

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ

УДК 551.345.3:552.578.1

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ CO<sub>2</sub>  
В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ ПРОМЕРЗАЮЩИХ И МЕРЗЛЫХ ПОРОД**

**Е.М. Чувилин, О.М. Гурьева**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т,  
119991, Москва, Ленинские горы, Россия, [chuvilin@geol.msu.ru](mailto:chuvilin@geol.msu.ru)*

Представлены результаты экспериментального исследования процессов образования гидрата CO<sub>2</sub> в поровом пространстве пород при положительных и отрицательных температурах, а также при охлаждении с постоянной скоростью от положительной до отрицательной температуры. В качестве объектов исследования использованы образцы грунтов различного состава, в том числе отобранных из областей распространения многолетнемерзлых пород. Эксперименты проводились в специальной барокамере с автоматической записью термобарических условий в процессе гидратообразования. Показано, что накопление гидрата CO<sub>2</sub> в поровом пространстве активно протекает не только при положительных, но и при отрицательных температурах. Выполненные эксперименты позволили оценить влияние температуры, состава пород и влажности на кинетику перехода поровой влаги в гидрат CO<sub>2</sub>, а также провести сравнительный анализ накопления гидратов CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в поровом пространстве мерзлых пород. Кроме того, выполнена оценка влияния фазовых переходов вода–лед на процессы гидратообразования в промерзающих породах.

*Гидраты CO<sub>2</sub>, дисперсные породы, гидратообразование, кинетика, лед, замерзание*

**EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF CO<sub>2</sub> GAS HYDRATE FORMATION IN POROUS MEDIA  
OF FROZEN AND FREEZING SEDIMENTS**

**E.M. Chuvilin, O.M. Guryeva**

*Lomonosov Moscow State University, Department of Geology,  
119991, Moscow, Leninskie Gory, Russia, [chuvilin@geol.msu.ru](mailto:chuvilin@geol.msu.ru)*

The paper presents results of the experimental research on the process of CO<sub>2</sub> gas hydrates formation in porous media of sediments under positive and negative temperatures. Sediment samples of various compositions including those selected in the permafrost area were the subjects of research. The research was conducted in a special pressure chamber, which allowed to monitor pressure and temperature. In the course of the research it was demonstrated that active hydrates accumulation occurred both under positive and negative temperatures. The performed experiments enabled us to estimate the influence of temperature, sediment composition and water content on the kinetics of pore water transformation into CO<sub>2</sub> as well as to carry out comparative analysis of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> hydrates accumulation in pore space of frozen sediments. In addition, we estimated the role of phase transition “water–ice” in hydrate formation processes in freezing sediments.

*CO<sub>2</sub> gas hydrates, dispersed rocks, hydrate formation, kinetics, ice, freezing*

**ВВЕДЕНИЕ**

Газовые гидраты представляют собой льдоподобные кристаллические соединения из молекул воды и природного газа с низкой молекулярной массой. Кристаллическая структура газогидрата – это трехмерный ажурный каркас, построенный из молекул воды таким образом, что в нем образуется большое количество полостей, частично или полностью занятых молекулами газов. Один объем воды связывает в газогидратное состояние около 164 объемов гидратообразующего газа [Sloan,

1998]. Газ удерживается в каркасе за счет относительно слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия. Гидраты природных газов образуются при взаимодействии воды и газа в условиях низкой температуры и повышенного давления.

В природных условиях газовые гидраты могут образовываться в донных отложениях морей и океанов, а также в криолитозоне при наличии зон стабильности газогидратов – участков в разрезе земной коры, термобарический и геохимический

режим которых соответствует условиям устойчивого существования гидратов природных газов определенного состава [Истомин, Якушев, 1992]. В криолитозоне предпосылками для формирования условий гидратообразования является длительное и глубокое охлаждение пород [Романовский, 1993].

Наиболее распространенным газом, образующим природные газовые гидраты, является метан. Кроме метана в состав природных газогидратов могут входить другие углеводороды (этан, пропан, бутан), а также такие газы, как  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Последние в большом количестве выбрасываются в атмосферу в результате хозяйственной деятельности человека и представляют опасность для экологической среды. В частности, промышленные выбросы  $\text{CO}_2$  могут влиять на климат Земли за счет парникового эффекта [Будыко, 1977]. В этой связи возникает проблема захоронения  $\text{CO}_2$  в недрах земли. В настоящее время существует несколько схем захоронения техногенного углекислого газа: закачка  $\text{CO}_2$  (жидкого, газообразного или в виде суперкритического флюида) в донные отложения Мирового океана, в отработанные нефтяные и газовые коллекторы, в карбонатные породы, а также в соленосные формации и угольные пласты [Метц и др., 2005]. При закачке  $\text{CO}_2$  в нефтяные коллекторы и угольные пласты потенциально может повышаться извлекаемость нефти и угольного метана. Однако при долгосрочном хранении  $\text{CO}_2$  в виде флюида увеличивается его подвижность и опасность эмиссии газа в атмосферу. Поэтому в последнее время изучается потенциальная возможность захоронения  $\text{CO}_2$  в твердой газогидратной форме, в том числе в породе криолитозоны. Аргументами в пользу захоронения  $\text{CO}_2$  в мерзлые и подмерзлотные горизонты является слабая проницаемость вышележащих мерзлых толщ, низкие температуры и соответственно устойчивость газогидратных образований, а также возможность захоронения на небольшую глубину. Кровля зоны стабильности гидрата  $\text{CO}_2$  в криолитозоне залегает на глубине от 90 м, а подошва достигает 500–800 м [Соколова и др., 2008]. На рис. 1 представлена схема условий существования гидрата  $\text{CO}_2$  в криолитозоне. Как видно, в верхней части геологического разреза газогидрат  $\text{CO}_2$  в зоне стабильности будет находиться в равновесии с газообразной фазой  $\text{CO}_2$ , а в нижней – с жидкой фазой  $\text{CO}_2$ .

При этом значительная часть зоны стабильности газогидрата  $\text{CO}_2$  может находиться непосредственно в толщах многолетнемерзлых пород (ММП). Обычно мощность зоны стабильности гидратов (ЗСГ) пропорциональна мощности криолитозоны: чем глубже залегает нулевая изотерма, тем больше мощность зоны стабильности гидратов.

Преимуществом захоронения  $\text{CO}_2$  в гидратной форме является также то, что газ в газогидрате находится в концентрированном состоянии, и даже при неполном заполнении полостей каждый кубический метр гидрата  $\text{CO}_2$  содержит около 120–162 м<sup>3</sup> газа в стандартных условиях [Wright et al., 2008]. В этой связи экспериментальное изучение условий образования и существования газогидратных образований  $\text{CO}_2$  в промерзающих и мерзлых породах имеет важное значение для оценки условий захоронения  $\text{CO}_2$  в криолитозоне.

Анализ литературных данных показывает, что изучению образования гидрата  $\text{CO}_2$  в свободном объеме (газ  $\text{CO}_2$ –вода, жидкий  $\text{CO}_2$ –вода) посвящено большое количество экспериментальных работ. При гидратообразовании на поверхности капли жидкого  $\text{CO}_2$  быстро образуется тонкая оболочка из газогидрата [Teng, Yamasaki, 1998; Mori, 2001]. Толщина гидратной пленки зависит от термобарических условий эксперимента и времени с момента начала гидратообразования [Ohmura et al., 2000]. Затем скорость гидратообразования значительно уменьшается и лимитируется диффузией молекул  $\text{CO}_2$  через газогидратную пленку. Таким образом, большинство работ сводится к изучению разными методами скорости формирования гидратной пленки на поверхности жидкого  $\text{CO}_2$ , ее толщины и структуры.

При гидратообразовании на поверхности раздела жидкая вода–газ также происходит формирование гидратной пленки, разделяющей две фазы. При этом скорость гидратообразования зависит от давления, температуры, площади контакта

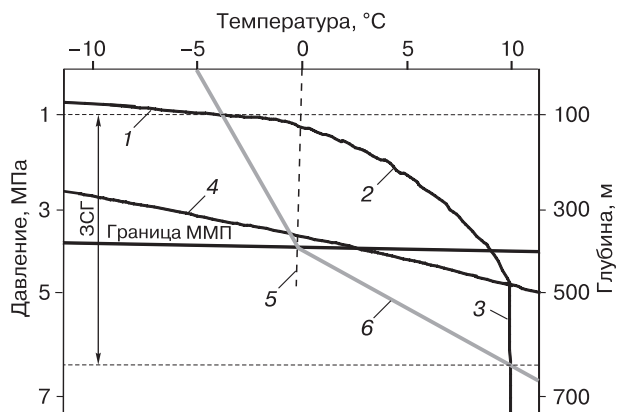


Рис. 1. Условия существования гидрата  $\text{CO}_2$  в криолитозоне.

1 – линия фазового равновесия между газом  $\text{CO}_2$ , гидратом  $\text{CO}_2$  и льдом; 2 – линия фазового равновесия между газом  $\text{CO}_2$ , гидратом  $\text{CO}_2$  и водой; 3 – линия фазового равновесия между жидким  $\text{CO}_2$ , гидратом  $\text{CO}_2$  и водой; 4 – линия фазового равновесия между жидким  $\text{CO}_2$  и газом  $\text{CO}_2$ ; 5 – линия фазового равновесия вода–лед; 6 – температурная кривая.

между фазами, перемешивания среды, в которой происходит формирование гидратов, и т. д. [Sloan, 1998].

В некоторых работах рассматриваются процессы образования газогидрата двуокиси углерода в свободном объеме при отрицательных температурах в системе газ  $\text{CO}_2$ –лед. Т. Комаи с соавт. [Komai et al., 2002] получили температурную зависимость роста гидратов  $\text{CO}_2$  на поверхности частиц льда. Они установили, что максимальная скорость гидратообразования характерна для температурного интервала  $-1...-2$  °С. В. Кус с соавт. [Kuks et al., 2000] показали, что на поверхности льда образуется пористый гидрат  $\text{CO}_2$ . Исследования В. Кука с соавт. [Kuks et al., 2004] также подтвердили, что скорость образования гидрата  $\text{CO}_2$  в 2–3 раза выше скорости метана.

Значительно меньше работ посвящено изучению процессов образования гидрата  $\text{CO}_2$  в поровом пространстве [Tohidi et al., 2001; Chuvilin et al., 2002; Zatsepina, Buffet, 2002]. В них рассматривается влияние порового пространства на отклонение температуры и давления начала гидратообразования от равновесных значений для свободного объема.

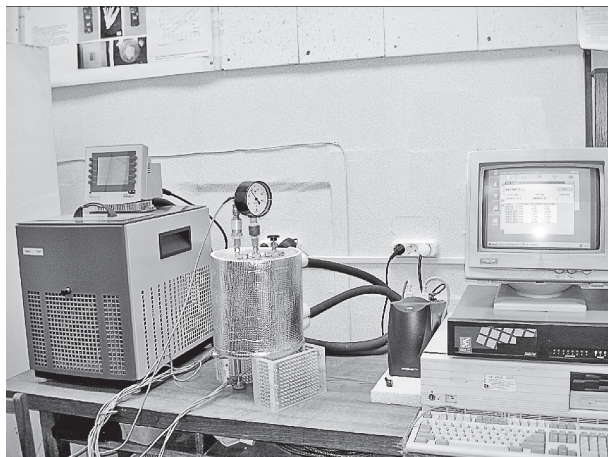
Лишь в отдельных экспериментальных исследованиях рассматривается накопление гидрата  $\text{CO}_2$  в промерзающих и мерзлых породах [Chuvilin et al., 2007; Chuvilin, Guryeva, 2008; Komai et al., 2008]. Для изучения кинетики гидратонакопления в песке при отрицательных температурах Т. Комаи с соавт. [Komai et al., 2008] использовали рамановскую спектроскопию и получили, что интенсивность гидратообразования в поровом пространстве песка с понижением температуры от  $-0,6$  до  $-18,6$  °С снижается. Однако количественные параметры накопления гидрата  $\text{CO}_2$  в поровом про-

странстве мерзлых и промерзающих пород остаются практически неисследованными.

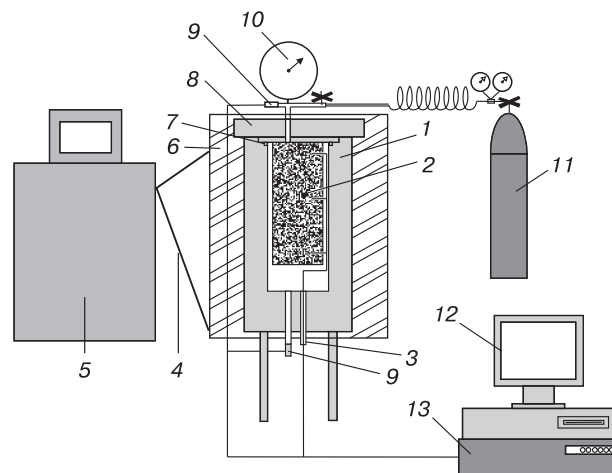
### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Моделирование образования гидратов  $\text{CO}_2$  в промерзающих и мерзлых породах проводилось на экспериментальной установке, включающей следующие основные элементы: барокамера, оборудованная датчиками давления и температуры, термостат для обеспечения необходимых температурных условий, АЦП и компьютер для записи изменения термобарических условий в образце в ходе эксперимента [Чувиллин, Козлова, 2005]. Общий вид установки и ее схема представлены на рис. 2, 3. Температурный режим в барокамере задавался с помощью криостата Haake С40Р. Термостатируемая жидкость циркулировала от криостата по контуру “тепловой рубашки” вокруг барокамеры. При этом температура в барокамере поддерживалась с точностью 0,05 °С, температура в исследуемом образце записывалась с точностью 0,05 °С, а давление в барокамере фиксировалось с точностью 0,005 МПа.

В качестве объектов исследования использовались модельные грунты с разной дисперсностью и минеральным составом, а также образцы природных грунтов, отобранные в областях распространения ММП. В экспериментах использовались грунты нарушенного строения. Модельными грунтами являлись следующие образцы: пылеватый песок, отобранный на Ямбургском ГКМ, супесь тяжелая, отобранная в районе Воркуты, мелкозер-



**Рис. 2. Газогидратная установка для изучения кинетики образования и разложения газовых гидратов в поровом пространстве пород.**



**Рис. 3. Схема экспериментальной установки:**

1 – барокамера, 2 – контейнер с грунтом, 3 – втулка для подвода термисторов в образец, 4 – шланги для подвода термостатируемой жидкости, 5 – криотермостат, 6 – “тепловая рубашка”, 7 – тефлоновые прокладки, 8 – стальная крышка, 9 – датчики давления, 10 – цифровой манометр, 11 – баллон с газом, 12 – компьютер, 13 – АЦП.

Таблица 1. Гранулометрический состав исследуемых грунтов

Порода	Содержание частиц (мм) в каждой фракции, %							
	1,0–0,5	0,50–0,25	0,25–0,10	0,10–0,05	0,05–0,01	0,010–0,005	0,005–0,001	<0,001
Песок мелкозернистый	6,5	6,5	79,6	2,2	2,4	0,4	0,3	2,1
Песок пылеватый	1,2	7,5	47,3	32,0	6,0	4,0	4,0	2,0
Супесь тяжелая	0,3	1,0	2,4	38,1	39,3	4,4	10,0	4,5
Песок мерзлый с примесью (7 %) монтмориллонита	6,05	6,05	74,03	2,05	2,23	0,37	0,28	8,95
Песок мерзлый с примесью (7 %) каолинита	6,12	6,11	74,42	2,25	3,52	1,11	2,91	3,57
Песок мерзлый с примесью (14 %) каолинита	5,79	5,76	69,87	2,29	4,50	1,73	5,20	4,86

нистый кварцевый песок и песчано-глинистые смеси, состоящие из мелкозернистого песка и каолинистых либо монтмориллонитовых частиц. Массовая доля глинистых частиц составила 7 и 14 %. Характеристика исследуемых грунтов представлена в табл. 1. Как правило, начальная весовая влажность ( $W_0$ ) образцов задавалась 10 %, что обеспечивало развитый газодный контакт в поровом пространстве. Кроме того, для оценки влияния начальной влажности на кинетику гидратообразования использовались образцы с влажностью 17 %. Высота образца составляла около 10 см, диаметр – 4,6 см. Приготовленные к опытам влажные образцы грунтов имели среднюю пористость 0,38–0,42.

Эксперименты по накоплению гидратов CO<sub>2</sub> в поровом пространстве грунтовых образцов проводились при положительных и отрицательных температурах, а также при постепенном охлаждении с постоянной скоростью от комнатной температуры до температуры примерно –6 °С. Для оценки влияния газа-гидратообразователя на кинетику накопления газогидратов в поровом пространстве мерзлых пород отдельные опыты были выполнены с метанонасыщенными грунтами.

В экспериментах по исследованию гидратообразования при положительных температурах приготовленная к эксперименту барокамера с образцом насыщалась газом при комнатной температуре ( $t \approx 20–22$  °С) до начального газового давления  $P_0 = 3,7–4,0$  МПа. Затем температура в барокамере понижалась от комнатной до низкой положительной (около 2 °С) и в дальнейшем поддерживалась постоянной до завершения процесса гидратообразования. После этого барокамера с образцом охлаждалась до отрицательной температуры (–7...–8 °С). При этом остаточная поровая влага, не перешедшая в гидрат, замерзала, и в результате получались мерзлые искусственно гидратонасыщенные образцы.

Во втором случае гидратообразование проводилось при постоянной отрицательной температуре –8,3 и –3,3 °С. Для этого приготовленная к эксперименту барокамера с влажным образцом охлаждалась до отрицательных температур, на 1–2 °С

ниже экспериментальной. Затем барокамера насыщалась охлажденным углекислым газом до давления 3,0 МПа (для метана до 6,0 МПа) и температура выводилась на экспериментальное значение. Эта отрицательная температура в образце поддерживалась до конца эксперимента. В отличие от первого случая образование гидрата в грунтовом образце при отрицательных температурах происходило из порового льда.

В экспериментах по изучению гидратообразования при охлаждении от положительных до отрицательных температур приготовленная к эксперименту барокамера с образцом насыщалась газом при комнатной температуре ( $t \approx 20–22$  °С) до давления 3,7–4,0 МПа. Затем температура в барокамере понижалась до –6 °С с постоянной скоростью 3,0 и 0,3 °С/ч и в дальнейшем поддерживалась постоянной до завершения гидратообразования.

В результате также были получены мерзлые гидратонасыщенные образцы, которые находились под давлением газа. Анализ изменения термобарических условий в барокамере в процессе гидратации и льдообразования позволяет определять параметры фазовых переходов в грунтовых образцах. По изменению термобарических условий находились ряд параметров с использованием уравнения Менделеева–Клапейрона с учетом сжимаемости газа и растворимости CO<sub>2</sub> в поровой воде (объемное гидратосодержание, гидратонасыщенность, коэффициент гидратности).

Объемное гидратосодержание ( $H_V$ , %) определялось по формуле

$$H_V = \frac{m_h \rho}{m_{\text{обр}} \rho_h} \cdot 100,$$

где  $m_{\text{обр}}$  – масса образца;  $m_h$  – масса гидрата;  $\rho$  – плотность грунта, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_h$  – плотность гидрата, г/см<sup>3</sup>.

Гидратонасыщенность, или степень заполнения пор гидратом ( $S_h$ , %), рассчитывалась по формуле  $S_h = H_V/n$ , а коэффициент гидратности ( $K_h$ , д.е.):  $K_h = W_h/W$ , где  $W_h$  – количество воды, перешедшей в гидрат (% по отношению к массе сухого образца);  $W$  – общее количество воды, %.

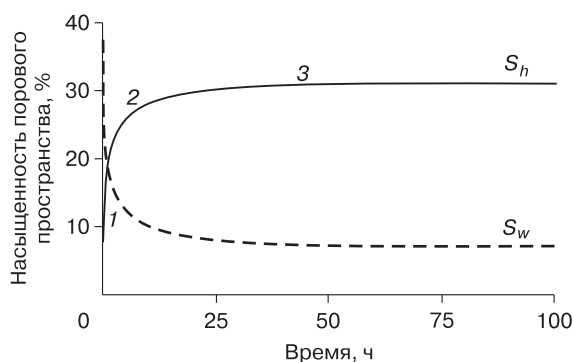
### ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ ПОРОДАХ ПРИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

При охлаждении газонасыщенного грунта в барокамере от комнатной до низкой положительной температуры (2 °С) гидратообразование, в соответствии с термобарическими условиями, началось при давлении 2,9–3,9 МПа и температуре 5,9–8,4 °С. При этом отклонение термобарических параметров начала гидратообразования от равновесных значений достигало по давлению 0,83 МПа, по температуре 1,9 °С.

Фазовые переходы поровой влаги в гидрат связаны с определенной степенью переохлаждения системы ( $\Delta T_{\text{пер}}$ ), что является одним из важнейших условий для зарождения центров кристаллизации. После понижения температуры системы до температуры переохлаждения и образования в результате этого первых зародышей гидрата происходило скачкообразное повышение температуры до температуры начала гидратообразования ( $T_{\text{н.г}}$ ). Величина  $\Delta T_{\text{пер}}$  вычислялась как разница между температурой переохлаждения и температурой начала гидратообразования:  $\Delta T_{\text{пер}} = T_{\text{н.г}} - T_{\text{пер}}$ . В наших экспериментах  $\Delta T_{\text{пер}}$  изменялась от 0,7 до 4,1 °С [Chuvilin et al., 2007].

Как показывают экспериментальные данные, не вся поровая влага переходит в гидрат при охлаждении влажного газонасыщенного образца до 2 °С. Доля влаги, перешедшей в гидрат (коэффициент гидратности), в наших экспериментах после затухания процессов гидратообразования составила не более 0,88.

Кинетику накопления газогидрата в поровом пространстве можно рассмотреть на примере характерной кривой изменения степени заполнения пор гидратом ( $S_h$ ) и водой ( $S_w$ ) во времени при образовании гидрата  $\text{CO}_2$  при охлаждении влажного



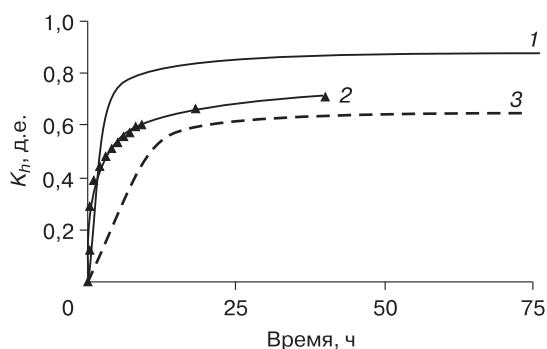
**Рис. 4. Кинетика накопления гидрата  $\text{CO}_2$  в поровом пространстве газонасыщенного песка при охлаждении от 22 до 2 °С ( $W_0 = 10\%$ ,  $P_0 = 4,4$  МПа):**

1 – участок активного гидратонакопления, 2 – переходный участок, 3 – затухающий участок.

газонасыщенного образца от комнатной температуры (20 °С) до 2 °С (рис. 4). На графике можно выделить три характерных участка: практически линейный участок активного гидратонакопления (1), переходный (2) и затухающий (3) участки. Первый участок характеризуется наибольшей интенсивностью гидратообразования, продолжительность его составляет 1–5 ч, а скорость гидратонакопления достигает 18 %/ч. Второй участок отличается падением скорости гидратообразования до 0,8 %/ч, продолжительность его составляет 10 ч и более. Затухающий участок характерен для завершения процесса образования гидрата углекислого газа. Его продолжительность обычно более 20 ч, а скорость гидратонакопления не превышает 0,02 %/ч. То есть основное гидратообразование происходит в первые 40–50 часов, а в дальнейшем образуется только 1–2 % гидрата. Это может быть связано с тем, что в начале процесса гидратонакопления существует наиболее развитый газодный контакт, что обеспечивает интенсивное гидратонакопление. Со временем на границе раздела поровая влага–газ образуется газогидратная пленка, затрудняющая доступ газа к воде, что вызывает снижение скорости гидратонакопления. На этой стадии скорость гидратонакопления лимитируется газопроницаемостью газогидратной пленки. При достижении некоторой толщины пленки процесс гидратообразования практически затухает, несмотря на то, что остаточное содержание поровой влаги может значительно превышать равновесное значение.

### ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ПОРОДАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Изучение влияния состава грунта и его влажности на интенсивность гидратонакопления в поровом пространстве при положительных температурах было выполнено на образцах песчано-глинистых смесей. Эти исследования показали, что доля поровой влаги, переходящей в гидрат при добавлении глинистых частиц, уменьшается (рис. 5). Наибольшее снижение скорости образования гидрата  $\text{CO}_2$  происходит при добавлении монтмориллонитовых частиц, вызывающих наиболее значительное изменение энергии поровой воды, что препятствует ее переходу в гидрат. Так, при добавлении в образец песка 7 % каолинитовых частиц коэффициент гидратности снижается с 0,88 до 0,71, а при добавлении 7 % монтмориллонитовых частиц – до 0,64. Однако следует отметить, что для песчаных образцов с каолинитовыми частицами на начальной стадии гидратообразования интенсивность накопления была выше, чем в песчаных образцах без глинистых частиц. Такое поведение, по-видимому, обусловлено появлением более развитого газодного контакта в поровом



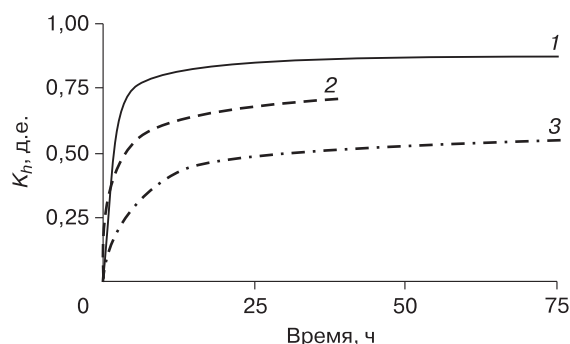
**Рис. 5. Изменение коэффициента гидратности ( $K_h$ ) во времени при образовании гидрата  $\text{CO}_2$  в различных модельных грунтах ( $W_0 = 10\%$ ):**

1 – песок, 2 – песок с примесью (7 %) каолининовых частиц, 3 – песок с примесью (7 %) монтмориллонитовых частиц.

пространстве песчаного образца, содержащего каолининовые частицы.

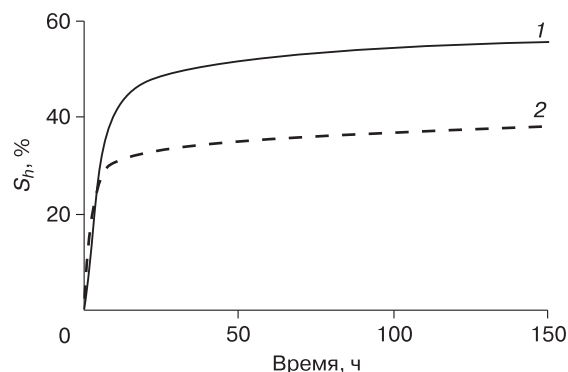
Влияние содержания глинистых частиц каолининового состава на кинетику накопления гидрата в поровом пространстве песчаных пород можно проследить на рис. 6. Как известно, при фиксированной влажности повышение содержания глинистых частиц в грунтах способствует увеличению количества связанной воды, переход которой в гидратное состояние затруднен. Это приводит к снижению скорости гидратонакопления и закономерному уменьшению  $K_h$  с повышением содержания глинистых частиц. Так, в песчаных образцах с начальной влажностью  $W_0 = 10\%$  на момент окончания опыта  $K_h$  изменялся от 0,88 в чистом песке до 0,58 в песке, содержащем 14 % каолининовых частиц.

Влияние дисперсности на кинетику накопления гидрата  $\text{CO}_2$  также можно проследить на природных образцах пылеватого песка и супеси тяжелой ( $W_0 = 17\%$ ) (рис. 7). Результаты этих ис-



**Рис. 6. Влияние содержания глинистых частиц в песчаных образцах на кинетику перехода поровой влаги в гидрат  $\text{CO}_2$  ( $W_0 = 10\%$ ).**

1 – песок, 2 – песок с примесью (7 %) каолининовых частиц, 3 – песок с примесью (14 %) каолининовых частиц.

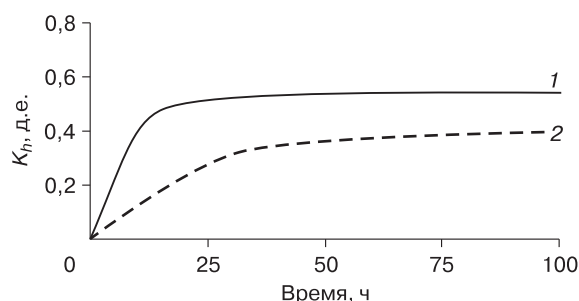


**Рис. 7. Изменение гидратонасыщенности во времени при охлаждении образцов с начальной влажностью  $W_0 = 17\%$ .**

1 – пылеватый песок, 2 – супесь тяжелая.

следований подтвердили, что при увеличении содержания глинистых частиц гидратонакопление уменьшается. Так, несмотря на близкие скорости гидратонакопления в первые 7 часов эксперимента, затухание скорости гидратонакопления в более дисперсном образце супеси тяжелой (см. табл. 1) происходит раньше, и конечная насыщенность порового пространства через 150 ч в нем значительно меньше (38 %), чем в образце пылеватого песка (56 %).

На кинетику гидратообразования в поровом пространстве и накопление порового гидрата в целом оказывает большое влияние начальное влагонасыщение (рис. 8). При невысокой влагонасыщенности в грунте существует развитый газодный контакт, который способствует повышению интенсивности гидратонакопления и увеличению доли влаги, переходящей в гидрат. Повышение влагонасыщенности порового пространства снижает площадь газодного контакта. Это приводит к снижению  $K_h$ , несмотря на то, что общее гидра-



**Рис. 8. Влияние влагонасыщенности ( $S_w$ ) на кинетику перехода поровой влаги в гидрат  $\text{CO}_2$  в образцах песка с примесью (7 %) монтмориллонитовых частиц.**

1 –  $S_w = 38\%$ ; 2 –  $S_w = 71\%$ .

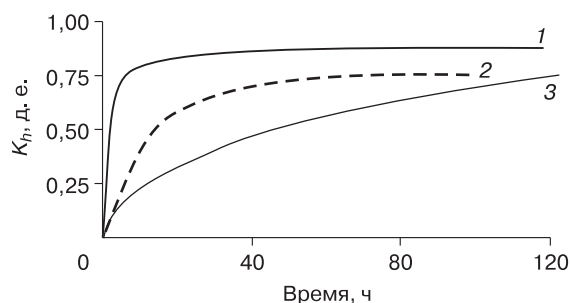
тонакопление в более влажном образце грунта может быть выше. Так, при увеличении влагонасыщенности в образце песка с примесью (7 %) монтмориллонитовых частиц от 38 до 71 % коэффициент гидратности в конце эксперимента снижается с 0,58 до 0,38 (см. рис. 8).

Уменьшение доли поровой влаги, переходящей в гидрат с повышением начального влагосодержания, отмечается в грунтах различного состава. В частности, для супеси тяжелой при увеличении влагонасыщенности от 57 до 81 % доля влаги  $K_h$  снижается с 0,47 до 0,35.

### ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ В МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ

Эксперименты по гидратообразованию в мерзлых породах проводились при постоянных отрицательных температурах  $-3,3$  и  $-8,3$  °С, на образцах песчаных пород с неполной степенью заполнения льдом пор. Льдонасыщенность порового пространства составляла 41–61 %. Подготовленные к эксперименту мерзлые образцы песка насыщались в барокамере холодным газом  $\text{CO}_2$  в течение 2–3 мин до давления 2,2–2,4 МПа. Гидратообразование в мерзлых породах начиналось сразу после превышения равновесного давления. В начале эксперимента давление газа превышало равновесное на 1,1 МПа при  $-3,3$  °С и на 1,8 МПа при  $-8,3$  °С.

Как видно из рис. 9, при отрицательных температурах, в отличие от положительной (2 °С), затухание процесса гидратообразования происходит постепенно. Высокая скорость гидратообразования при положительных температурах наблюдается лишь в первые часы после начала эксперимента. Для этого этапа характерно закономерное уменьшение интенсивности гидратообразования с понижением температуры, однако в дальнейшем при резком затухании процессов гидратообразования при положительной температуре различие в интенсивности гидратообразования в зависимости от температуры уменьшается. Более того, через 30 ч



**Рис. 9. Кинетика накопления гидрата  $\text{CO}_2$  ( $K_h$ ) в мелкозернистом песке ( $W_0 = 10$  %) при различных температурах:**

1 –  $t = +2$  °С; 2 –  $t = -3,3$  °С; 3 –  $t = -8,3$  °С.

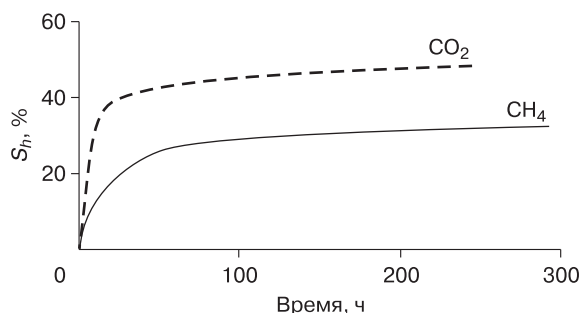
**Таблица 2. Характеристика гидратонасыщенных образцов мелкозернистого песка, полученных в разных термобарических условиях**

$t$ , °С	$W_0$ , %	$\Delta P$ , МПа	$K_h$ , д.е.	$S_h$ , %
-8,3	10	1,42	0,85	39
-3,3	10	1,33	0,76	35
+2,0	9	0,41	0,88	37

после начала эксперимента при положительной температуре наблюдается практически полное затухание гидратонакопления, а при отрицательных температурах скорость гидратообразования остается достаточно высокой, особенно при более низкой отрицательной температуре. Это приводит к тому, что в конце эксперимента общее гидратонакопление различается незначительно (табл. 2). При этом коэффициент  $K_h$  в опытах при отрицательных температурах достигал на момент окончания эксперимента 0,76–0,85, что ненамного ниже, чем в опыте при положительной температуре ( $K_h = 0,88$ ). Максимальная гидратонасыщенность наблюдалась в образце песка, в котором гидратообразование происходило при  $-8,3$  °С (см. табл. 2).

Значительную разницу в скоростях гидратонакопления в начальный момент времени при положительной и отрицательной температурах можно объяснить особенностью гидратообразования. В отличие от отрицательных температур формирование газогидрата в системе поровая вода–газ происходит как за счет газовой фазы, так и за счет растворенной формы, что может существенно повышать интенсивность гидратообразования. При этом на газовой контакте при положительной температуре образуется однородная, достаточно плотная гидратная пленка, а при отрицательной температуре на поверхности льда газогидратные образования более рыхлые с большим количеством мезопор [Kuks et al., 2000; Staykova et al., 2003]. Это приводит к тому, что проницаемость гидратной пленки при положительной температуре в процессе гидратообразования резко снижается, что вызывает резкое замедление гидратонакопления. Вследствие формирования на поверхности льда рыхлого газогидрата процесс гидратообразования при отрицательных температурах затухает медленно, как показывают результаты экспериментов.

При снижении отрицательной температуры с  $-3,8$  до  $-8,3$  °С скорость гидратонакопления уменьшается, а время протекания активных процессов гидратообразования увеличивается. При этом за время наблюдения (около 250 ч) затухания процессов гидратообразования в образце не происходит. В результате в эксперименте при отрицательной температуре  $-8,3$  °С наблюдается большее по сравнению с  $-3,3$  и  $+2$  °С гидратонакопление (см. табл. 2). Оно может быть обусловлено как большей



**Рис. 10. Кинетика накопления гидратов CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в мерзлых образцах пылеватого песка ( $W_0 = 17\%$ ) при отрицательной температуре ( $-3,8\text{ }^\circ\text{C}$ ).**

движущей силой ( $\Delta P$ ) при данных условиях, так, по-видимому, и высокой проницаемостью газогидратной пленки на поверхности порового льда.

Влияние газа-гидратообразователя на кинетику накопления гидрата в мерзлых породах можно проследить на примере образца пылеватого песка с начальной влажностью 17 % (рис. 10).

Как показывают экспериментальные данные, скорость накопления гидрата CO<sub>2</sub> и количество накопившегося гидрата при отрицательной температуре в пылеватом песке выше, чем метана, несмотря на то, что начальное превышение равновесного давления для метанонасыщенного образца ( $\Delta P = 3,68$  МПа) было выше, чем для образца насыщенного CO<sub>2</sub> ( $\Delta P = 1,78$  МПа). Это может быть обусловлено рядом причин, прежде всего реакционной способностью газа, которая, как известно, для CO<sub>2</sub> выше, чем для метана [Staykova et al., 2002], а также фазовым составом влаги в мерзлом образце, находящемся под газовым давлением. В газонасыщенном образце грунта будет происходить активное взаимодействие CO<sub>2</sub> с незамерзшей водой и как следствие его растворение в незамерзшей воде и повышение его содержания, что увеличивает скорость гидратообразования. Кроме того, определенную роль будет играть микроструктура образующегося гидрата. Если гидраты CO<sub>2</sub>, образующиеся на поверхности порового льда, имеют более рыхлое и пористое строение по сравнению с гидратом метана, это также способствует

более высоким скоростям гидратообразования. Однако здесь требуются специальные микроструктурные исследования.

### ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАМЕРЗАНИЯ НА ГИДРАТОНАКОПЛЕНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ ПОРОДАХ

В наших экспериментах по образованию порового гидрата CO<sub>2</sub> при положительных температурах (2 °С) в гидрат переходило от 38 до 88 % поровой влаги. При дальнейшем замораживании газонасыщенных образцов в барокамере до температуры  $-7...-8\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается активизация процессов гидратообразования, что отражается в повышении  $K_h$  и дополнительном гидратонакоплении ( $H_{fr}$ ), которое выражено в процентах от общего количества гидрата в образце (табл. 3).

Причиной активизации процессов гидратообразования при вымерзании остаточной поровой влаги является организация новых газоводных контактов за счет выделения растворенного газа и деформации грунтового скелета. Количество влаги, которая трансформируется в гидратную фазу, зависит от нескольких факторов: минерального состава грунта, содержания глинистых частиц и начальной влажности грунта. По экспериментальным данным при замораживании гидратонасыщенных образцов дополнительно образуется до 28 % от общего количества гидрата углекислого газа (см. табл. 3). Наименьшее количество гидрата на стадии замораживания находится в образце мелкозернистого песка, для которого характерно высокое значение  $K_h$  до промерзания. С увеличением содержания глинистых частиц количество гидрата, образующегося при замораживании, возрастает. Так, в песке с начальной влажностью 10 % при добавлении каолиновых частиц (до 14 %) количество гидрата, образующегося при замораживании, увеличивается с 6 до 17 % (см. табл. 3). Это связано с тем, что с повышением содержания глинистых частиц происходит увеличение остаточной влажности.

Для оценки соотношения гидратонакопления в поровом пространстве при положительных и отрицательных температурах была выполнена серия экспериментов по охлаждению газонасыщенного образца песка с начальной влажностью 10 % с

**Таблица 3. Образование гидрата CO<sub>2</sub> на стадии замораживания остаточной поровой влаги**

Тип грунта	$W_0, \%$	$H_{fr}, \%$	$K_h$ д.е.	
			до замораживания	после замораживания
Песок пылеватый	17	8	0,76	0,86
Песок мелкозернистый	10	6	0,88	0,93
Песок с примесью (14 %) каолинита	10	26	0,58	0,78
Песок с примесью (7%) каолинита	10	18	0,70	0,86
Песок с примесью (7 %) монтмориллонита	10	17	0,69	0,84
Песок с примесью (7 %) монтмориллонита	17	28	0,38	0,53



Таблица 4. **Параметры гидратонакопления в мелкозернистом песке ( $W_0 = 10\%$ ) при различных скоростях охлаждения**

Скорость охлаждения, °С/ч	Условия гидратообразования	Продолжительность, ч	$S_h$ , %	$K_h$ , д.е.	$H_V$ , %
3,0	Охлаждение водонасыщенного песка	2,2	18,0	0,38	7,0
	Замерзание остаточной влаги и охлаждение до $-6\text{ °C}$ льдонасыщенного песка	26,6	19,0	0,41	8,0
	При постоянной отрицательной температуре $t = -6\text{ °C}$	74,5	2,0	0,05	1,0
	Суммарное гидратонакопление	103,3	39,0	0,84	16,0
0,3	Охлаждение водонасыщенного песка	21,8	35,4	0,77	14,9
	Замерзание остаточной влаги и охлаждение до $-6\text{ °C}$ льдонасыщенного песка	12,6	3,4	0,07	1,4
	При температуре $t = -6\text{ °C}$	74,4	1,3	0,03	0,6
	Суммарное гидратонакопление	108,7	40,1	0,87	16,9

постоянной скоростью 3,0 и 0,3 °С/ч от комнатной температуры (около 21 °С) до  $-6\text{ °C}$  (табл. 4).

Из табл. 4 следует, что при увеличении скорости охлаждения образца количество гидрата, образующееся на стадии замерзания остаточной влаги и охлаждении до  $-6\text{ °C}$ , увеличивается, а гидратонакопление при положительной температуре уменьшается. Причем при большей скорости охлаждения (3,0 °С/ч) гидратонакопление на стадии замерзания превышает накопление гидрата при скорости 0,3 °С/ч более чем в 5 раз, хотя общее гидратонакопление практически не различается. Таким образом, эксперименты показывают, что увеличение скорости охлаждения газонасыщенных пород повышает роль процессов замерзания в гидратонакоплении.

### ВЫВОДЫ

Выполненные экспериментальные исследования процессов образования гидрата  $\text{CO}_2$  в промерзающих и мерзлых породах позволяют сделать следующие выводы.

Накопление гидрата  $\text{CO}_2$  в поровом пространстве активно протекает не только при положительных, но и при отрицательных температурах, когда в поровом пространстве влага находится в основном в форме льда. При отрицательной температуре (до  $-8\text{ °C}$ ), несмотря на снижение скорости гидратообразования, наблюдается достаточно высокое гидратонакопление.

Из сравнительного анализа накопления гидратов метана и углекислого газа в мерзлых породах следует, что гидрат  $\text{CO}_2$  отличается более интенсивным накоплением.

Изучение кинетики перехода поровой влаги в гидрат  $\text{CO}_2$  показывает, что интенсивность гидратонакопления зависит от дисперсности, минерального состава и влажности пород. Доля влаги, переходящей в газогидрат, снижается при повышении содержания глинистых частиц, особенно

монтмориллонитового состава. Увеличение степени заполнения порового пространства пород влагой снижает интенсивность гидратообразования, а также коэффициент гидратности, несмотря на то, что общее накопление гидрата может увеличиваться.

Вымерзание остаточной поровой влаги в гидратосодержащих грунтах активизирует гидратонакопление, при этом может дополнительно образоваться до 20–28 % от общего количества гидрата  $\text{CO}_2$  в породе.

Исследование охлаждения газонасыщенных пород от положительных до отрицательных температур показывает, что увеличение скорости охлаждения повышает роль процессов замерзания в гидратонакоплении.

Полученные экспериментальные данные позволяют рассматривать в качестве среды хранения  $\text{CO}_2$  в газогидратной форме не только подмерзлотные горизонты, но и толщи мерзлых пород с хорошими коллекторскими свойствами.

### Литература

- Будыко М.И.** Глобальная экология. М., Мысль, 1977, 327 с.
- Истомин В.А., Якушев В.С.** Газовые гидраты в природных условиях. М., Недра, 1992, 235 с.
- Метц Б., Дэвидсон О., де Конинк Х., Лоос М. и др.** Специальный доклад МГЭИК "Улавливание и хранение двуокси углерода". Амстердам, 2005, 57 с. ([http://www.mnp.nl/ipcc/pages\\_media/SRCCS-final/IPCC%20R.pdf](http://www.mnp.nl/ipcc/pages_media/SRCCS-final/IPCC%20R.pdf)).
- Романовский Н.Н.** Основы криогенеза литосферы. М., Изд-во Моск. ун-та, 1993, 336 с.
- Соколова Л.С., Дучков А.Д., Аюнов Д.Е., Пермяков М.Е.** К вопросу о возможности захоронения  $\text{CO}_2$  в криолитозоне Западной Сибири // Материалы Междунар. конф. "Криогенные ресурсы полярных и горных регионов. Состояние и перспективы инженерного мерзлотоведения". Тюмень, 2008, с. 277–280.
- Чувиллин Е.М., Козлова Е.В.** Исследования формирования мерзлых гидратосодержащих пород // Криосфера Земли, 2005, т. IX, № 1, с. 73–80.

- Chuvilin E.M., Ebinuma T., Kamata Y. et al.** An experimental study of gas hydrate accumulation in sediments // Proc. of the 12th Intern. Offshore and Polar Engineering Conf. Kitakyushu, 2002, p. 429–433.
- Chuvilin E.M., Guryeva O.M.** Carbon dioxide gas hydrates accumulation in freezing and frozen sediments // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates. Vancouver, 2008, No. 5469.
- Chuvilin E.M., Petrakova S.Y., Gureva O.M., Istomin V.A.** Formation of carbon dioxide gas hydrates in freezing sediments and decomposition kinetics of the hydrates formed // Physics and Chemistry of Ice. Cambridge, Roy. Soc. Chemistry, 2007, p. 147–154.
- Komai T., Kawamura T., Kang S.P. et al.** Formation kinetics of gas hydrates from fine ice crystals // Proc. of the 4th Intern. Conf. on Gas Hydrate. Yokohama, 2002, p. 474–477.
- Komai T., Sakamoto Y., Kawamura T. et al.** Formation kinetics of CO<sub>2</sub> gas hydrates in sandy sediment and change of permeability during crystal growth – carbon capture and storage system using gas hydrates // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates. Vancouver, 2008, No. 5342.
- Kuhs W.F., Genov G., Staykova D.K., Hansen T.** Ice perfection and onset of anomalous preservation of gas hydrates // Chem. Phys., 2004, No. 6, p. 1–6.
- Kuhs W.F., Klapproth A., Gotthardt F. et al.** The formation of meso- and macroporous gas hydrates // Geophys. Res. Lett., 2000, vol. 27(18), p. 2929–2932.
- Mori Y.** Estimating the thickness of hydrate films from their lateral growth rates: application of a simplified heat transfer model // J. Crystal Growth, 2001, No. 223, p. 206–212.
- Ohmura R., Kashiwazaki S., Mori Y.** Measurements of clathrate-hydrate film thickness using laser interferometry // J. Crystal Growth, 2000, vol. 218, p. 372–380.
- Sloan E.D.** Physical/chemical properties of gas hydrates and application to world margin stability and climatic change // Gas Hydrates: Relevance to world margin stability and climate change. Geol. Soc. London, 1998, Spec. publ. 137, p. 31–50.
- Staykova D.K., Hansen T., Salamatina A.N., Kuhs W.F.** Kinetic diffraction experiments on the formation of porous gas hydrates // Proc. of the 4th Intern. Conf. on Gas Hydrate. Yokohama, 2002, p. 537–542.
- Staykova D.K., Kuhs W.F., Salamatina A., Hansen T.** Formation of porous gas hydrates from ice powder: Diffraction experiments and multi-stage model // Phys. Chem. B, 2003, No. 107, p. 10299–10311.
- Teng H., Yamasaki A.** Mass transfer of CO<sub>2</sub> through liquid CO<sub>2</sub>-water interface // Intern. J. Heat and Mass Transfer, 1998, p. 4315–4325.
- Tohidi B., Anderson R., Clennell M.B. et al.** Visual observation of gas-hydrate formation and dissociation in synthetic porous media by means of glass micromodels // Geology, 2001, vol. 29, No. 9, p. 867–870.
- Wright J.F., Cote M.M., Dallimore S.R.** Overview of regional opportunities for geological sequestration of CO<sub>2</sub> as gas hydrate in Canada // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates. Vancouver, 2008, No. 5719.
- Zatsepina O.Y., Buffet B.A.** Nucleation of CO<sub>2</sub>-hydrate in a porous medium // Fluid Phase Equilibria, 2002, No. 200, p. 263–275.

Поступила в редакцию  
13 ноября 2008 г.