховича Гройсмана была создана хорошо оснащенная по тем временам экспериментальная база и выполнена серия уникальных исследований теоретического и прикладного характера.

Таким образом, лаборатория с блеском справилась с поставленными задачами, разработав метод, позволяющий рассчитать, на какой именно глубине скважины могут образоваться газогидраты, если не применять внешних мер воздействия – сейчас для этих целей используется метанол, который завозится из-за пределов Республики Саха (Якутия). Кроме этого, предложена альтернатива – есть некие оптимальные режимы отбора (с точки

зрения минимизации потерь тепла), при которых опасность образования гидратов снижается (Бондарев и др., 1988). Научная школа по газогидратным исследованиям Н.В. Черского и его учеников продолжает свое развитие в лаборатории техногенных газовых гидратов Института проблем нефти и газа СО РАН, который был создан в 1999 г. Лаборатория проводит фундаментальные и прикладные исследования в области: 1) теории образования гидратных скоплений в земной коре, физической химии газовых гидратов (термодинамические условия, кинетика образования и диссоциации); 2) математического моделирования прогноза и предупреждения гидратообразования в системах добычи и транспорта газа; 3) создания научных основ подземного хранения газа в гидратном состоянии в подмерзлотных водоносных горизонтах.

За последние годы сотрудниками этой лаборатории получены следующие важнейшие результаты:

Методами математического моделирования показано, что наибольшее влияние на дебит газовых скважин в условиях возможного образования гидратов оказывают: 1) глубина забоя, следовательно, и вид уравнения состояния газа; 2) мощность многолетней мерзлоты; 3) равновесные условия гидратообразования, определяемые составом газа; 4) давление и температура на забое. Условия образования гидратов в призабойной зоне и ее размеры зависят от интенсивности отбора газа и отношения мощности многолетней мерзлоты к глубине скважины. Прогноз образования гидратов в призабойной зоне возможен только в рамках неизоотермической модели фильтрации реального газа. Предложен метод определения размеров этой зоны, основанный на сопоставлении функциональной зависимости температуры гидратообразования от давления и температуры с реальным распределением этих параметров в газоносном пласте (Рожин, Калачева, Иванова, 2021).

Дана оценка влияния характеристик газовых месторождений и параметров скважин на опасность возникновения аварийных ситуаций в системах добычи газа (в призабойной зоне), расположенных в зоне многолетней мерзлоты. Для неглубоко залегающих месторождений при интенсивном отборе температура газа в призабойной зоне будет выше равновесной температуры гидратообразования, так как здесь снижение равновесной темпера-

туры гидратообразования за счет понижения давления более существенно, чем охлаждение газа за счет дросселирования из-за сравнительно небольшого перепада давления. Для глубоких скважин опасность гидратообразования определяется пластовой температурой и минерализацией пластовых вод, то есть, геологическими характеристиками региона. Наибольшее влияние на опасность и динамику образования гидратных пробок в скважинах оказывают режим отбора, пластовая температура и геокриологическая характеристика мерзлых пород. Для адекватной оценки этих факторов следует использовать математическую модель, в которой учитываются сопряженный теплообмен газа с окружающими породами, а также тепловое и динамическое взаимодействие газа с гидратным слоем в скважине (там же).

На основе обобщенной математической модели неизоотермической фильтрации многофазной жидкости в гетерогенной пористой среде и модифицированной квазистационарной математической модели образования и отложения гидратов в скважинах прогнозируется динамика изменения температуры, давления, влагосодержания в коллекторах и скважинах, а также динамика изменения проходного сечения в скважинах и радиус протавивания горных пород вблизи подошвы мерзлоты. При учете минерализации пластовых вод, т.е. с изменением равновесных условий гидратообразования, увеличивается продолжительность процесса полной закупорки скважины гидратами. Это время практически не зависит от подгруппы вод (натриевая или кальциевая) хлоридно-кальциевого генетического типа. Новизна исследований заключается в совместном рассмотрении неизоотермического течения ПГ в призабойной зоне и в стволе газовых скважин с учетом образования гидратов, а также теплового взаимодействия с окружающими многолетнемерзлыми породами (Рожин, Иванов, 2023).

Моделирование процесса образования гидратов при закачке газа в подмерзлотный водоносный пласт показало, что гидратонасыщенность монотонно возрастает по площади газохранилища (Рожин, Аргунова, 2022) и при одинаковых (пластовых, коллекторских, гидрогеологических и др.) условиях в случае закачки CO_2 она немного выше, чем в случае закачки ПГ. Это объясняется тем, что равновесные условия гидратообразования для CO_2 смещены относительно условий образования гидратов ПГ в область более низких давлений и высоких температур.

Изучены процессы образования и разложения гидратов ПГ в модельных растворах различной минерализации, имитирующих пластовые воды месторождений Востока Сибирской платформы. Установлено селективное концентрирование углеводородов C_2 – C_4 в зависимости от состава растворов (Рожин, Калачева, Иванова, 2021).

Получены новые данные по равновесным условиям гидратообразования метана и ПГ в растворах гидрокарбоната натрия и выведены их эмпирические зависимости в интервале температур 273–287°K (Kalacheva et al., 2023). Исследование гидратообразования ПГ в пористых средах с растворами $NaHCO_3$ и $NaCl$ одинаковых концентраций показало влияние состава солей на термобарические условия и кинетические параметры процесса за счет более сильного структурообразующего действия иона HCO_3^- по сравнению с ионом Cl^- (Калачева и др., 2024а). Получены значения теплоты диссоциации гидратов диоксида углерода и изучена их стабильность в пористых средах в зависимости от концентрации и состава растворов, имитирующих пластовые воды водоносных горизонтов Вилуйской синеклизы, для захоронения CO_2 в геологических формациях. Установлено, что гидраты диоксида углерода более устойчивы в подмерзлотных водоносных горизонтах с пресной водой и гидрокарбонатно–натриевым типом вод (Калачева и др., 2024б).

Исследованием процессов гидратообразования ПГ во влажном и засоленном бидисперсном песке установлено, что разложение гидратов имеет ступенчатый характер. Сопоставление кривых разложения с расчетными кривыми гидратообразования метана и исходного ПГ показало, что в пористой среде образуется смесь гидратов – это обусловлено перераспределением компонентов исходного газа в пористой среде. В результате образуются гидраты метана кубической структуры КС–I и газа, обогащенного углеводородами C_2 – C_4 , структуры КС–II, что подтверждено анализом состава газов в гидратах (Иванова и др., 2023; Портнягин и др., 2024).

В заключение приведем отрывок из очерка академика А.Э. Конторовича: «В настоящее время никем не оспаривается, что газовые гидраты являются новым источником природного газа в верхних 300–400 м осадков дна Мирового океана... Запасы природного газа, в первую очередь метана, в твердом гидратном состоянии огромны и человечеству еще предстоит решить проблему экономически эффективной разработки газогидратных залежей... При рассмотрении будущего мировой энергетики, при оценке ее ресурсного потенциала многие ученые считают, что гидратный газ в будущем, уже во второй половине XXI века, может стать главным компонентом мирового энергетического баланса» (Конторович, 2005).

ЛИТЕРАТУРА

- Бабе Г.Д., Бондарев Э.А., Воеводин А.Ф., Каниболотский М.А. Идентификация моделей гидравлики. Новосибирск: Наука, 1980. 160 с.
- Бондарев Э.А., Васильев В.А., Воеводин А.Ф., Павлов Н.Н., Шадрин А.П. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. 272 с.
- Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
- Иванова И.К., Калачева Л.П., Портнягин А.С., Иванов В.К., Бубнова А.Р., Аргунова К.К. Экспериментальные исследования гидратообразования природного газа в пористой среде в присутствии растворов хлорида и гидрокарбоната натрия // Химия и технология топлив и масел, 2023. №4(644). С. 19–23.
- Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. 506 с.
- Калачева Л.П., Иванова И.К., Портнягин А.С., Иванов В.К., Бубнова А.Р., Аргунова К.К. Экспериментальное изучение влияния ионов HCO_3^- и Cl^- на гидратообразование природного газа в пористой среде // Химия и технология топлив и масел. 2024а. № 4(644). С. 45–51.
- Калачева Л.П., Иванова И.К., Портнягин А.С., Иванов В.К., Бубнова А.Р., Аргунова К.К. Равновесные условия образования и стабильность гидратов углекислого газа в засоленных пористых средах // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2024б. Т. LXVIII. № 4. С. 88–95.
- Конторович А.Э. Н.В. Черский – человек, солдат, ученый, государственный деятель. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал "Гео", 2005. 23 с.
- Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2003. Т. XLVII, № 3. С. 5–18.
- Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
- Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985. 232 с.
- Мокшанцев К.Б., Черский Н.В. Основные черты геологического строения и перспективы нефтегазоносности Восточной Якутии. Якутск: Якуткнигоиздат, 1961. 135 с.
- Николай Васильевич Черский / Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: ЯФ ГУ Изд-во СО РАН, 2005. 184 с.

- Портнягин А.С., Иванова И.К., Калачева Л.П., Иванов В.К., Портнягина В.В. Особенности термодинамических условий образования и состав газа в гидратах природного газа, полученных в засолённой хлоридом кальция дисперсной среде // Химия и технология топлив и масел. 2024. №4 (644). С. 38-44.
- Рожин И.И., Аргунова К.К. Моделирование подземного хранения природного газа в гидратном состоянии в подмерзлотных водоносных горизонтах // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. Серия «Науки о Земле», 2022. №2(26). С. 10-21.
- Рожин И.И., Иванов Г.И. Моделирование образования гидратных пробок при совместной работе газоносного пласта и скважины для случая зависимости равновесных условий гидратообразования от состава пластовых вод // Прикладная механика и техническая физика, 2023. Т. 64. Вып. №2 (378). С. 127-142.
- Рожин И.И., Калачева Л.П., Иванова И.К. Исследование гидратообразования для повышения надежности добычи и транспорта природного газа в условиях криолитозоны // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2021. Т. 26, №1. С. 49-59.
- Стрижов И.Н., Ходанович И.Е. Добыча газа. М.-Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2003. 376 с.
- Черский Н.В., Никитин С.П. Изучение газоносности зон гидратообразования СССР. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1987. 174 с.
- Черский Н.В., Царев В.П., Никитин С.П. Исследование и прогнозирование условий накопления ресурсов газа в газогидратных залежах. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1983. 155 с.
- Kalacheva L.P., Ivanova I. K., Portnyagin A.S., Semenov M.E., Ivanov V.K., Bubnova A.R. Equilibrium conditions of the methane and natural gas hydrates formation in sodium bicarbonate solutions // Mendelev Communications, 2023. V. 33, No. 5. Pp. 619-621.