## УДК 544.421:544.72.02 ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ МЕТАНА В МОДЕЛЬНОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

## <sup>1</sup>Портнягин А.С., <sup>1</sup>Корякина В.В., <sup>1,2</sup>Иванова И.К.

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт проблем нефти и газа» СО РАН, Якутск, e-mail: al220282@mail.ru; <sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», Якутск, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

В статье приведены результаты исследований процессов образования гидратов метана в модельной пористой среде при синтезе в изотермических условиях в камерах высокого давления. В качестве гидратообразующей среды выступала модельная система, состоящая из слоя донных отложений м. Лаптевых и верхнего слоя из просеянного речного песка, пропитанных дистиллированной водой в количестве 30 мас. %. Данные синтеза гидратов были обработаны согласно уравнению Аврами – Ерофеева – Колмогорова и получены кинетические параметры гидратообразования в исследуемых системах, а именно: параметр n, обуславливающий механизм процесса кристаллизации, и константы скорости процесса гидратообразования. Установлено, что в дистиллированной воде процесс образования гидрата метана протекает в области с высоким вкладом диффузионной составляющей, а во влажном грунте – в высококинетической области со скоростью в 2-2,5 раза более высокой, что свидетельствует об усложнении механизма гидратообразования в пористой среде за счет в том числе развитой удельной поверхности порового пространства. Показано, что формирование плотных, монолитных гидратов метана характеризуется низкими значениями скорости гидратообразования. Также была исследована морфология образующихся гидратов метана в пористой среде. Установлено, что прослеживается корреляция кинетических показателей с формируемой морфологией гидратов метана: при протекании гидратообразования с высокими значениями параметра п формирование гидрата происходит как внутри грунта в виде вкраплений, так и на поверхности модельной системы в виде рыхлых, инейобразных структур. При низких значениях параметра n формируются плотные гидраты льдоподобной структуры, преимущественно внутри влажного грунта в виде вкраплений, линз и крупных жил.

Ключевые слова: гидрат метана, гидратообразование, кинетика, константа скорости, степень конвертации в гидрат, морфология

### RESEARCH OF MORPHOLOGY AND KINETICS OF METHANE HYDRATES FORMATION IN A MODEL POROUS MEDIUM

## <sup>1</sup>Portnyagin A.S., <sup>1</sup>Koryakina V.V., <sup>1,2</sup>Ivanova I.K.

<sup>1</sup>Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, e-mail: al220282@mail.ru; <sup>2</sup>M.K. Ammosov's North-Eastern Federal University, Yakutsk, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

The article presents the results of studies of methane hydrate formation in a model porous medium during the synthesis under isothermal conditions in high-pressure chambers. The hydrate-forming medium was a model system consisting of a layer of bottom sediments of the Laptev Sea and an upper layer of river sand saturated with distilled water in an amount of 30% by weight. The hydrate synthesis data was processed according to the Avrami-Erofeev-Kolmogorov equation and the kinetic parameters of hydrate formation were obtained, namely, the parameter n, which determines the mechanism of the crystallization process, and the rate constants of the hydrate formation process. It was established that in distilled water, the formation of methane hydrate occurs in areas with a high contribution of diffusion process, and in moist soil in a high-kinetic area with a speed of 2-2.5 times higher, which indicates that the mechanism of hydrate formation in the porous medium becomes more complicated, besides, due to the developed specific surface area of the pore space. It is shown that the formation of dense, monolithic methane hydrate morphology is characterized by low values of the hydrate formation rate. The morphology of the formed methane hydrates in a porous medium was also investigated. It is established that a correlation of kinetic parameters with the formed morphology of methane hydrates is observed: when hydrate formation occurs with high values of n, hydrate formation occurs both inside the soil as impregnations and on the surface of the model system in the form of friable, frost-like structures. At low values of the parameter n, dense hydrates of an ice-like structure are formed, mostly inside moist soil in the form of inclusions, lenses and large veins.

#### Keywords: methane hydrate, hydrate formation, kinetics, rate constant, degree of conversion into hydrate, morphology

Гидраты газов – нестехиометрические супрамолекулярные ансамбли молекул воды и различных газов, формируемые при низких температурах и высоких давлениях. Они являются объектами пристального внимания ученых вот уже более полувека, начиная с момента их открытия в природе [1], что связано прежде всего с проблемами техногенного гидратообразования, а также возможностями их потенциального использования в сфере нефтегазового дела [2]. Кроме того, осознание их распространенности и роли в природе объективно подтверждает существование экологической опасности, сопряженной с неконтролируемым выбросом в атмосферу парниковых газов при разложении природных газогидратов [3, 4].

Сегодня известно, что в зонах вечной мерзлоты и морского шельфа сосредоточено колоссальное количество углерода в форме

газогидратов, по предварительным оценкам превышающим все известные запасы ископаемого топлива в два раза [3]. Если на материке скопления газогидратов стабильны за счет низкотемпературного режима мерзлотных почв, то в шельфовой зоне эти скопления формируются ниже 200 м уровня моря, где толща воды над ними создает давление, достаточное для их стабильного существования.

Современные исследования газогидратов имеют широкий охват, начиная от наблюдений за гидратами газов в природе, заканчивая математическим моделированием процессов гидратообразования и разложения на молекулярном уровне, среди которых отдельным блоком можно выделить экспериментальное изучение гидратов природных газов в лабораторных установках, имитирующих природные условия их образования и существования.

С точки зрения полученной информации, раскрывающей закономерности процессов формирования гидратов в природе, наиболее ценными являются результаты, описывающие этот процесс в поровом пространстве как наиболее распространенной среды гидратонакопления в зоне вечной мерзлоты и морского шельфа. Этим вопросам посвящено множество работ [5-7]. Так, например, в работе [6] предложен механизм формирования гидратов метана в пористом пространстве, в [7] показано, что гидраты газов размещаются в породе либо в поровом пространстве, либо в виде образований различного размера, замещающих минеральные частицы.

Исследований, посвященных изучению кинетических параметров гидратообразования в пористой среде, достаточно много [8, 9]. В этих работах кинетика процесса гидратообразования рассматривается с позиций изменения р,Т-параметров в ходе гидратонакопления в камерах-реакторах и связывается с такими показателями пористой среды, как свободный объем порового пространства, гранулометрический состав и водонасыщенность используемого грунта.

Изучения взаимосвязи кинетики образования гидратов с их морфологическими характеристиками в литературе очень мало, так, например, в работе [10] показано, что морфология гидрата метана, синтезированного из дистиллированной воды, коррелирует с его газонасыщенностью. Однако более детального анализа с кинетическими характеристиками процесса гидратообразования в работе не дается. Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение кинетики образования и ее влияние на морфологические особенности гидратов метана, формируемых в модельной пористой среде.

#### Материалы и методы исследования

Синтез гидратов осуществляли в специально разработанной установке, основные элементы которой приведены на рис. 1.





Рост и накопление гидратов производили в камере высокого давления (1), которая представляла собой герметичную металлическую емкость объемом 3675 см<sup>3</sup> цилиндрической формы. Толщина стенок и крышки камеры составляла 20 мм. Внутри камеры был расположен дополнительный контейнер с перфорированной трубкой из нержавеющей стали (2), которая предназначалась для распределения потока газа внутри гидратообразующей среды. Линия подачи газа состояла из баллона с газом-гидратообразователем (3), ресивера (4), электроклапана (6) и контактного манометра (7), подключенных к источнику питания (5). Линия отвода газа состояла из манометра (8), предназначенного для контроля над давлением внутри камеры, газового редуктора (9) – для понижения давления газа на выходе из камеры до 10 кПа, и газового счетчика (10) – для измерения объема газа, профильтрованного через гидратообразующую среду.

В качестве газа-гидратообразователя был использован метан (99,98 об.%). В ка-

честве гидратообразующей среды выступала модельная система, состоящая из слоя донных отложений м. Лаптевых толщиной 5-6 см и верхнего слоя из просеянного речного песка толщиной 3-4 см, таким образом, масса модельной системы составляла 2,4 кг. Всю модельную систему пропитывали дистиллированной водой в количестве 30 мас. %. В герметизированную камеру через перфорированную трубку нагнетали газ-гидратообразователь из баллона под давлением, до достижения значения давления синтеза, после чего камеру охлаждали в холодильнике-инкубаторе. Температура во время всего синтеза выдерживалась при –4 °С при начальном давлении в 45 атм, и при -2°С при начальном давлении газа в 90 атм.

Также для сравнительного анализа были проведены эксперименты по синтезу гидратов метана из дистиллированной воды: при этом температура выдерживалась при +4 °C, а начальное давление составляло 85–90 атм.

На основании данных по изменению давления в камерах синтеза при гидратообразовании были построены кривые степени конвертации газа в гидрат (α) согласно соотношению

$$\alpha_i = \frac{P_i}{P_0},\tag{1}$$

α<sub>*i*</sub> – текущее значение степени превращения газа в гидрат,

*P<sub>i</sub>* – текущее давление газа в ходе гидратообразования,

*P*<sub>0</sub> – давление газа до гидратообразования.

Кривые степени конвертации газа в гидрат были обработаны согласно уравнению Ерофеева – Колмогорова – Аврами, используемого для описания формальной кинетики топохимических реакций и в том числе для описания процессов гидратообразования в пористых средах [11]:

$$\alpha_i = 1 - e^{-kt^n}, \qquad (2)$$

где t – время,

*n* – показатель Аврами, характеризующий природу зародышеобразования и роста кристалла,

*k* – кинетический фактор, пропорциональный константе реакции К согласно формуле Саковича:

$$K = nk^{1/n}.$$
 (3)

Экспериментально показатель Аврами и кинетическую константу находят путем построения логарифмической анаморфозы, представляющей собой прямую линию, получаемую из уравнения (2) путем двойного логарифмирования:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln K + n \ln t. \tag{4}$$

# Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2 слева (рис. 2, а) представлена кривая изменения давления в камере при синтезе из дистиллированной воды объемом 1000 см<sup>3</sup> и начальном давлении 85 атм, на которой можно выделить несколько интервалов: І – падения давления за счет охлаждения газа, II – падения давления за счет гидратообразования, III – стабилизации давления в камере при достижении системой равновесия. Видно, что процесс гидратообразования происходит непосредственно после охлаждения газа без какого-либо индукционного периода и длится около 4 суток, после которого рост гидратов замедляется и прекращается.

Путем анализа кривой падения давления метана в камере была построена кинетическая кривая степени конвертации газа в гидрат (рис. 2, б). Установлено, что кривая степени конвертации метана в гидрат имеет параболическую форму с периодом полупревращения около 2,3 суток, при этом полное превращение метана в гидрат достигается на 6 сутки.

Установлено, что в результате синтеза из 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и при начальном давлении газа в 85 атм образуется гидрат метана с рыхлой, инейподобной морфологией (рис. 3). Известно, что подобные структуры гидратов образуются в результате роста гидратов из газовой фазы, либо при наросте гидратных кристаллов друг на друга путем подпитки зон роста водой при ее осмотическом подъеме [12].

Установлено, что при синтезе гидратов метана из дистиллированной воды объемом 1500 см<sup>3</sup> и начальном давлении газа 90 атм кривая падения давления (рис. 4, а) имеет аналогичный характер, на которой можно выделить два этапа, во-первых, резкого снижения давления за счет роста гидратов, во-вторых, замедления процесса их роста. Однако, как видно, период замедления гидратообразования наступает гораздо раньше, уже на 2 сутки, после которого гидратообразование происходит уже с гораздо меньшей скоростью. Кривая степени конвертации газа в гидрат (рис. 4, б) также имеет параболическую форму, но с более резким подъемом и имеет разницу в дли-

нах периодов – так, период полупревращения составляет 2,1 сутки, а на вторые сутки уже составляет 0,6, тогда как в предыду-

щем эксперименте аналогичная степень конвертации достигается только на третьи сутки.



Рис. 2. Синтез гидратов метана из дистиллированной воды объемом 1000 см<sup>3</sup> и начальном давлении 85 атм: а) Кривая изменения давления в камере, интервалы: І – охлаждения газа, II – роста гидрата, III – прекращения роста гидрата, IV – разложения гидрата; б) кривая степени конвертации в гидрат



Рис. 3. Фотографии гидрата метана, полученного из дистиллированной воды объемом 1000 см<sup>3</sup> при начальном давлении 85 атм



Рис. 4. Синтез гидратов метана из дистиллированной воды объемом 1500 см<sup>3</sup> при начальном давлении 90 атм: а) кривая изменения давления в камере, интервалы: II – роста гидрата, II' – замедления процесса роста гидрата; б) кривая степени конвертации в гидрат

Установлено, что в данном эксперименте образуется смесь льда и гидрата метана, который имеет желтовато-белесый цвет и плотную структуру (рис. 5), при этом гидратосодержащая смесь поддерживает горение, что подтверждает высокую степень гидратонасыщенности.

На следующем этапе исследований были получены гидраты метана в пористой среде, эксперимент был проведен при двух различных значениях начального давления газа: 45 атм и 90 атм. Установлено, что при начальном значении давления метана в 45 атм кривые падения газа (рис. 6, а) имеют иной характер в отличие от кривых синтеза гидрата метана из дистиллированной воды. Так, на кривой падения давления (рис. 6, б) помимо периодов охлаждения газа (I), роста гидрата (II) и прекращения гидратообразования (III) присутствуют два дополнительных периода – растворения газа в грунтовой воде до насыщения (IV) и последующий за ним индукционный период (IV'), при котором не происходит заметных изменений. Показано. что процесс гидратообразования начинается на третьи сутки синтеза, при этом половина всего количества гидрата метана образуется на 5 сутки, а полное превращение достигается на 8 сутки (рис. 6, б).

На рис. 7 представлены фотографии синтезированных гидратов метана, синтезированных в грунте с водонасыщенностью 30 мас.% и начальном давлении 45 атм. Видно, что большая часть гидрата сформирована на поверхности грунта и представляет собой пористую, снегообразную массу, в самом же песчаном грунте наблюдаются мелкие вкрапления гидратных кристаллов белого цвета, которые распределены в грунте равномерно, кроме того, на дне грунта также зафиксирована плотная белая линза гидрата метана.



Рис. 5. Фотографии гидрата метана, полученного из дистиллированной воды объемом 1500 см<sup>3</sup> при начальном давлении 90 атм



Рис. 6. Синтез гидратов метана в грунте с водонасыщенностью 30 мас. % при начальном давлении 45 атм: а) кривая изменения давления в камере, интервалы: I – охлаждения газа, II – роста гидрата, III – прекращения гидратообразования, V – насыщение грунтовой воды газом, V' – индукционный период; б) кривая степени конвертации в гидрат



Рис. 7. Фотографии гидрата метана, синтезированного в грунте с водонасыщенностью 30 мас. % при начальном давлении 45 атм



Рис. 8. Синтез гидратов метана в грунте с водонасыщенностью 30 мас. % при начальном давлении 90 атм: а) кривая изменения давления в камере, интервалы: II – роста гидрата, III – прекращения гидратообразования; б) кривая степени конвертации в гидрат



Рис. 9. Фотографии гидрата метана, синтезированного в грунте с водонасыщенностью 30 мас. % при начальном давлении 90 атм

При синтезе гидрата в грунте при начальном давлении метана 90 атм гидратообразование происходит на третьи сутки и продолжается по одиннадцатые сутки (рис. 8, а), половина всего количества гидрата метана при этом синтезируется на 6 сутки (рис. 8, б). установлено, что при этом гидрат формируется преимущественно внутри грунта в виде крупных плотных скоплений и жил (рис. 9).

По полученным кривым степени конвертации гидратов метана в дистиллированной воде и пористой среде были рассчитаны кинетические показатели гидратообразования в дистиллированной воде и влажных донных отложениях м. Лаптевых с прослойкой крупнозернистого песка (таблица).

Кинетические показатели гидратообразования и морфология гидратов метана, полученных в дистиллированной воде и во влажных донных отложениях м. Лаптевых с прослойкой крупнозернистого песка (*n* – показатель Аврами, К – константа скорости процесса гидратообразования)

Среда получения	<i>n</i> /механизм	К, сут-1	Морфология
Дистиллированная вода	1,5/кинетический	0,6	Рыхлая, игольчатая
	0,9/диффузионно-кинетический	0,4	Плотная, монолитная
Влажный грунт	5,5/высококинетический	0,9	Снегообразная на поверхности грунта, вкрапления
	2,1/кинетический	0,5	Плотная на поверхности грун- та, жилы

Видно, что в дистиллированной воде процесс образования гидрата метана протекает с относительно низкими значениями показателя n, близкими к единице (0,9) и 1,5), что свидетельствует о протекании процесса кристаллизации гидрата метана в области с высоким вкладом диффузионной составляющей. Наличие песка повышает показатель *n* в 2–5 раз, а константы скорости в 2-2,5 раза, что свидетельствует об усложнении механизма процесса гидратообразования с его интенсификацией, вероятно, за счет наличия дополнительных центров кристаллизации в виде частиц песка и за счет, в том числе, развитой удельной поверхности порового пространства.

Установлено, что в случае протекания реакции в высококинетической области образуются гидраты с рыхлой, инейобразной, снегоподобной морфологией, а чем ниже показатель *n*, тем плотнее формируемая гидратом морфология. Установлено, что процесс формирования плотной монолитной структуры гидрата метана характеризуется низкими значениями скорости гидратообразования.

#### Заключение

Таким образом, проведены исследования кинетики образования и морфологии гидратов метана, полученных в дистиллированной воде и модельной системе из донных отложений м. Лаптевых в камере высокого давления. Показано, что существует корреляция между кинетическими показателями процесса гидратообразования и морфологией полученных синтетических гидратов метана. Установлено, что гидраты со снегоподобной морфологией формируются в случае протекания реакции гидратообразования в высококинетической области, а чем ниже показатель Аврами реакции *n*, тем плотнее формируемая гидратом морфология. Установлено, что формирование плотных, монолитных гидратов метана характеризуется низкими значениями скорости гидратообразования.

Работа выполнена в рамках Госзаказа № 0377-2016-003, при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Саха (Якутия) (Проект № 18-45-140035), а также со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания (Проект 10.7697.2017/ВУ «Организация проведения научных исследований»).

#### Список литературы / References

1. Ruppel C.D., Kessler J.D. The interaction of climate change and methane hydrates. Reviews of Geophysics. 2017. Vol. 55. P. 126–168. DOI: 10.1002/2016RG000534.

2. Frozen heat: a global outlook on methane gas hydrates / Ed. by Beaudoin Y.C., Dallimore S.R., Boswell R. United Nations Environment Programme. GRID-Arendal. 2014. Vol. 2. 96 p.

3. Makogon Yu.F. Natural gas hydrates – A promising source of energy. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2010. Vol. 2. Issue 1. P. 49–59. DOI: 10.1016/j. jngse.2009.12.004.

4. Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson O. Extensive Methane Venting to the Atmosphere from Sediments of the East Siberian Arctic Shelf. Science. New Series. 2010. Vol. 327. No. 5970. P. 1246–1250. DOI: 10.1126/science.1182221.

5. Advances in the Study of Gas Hydrates / Ed. by C.E. Taylor and J.T. Kwan. Springer Science + Business Media, Inc. New York, Kluwer Academic Publishers, 2004. 254 p.

6. Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов СО<sub>2</sub> в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. 2009. Т. 13. № 3. С. 70–79.

Chuvilin E.M., Guryeva O.M. Experimental investigation of  $CO_2$  gas hydrate formation in porous media of frozen and freezing sediments // Kriosfera Zemli. 2009. Vol. 13. No. 3. P. 70–79 (in Russian).

7. Манаков А.Ю., Дучков А.Д. Лабораторное моделирование гидратообразования в горных породах (обзор) // Геология и геофизика, 2017. Т. 58. № 2. С. 290–307. DOI: 10.15372/GiG20170208.

Manakov A.Yu., Duchkov A.D. Laboratory modeling of hydrate formation in rocks (review) // Geology and Geophysics. 2017. Vol. 58. №. 2. P. 290–307 (in Russian).

3 🗖

8. Livio Ruffine. Exploring methane-hydrate formation and dissociation in geologic materials through laboratory experiments: Kinetic behavior and morphology. Fuel. 2015. Vol. 141. P. 173–184. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.10.041.

9. Rempel A.W., Buffett B.A. Formation and Accumulation of Gas Hydrate in Porous Media. Journal of Geophysical Research. 1997. Vol. 102. № B5. P. 10151–10164. DOI: 10.1029/97JB00392.

10. Семенов М.Е., Шиц Е.Ю. Изучение процесса получения гидратов метана в статических условиях // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2012. № 5. С. 457–467. Semenov M.E., Shits E.Yu. Studying the process of obtaining methane hydrates in static conditions // Elektronnyy nauchnyy zhurnal «Neftegazovoye delo». 2012. № 5. P. 457–467 (in Russian).

11. Palodkar A.V., Mandal S., Jana A. Modeling Growth Kinetics of Gas Hydrate in Porous Media: Experimental Validation. Energy&Fuels. 2016. Vol. 30. № 9. P. 7656–7665. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01397.

12. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Недра, 1980. 296 с.

Byk S.Sh., Makogon Yu.F., Fomina V.I. Gas hydrates. M.: Nedra, 1980. 296 p. (in Russian).