

---

# МЕТОДОЛОГИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ АКВАЛЬНЫХ ГАЗОГИДРАТОВ

А.Е. Воробьёв<sup>1</sup>, А.Б. Болатова<sup>2</sup>,  
И.Л. Байлагасова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кафедра нефтепромысловой геологии, горного и нефтегазового дела  
Инженерный факультет  
Российский университет дружбы народов  
Подольское шоссе, 8/5, Москва, Россия, 115093

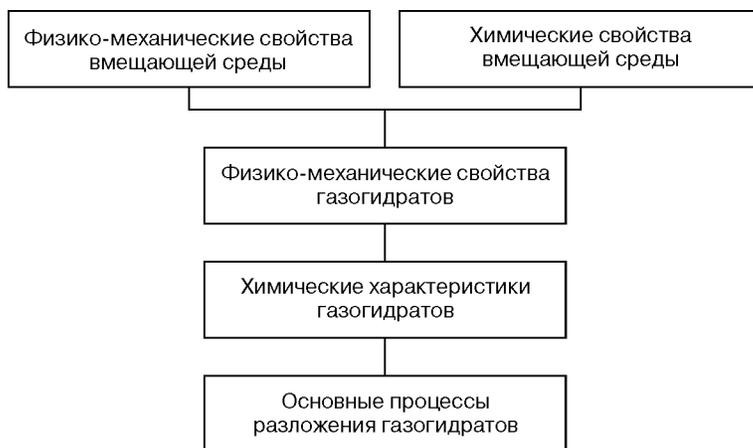
<sup>1</sup>Кафедра геологии и горного дела  
Горно-металлургический факультет  
Восточно-Казахстанский государственный технический университет  
ул. Протозанова А.К., 69г., Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, 070004

Природные газовые гидраты — нетрадиционный источник энергии. Потенциальные ресурсы газа в газогидратах распределены по всему миру как на суше, так и на море.

Особое внимание в статье было уделено возможному методическому сопровождению исследований газовых гидратов.

**Ключевые слова:** газовые гидраты, залежи газовых гидратов, методология.

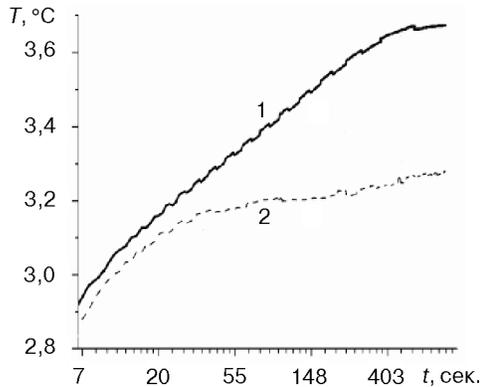
Экспериментальные исследования аквальных газогидратов должны учитывать несколько обязательных факторов (аспектов) (рис. 1).



**Рис. 1.** Уровни экспериментальных исследований газогидратов

1. Необходимо учитывать *параметры (характеристики) термобарного поля*, где газовые гидраты устойчивы или, наоборот, разрушаются. Хотя этот аспект к настоящему времени довольно полно исследован, все же на этом поле имеются области (связанные с различным химическим составом вод акватории и т.д.), где численные значения процессов разрушения или консервации аквальных газогидратов будут иметь довольно серьезные отличия от ранее установленных [5].

Для раскрытия этого аспекта к настоящему времени был осуществлен ряд экспериментов (в основном в лабораторных условиях) по моделированию гидратсодержащих образцов и измерению их теплопроводности при разных Р-Т-условиях [9]. Можно выделить две группы термограмм (рис. 2), характеризующих принципиально различные ситуации [6].



**Рис. 2.** Термограммы, полученные при измерении  $\lambda$  образцов, содержащих в течение эксперимента гидраты в стабильном (1) и нестабильном (2) состояниях: кривая 1 —  $P = 4,59$  МПа, количество газогидрата — 2,2 масс. %,  $\lambda = 0,7$  Вт/(м·К); кривая 2 —  $P = 3,25$  МПа, количество газогидрата — 1,6 масс.%,  $\lambda = 4-5,7$  Вт/(м·К). Мощность нагревателя 1,3 Вт/м [6]

В частности, если образец газогидратов находится в Р-Т-условиях, приближающихся к равновесным, то при измерении его теплопроводности регистрируются довольно определенные термограммы.

Интерпретация полученных двух термограмм позволяет судить о наличии или отсутствии гидрата в образце, а также количественно определить массу разложившегося газогидрата и его примерную концентрацию вокруг зонда.

Если донные осадки не содержат газогидратов, то в результате полевого эксперимента будут записаны одинаковые термограммы (типа кривой 1 на рис. 2), даже при разных мощностях нагревателя.

При наличии газогидратов в донных осадках и правильном подборе мощности источника тепла будут получены две термограммы, разные по конфигурации.

Под действием маломощного источника гидраты не будут разлагаться, и тогда измеряют реальную теплопроводность донных осадков. Включение более мощного нагревателя должно приводить к распаду газогидратов вокруг зонда, заметному снижению скорости роста  $T$  и резкому возрастанию расчетной теплопроводности.

Получение двух различных термограмм будет являться очевидным признаком наличия газогидратов донных осадков.

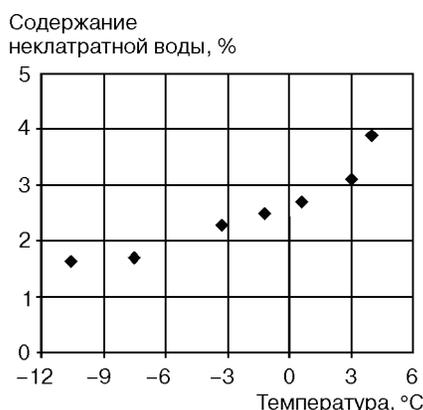
Подобные выявленные сигналы являются несомненными признаками (индикаторами) наличия заметного количества газогидратов в образце (или в осадках) и могут быть зафиксированы в полевых условиях.

Проведенные лабораторные эксперименты свидетельствуют, что нагревание гидратсодержащего образца приводит к фиксируемым тепловым сигналам, параметры которых определяются наличием и количеством гидратов, а также мощностью нагревающего устройства и Р-Т-условиями в камере.

2. Существенное значение имеют *физические свойства вод акваторий*, где залегают газогидраты, влияние которых также необходимо установить экспериментальным путем. Особенно важным представляется наличие, характеристики и соотношение клатратных и неклатратных форм воды, а также их совокупное влияние на процессы разрушения и консервации аквальных залежей газогидратов.

Так, в лабораторных условиях были исследованы закономерности изменения содержания неклатратной воды от давления, температуры, типа дисперсной среды и газа-гидратообразователя (метан или диоксид углерода) [9].

Полученные экспериментальные данные показывают, что при фиксированной температуре содержание неклатратной влаги в гидратосодержащих донных осадках резко уменьшается с увеличением давления газа гидратообразователя (рис. 3).



**Рис. 3.** Влияние давления газа на содержание неклатратной воды в каолинитовой глине насыщенной  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  при температуре  $-7,5^\circ\text{C}$

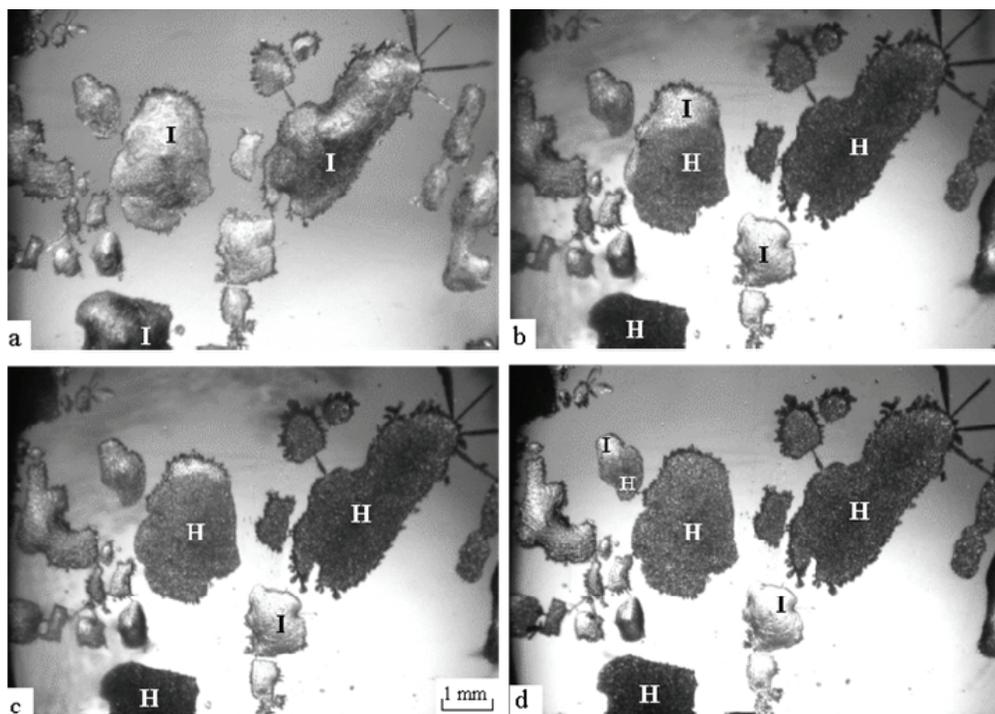
3. *Исходный (различный) состав газов*, образующих аквальные газогидраты, обуславливает направленность возможных путей и скорость их преобразования, что тоже необходимо экспериментально исследовать в лабораторных условиях.

Молекулы метана могут однократно заполнять малые и большие полости, а молекулы водорода могут заполнять малые полости однократно или двухкратно, в большие полости может входить от одной до четырех молекул водорода.

Были произведены теоретические расчеты зависимости состава двойных гидратов от давления и компонентного состава газовой фазы при температуре  $T = 250\text{ K}$ , т.е. в области, где стабилен лед Ih [4].

Эти расчеты показывают, что содержание водорода в гидрате водорода sI и sII может достигать при данных условиях 3,5 масс. %. В то же время массовое содержание метана составляет 13% в гидрате метана sI и 14% sII.

При добавлении в газовую фазу одного молярного процента метана значение массового содержания водорода уменьшается у гидратов sII до 2,2% и у гидратов sI до 1,5% (рис. 4a). Массовое содержание метана в гидрате при 1% (молярном) метана в газовой фазе в гидратах sI имеет максимум (8%) и при дальнейшем росте давления проходит через минимум (7%), а затем растет (рис. 4b), а массовое содержание метана в гидрате sII постепенно растет до 9% при  $P = 2$  кбар.



**Рис. 4.** Рост гидратов пропана на поверхности льда:

- (a)  $P = 0$  МПа,  $T = 258$  К,  $t = 0$ . Перед заправкой реактора газом. Присутствует только фаза льда  
 (b)  $P = 0,21$  МПа,  $T = 270$  К,  $t = 180$  мин. (c)  $P = 0,21$  МПа,  $T = 270$  К,  $t = 184$  мин.  
 (d)  $P = 0,21$  МПа,  $T = 272$  К,  $t = 207$  мин.; I — лед, H — гидрат пропана [8]

При дальнейшем увеличении концентрации метана происходит резкое уменьшение массового процента водорода, который замещается метаном. При увеличении концентрации метана в газовой фазе до 10% массовое содержание водорода в гидрате sI уменьшается и не превосходит во всем интервале давлений 0,5%.

В дальнейших экспериментах для получения образцов газогидратов в виде отдельных малых зерен использовались чистый метан (99,9 мол %) или технический пропан (мол %:  $C_2H_6$  — 1,23,  $C_3H_8$  — 94,27,  $C_4H_{10}$  — 4,13,  $C_5 + \text{higher}$  — 0,02,  $CO_2$  — 0,35) и дистиллированная вода, распыляемая в реакторе.

В ходе подобных лабораторных экспериментов для получения гидратов метана реактор заправляли газом до давления 8,5 МПа (рис. 4). При получении гидратов пропана давление в реакторе всегда поддерживалось на 0,05—0,1 МПа ниже равновесного давления конденсации пропана при данной температуре.

После заправки газом реактор медленно нагревали до температуры 273,5 К и выдерживали 16 ч при этой температуре. Для того, чтобы обеспечить максимальную степень превращения воды (льда) в гидрат, процедуру нагрева образцов выше температуры плавления льда и последующее их охлаждение до 253—255 К повторяли несколько раз. Такая методика позволяет достичь практически полного превращения воды в гидрат.

Общее время синтеза гидратов составляло 100—150 ч. Этого времени было достаточно для превращения основной массы воды в гидрат.

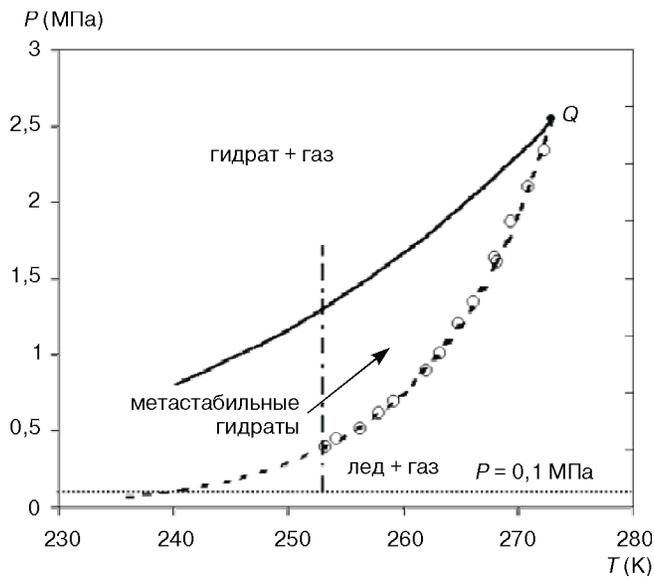
Газогидраты, лед и вода на экране монитора визуально различались степенью шероховатости своей поверхности и цветом. Фазовые переходы льда в гидрат и гидрата в лед сопровождались изменением цвета образцов.

Из полученных данных следовало, что поверхность замороженных капель воды обеспечивает больше центров для гетерогенной нуклеации гидратов, нежели поверхность капель свежей воды при одинаковом отношении величины межфазной поверхности к объему конденсированной фазы.

Для изучения поведения газогидратов при их диссоциации давление в реакторе медленно понижали при постоянной температуре. Об образовании воды судили по разрушению шероховатой поверхности гидратов, появлению гладких островков жидкой фазы на поверхности гидратных частиц и выделению пузырьков газа из жидкости.

Давление, при котором визуально фиксировались первые изменения, происходящие с гидратными частицами, принимали за давление диссоциации гидратов при заданной температуре.

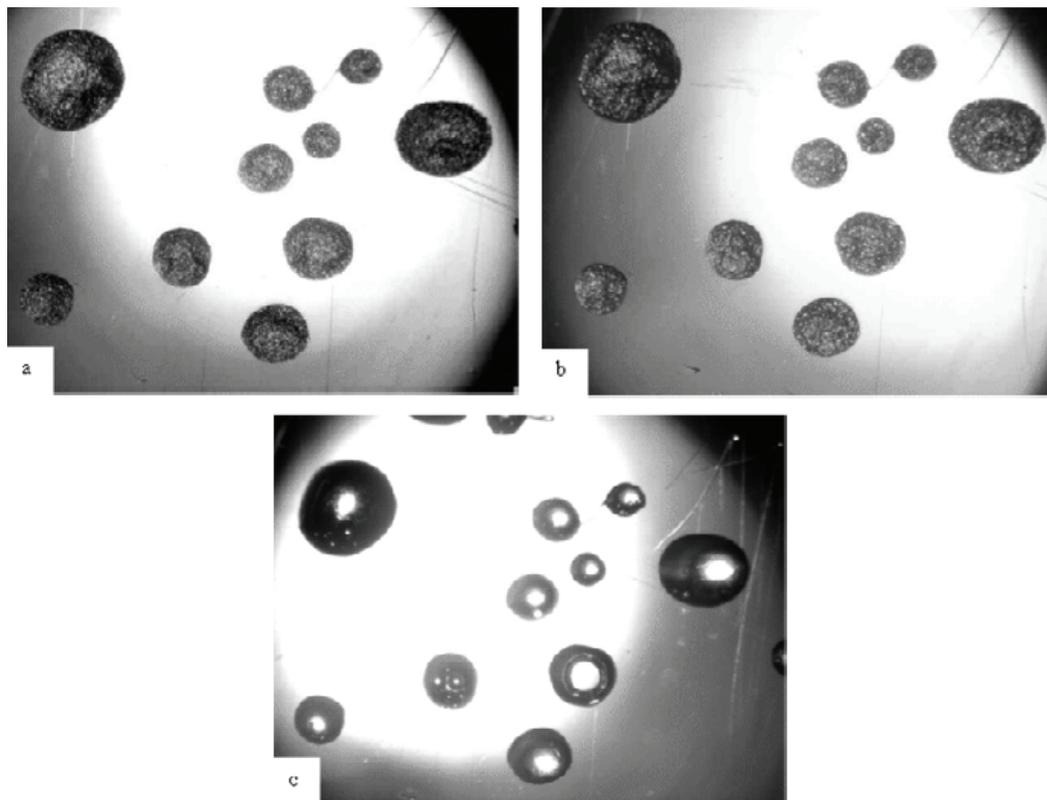
На рис. 5 приведен фрагмент фазовой диаграммы для гидратов метана ниже квадрупольной точки.



**Рис. 5.** Фрагмент диаграммы состояния системы «вода —  $\text{CH}_4$ » (избыток газа)

В области, ограниченной линиями равновесия «лед — гидрат — газ» (—, расчет), метастабильного равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ» (---, расчет) и изотермой  $T = 253 \text{ K}$  (— · — · —), гидраты метана наблюдались как метастабильная фаза, которая может длительное время существовать в этой области без признаков диссоциации. Также на рисунке представлены экспериментальные данные для давления диссоциации гидратов метана на переохлажденную воду и газ (o — эксперимент), Q — квадрупольная точка, где в равновесии сосуществуют «вода — лед — гидрат — газ» [8]

Экспериментальное изучение поведения гидратов метана в области, ограниченной линиями равновесия «лед — гидрат — газ», метастабильного равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ» и изотермой  $T = 253 \text{ K}$ , показало, что в этой области гидраты метана могут длительное время существовать как метастабильная фаза без фиксируемых признаков диссоциации (рис. 6).



**Рис. 6.** Стабильные (а) и метастабильные (b) гидраты метана:

(а) —  $P = 8,5$  МПа,  $T = 268$  К; (b) — через 336 час. после перехода в метастабильное состояние  $P = 1,9$  МПа,  $T = 268$  К; (с) — диссоциация метастабильных гидратов метана на линии метастабильного равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ» при дальнейшем изотермическом понижении давления до 1,6 МПа; равновесное давление гидратообразования метана при 268 К равно 2,17 МПа [8]

В данном эксперименте гидраты метана получали при давлении около 8,5 МПа, а затем их охлаждали до температуры 268 К (рис. 6а). После стабилизации температуры, давление в реакторе понижали до величины 1,9 МПа.

Равновесное давление диссоциации гидратов метана на лед и газ при 268 К равно 2,17 МПа, однако в течение последующих 336 час. наблюдений при 268 К и 1,9 МПа никаких изменений с гидратами метана визуальное замечено не было (рис. 6б).

Затем давление в реакторе снова понижали и на линии метастабильного равновесия переохлажденная «вода — гидрат метана — газ» ( $P = 1,6$  МПа) происходила диссоциация газогидратов на жидкую фазу (переохлажденная вода) и газ (рис. 6с).

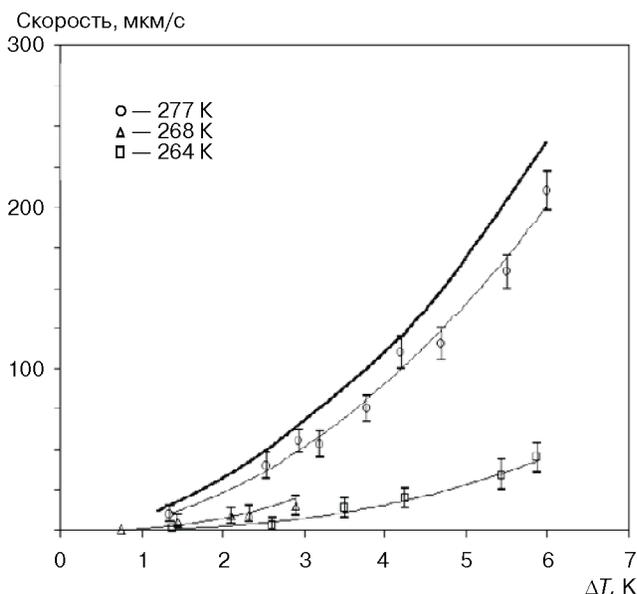
Образование переохлажденной воды при диссоциации гидратов означает, что в образцах гидратов (в том числе и в тех, что показаны на рис. 6б), отсутствовал лед.

Таким образом, устойчивость гидратов метана в рассматриваемом примере не связана с эффектом их самоконсервации, т.е. с образованием защитной корки льда на поверхности гидратных частиц.

Установлено, что скорость роста пленки гидратов главным образом является функцией переохлаждения системы и в интервале 274—277 К практически не зависит от температуры при одном и том же значении переохлаждения [1].

Показано, что скорость роста зависит как от пересыщения, так и от давления, увеличиваясь с ростом давления при одной и той же величине переохлаждения [2].

На рис. 7 представлены результаты измерения скорости радиального роста пленки гидратов метана на поверхности капель воды.



**Рис. 7.** Скорость роста корки гидратов метана на поверхности капель воды как функция переохлаждения и температуры:

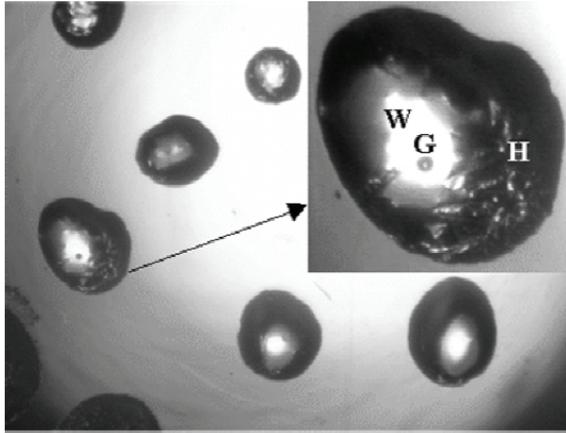
жирная линия представляет степенной тренд по данным [2]. Для переохлажденной воды  $\Delta T = T_{\text{мет}} - T$ , где  $T_{\text{мет}}$  температура метастабильного равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ» [8]

Скорость роста пленки метастабильных гидратов метана на поверхности переохлажденной воды оказалась в 3—5 раз ниже, чем скорость роста для стабильных гидратов при тех же значениях  $\Delta T$ .

Причины такого различия не вполне ясны. Возможно, они связаны с тем, что скорость роста зависит не только от величины переохлаждения, но и от температуры системы (или от давления, как было показано [2]).

В силу разброса экспериментальных данных зависимость скорости роста гидратной пленки от величины температур трудно проследить в сравнительно узком температурном интервале величиной несколько градусов. Тем не менее, наблюдалось, что скорость роста уменьшается с уменьшением температуры при одном и том же значении  $\Delta T$  (см. рис. 7).

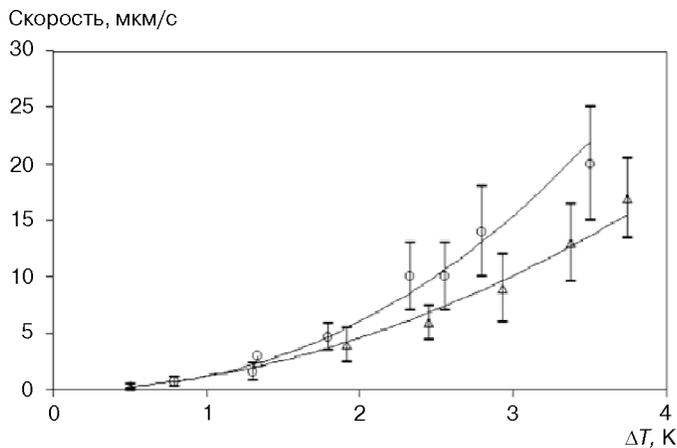
Рост пленки метастабильных гидратов пропана на поверхности переохлажденной капли воды показан на рис. 8.



**Рис. 8.** Рост метастабильных гидратов пропана на поверхности капли переохлажденной воды:  $P = 95$  кПа,  $T = 267,2$  К,  $P_{eq} = 135,4$  кПа; G — пузырек газа

По сравнению с ростом гидратов метана фронт распространения пленки гидратов пропана по поверхности капли переохлажденной воды менее неустойчив. Его неустойчивость проявляется в том, что разные точки фронта движутся с разной скоростью. В результате фронт роста гидратов пропана имеет выраженную фрактальную структуру [8].

Другой отличительной чертой роста гидратов пропана является значительно меньшая скорость роста их пленки на поверхности капель воды по сравнению с гидратами метана (рис. 9).



**Рис. 9.** Скорость роста корки гидратов пропана на поверхности капель воды как функция переохлаждения и температуры [8]

Наблюдаемая зависимость скорости роста пленки гидратов на межфазной поверхности от температуры и давления, а не только от переохлаждения, может свидетельствовать о том, что при переохлаждениях около 5К рост газогидратов лимитируется скорее процессами массообмена нежели теплообмена, как это предполагается ранее в расчетных моделях [1].

4. Важным аспектом экспериментальных исследований аквальных газогидратов являются *физические параметры процессов*, приводящих к их образованию, и в частности распространение гидродинамических волн в водной и твердой среде, а также на их границе.

Аккумуляция газовых гидратов в зоне их стабильности влияет на процесс фильтрации в осадках, уменьшая свободную пористость [3].

Лабораторные эксперименты были проведены для различных значений параметров осадконакопления, определяющих значения безразмерных характеристических комплексов  $V$  и  $D$ .

Результаты моделирования с использованием репрезентативных параметров показали, что результирующая гидратонасыщенность оказывается меньшей для случая формирующегося надгидростатического давления насыщающего флюида, чем для случая гидростатического давления флюида, для одинаковой финальной мощности осадочного слоя (6000 м), но при различных значениях свойств осадков.

Установлено, что интегральная скорость накопления газовых гидратов оказывается больше в случае формирования надгидростатического градиента порового давления, т.е. для больших значений характеристического комплекса  $V$ , чем в случае гидростатического порового давления.

5. Экспериментальное изучение *гидратообразования в мерзлых горных породах*. Необходимость таких исследований обусловлена наличием и последующей возможностью установления газогидратных месторождений в районах проявления многолетней (вечной) мерзлоты.

В природных условиях газовые гидраты формируются главным образом в донных отложениях морей и океанов, а также в областях распространения многолетнемерзлых пород (ММП) перед фронтом многолетнего промерзания горных пород, т.е. при положительных по Цельсию температурах. Однако имеют место отдельные случаи, когда формирование газогидратов происходит и при отрицательных температурах, например, в ледниковых арктических и антарктических щитах.

Учитывая высокую газонасыщенность мерзлых толщ (состав газа — преимущественно метан, иногда с примесью диоксида углерода и азота) можно предположить активное проявление процессов гидратообразования в многолетнемерзлых породах при трансгрессии арктических морей в условиях формирования реликтовой субмаринной мерзлоты.

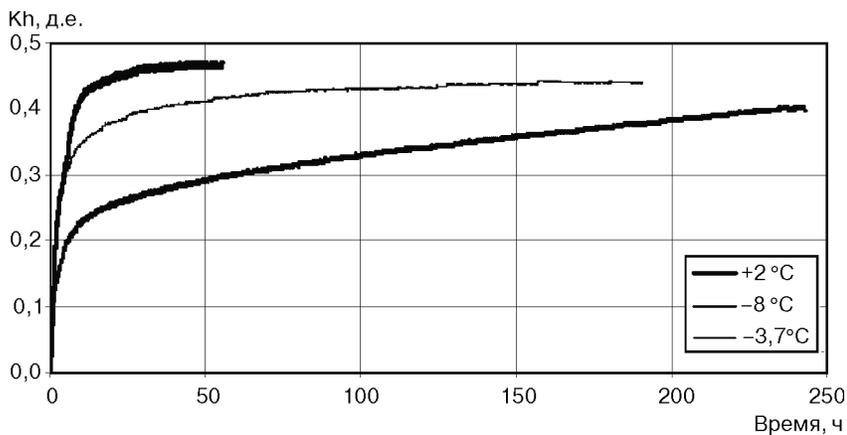
По геологическим данным, а также по данным температурного моделирования донных условий арктических морей, сплошная субмаринная мерзлота на шельфе северных морей может существовать до изобаты 50—60 м, а ее мощность достигать значения 200—300 м.

Принимая во внимание недостаточную изученность процессов гидратообразования в мерзлых и оттаивающих породах, было проанализировано влияние фазового перехода «лед — вода» на процессы накопления газогидратов в дисперсных породах (при повышении температуры исследуемых систем выше нуля градусов по Цельсию).

Кроме этого были исследованы механизмы и выявлены закономерности накопления газовых гидратов в поровом пространстве охлажденных, мерзлых и протаивающих дисперсных пород (в диапазоне температур от  $-8$  до  $+4$  °С и давлений газа до 8 МПа). А также рассмотрено влияние различных факторов на динамику накопления газовых гидратов в криогенных породах [7].

В качестве объектов исследования использовались модельные песчаные грунты, а также песчано-супесчаные образцы грунтов, отобранные в областях распространения многолетнемерзлых пород.

В ходе лабораторных экспериментов было установлено, что накопление газогидратов (метана и  $\text{CO}_2$ ) в поровом пространстве активно протекает как при положительных, так и при отрицательных температурах (рис. 10).



**Рис. 10.** Кинетика накопления гидрата метана в поровом пространстве супесчаного образца при различных температурах:

Kh — доля поровой влаги перешедшей в гидрат [7]

Однако, несмотря на снижение интенсивности гидратообразования при понижении температуры в начальный период, в дальнейшем уменьшение скорости гидратообразования при отрицательных температурах идет более медленно, что в итоге приводит к небольшим различиям в гидратонакоплении [1].

При этом было установлено, что переход системы через  $0$  °С существенно интенсифицирует процессы гидратонакопления в поровом пространстве вмещающих пород. Вероятно, это связано с тем, что таяние порового льда и сопровождающие его структурно-текстурные изменения приводят к появлению новых газоводных контактов. В результате на фоне таяния порового льда имеет место вторичное гидратообразование.

Выполненные лабораторные эксперименты позволили оценить влияние температуры, состава пород, льдистости и засоленности на кинетику перехода поровой влаги в газогидрат, а также привести сравнительный анализ накопления гидратов  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  в поровом пространстве мерзлых пород [7].

6. Для исследования залежей газогидратов как потенциального источника углеводородного сырья и для расчета прогнозных показателей разработки газогид-

ратных месторождений важна оценка количества содержащегося в виде гидратов *природного газа*.

Для решения этой задачи в настоящее время применяют традиционные методы — сейсмические, геофизические, СТД-профилирование. Однако, как показал анализ перечисленных методов, ни один из них не был достаточно эффективен и информативен.

Таким образом, экспериментальные исследования физико-механических свойств и химических свойств вмещающей среды, физико-механических свойств, химических характеристик и основных процессов разложения газогидратов позволят обеспечить повышение эффективности как поиска и разведки аквальных залежей газогидратов, так и их освоения.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Freer E.M., Selim M.S., Sloan E.D.* Methane hydrate film growth kinetics // *Fluid Phase Equilibria*. 2001. 185. P. 65—75.
- [2] *Makogon Y., Makogon T., Holditch S.* Several aspects of the kinetics and morphology of gas hydrates. In: *Proceedings of the International Symposium on Methane Hydrates*. Chiba, Japan, 1998. P. 259—267.
- [3] *Suetnova E.I.* Numerical Simulation of Accumulation of Gas Hydrates during Sedimentation and Compaction of Sediments under Subaqueous Conditions. *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, 2007: 791—797.
- [4] *Бобров В.А., Калугин И.А., Клерке Ж., Дучков А.Д., Щербов Б.Л., Степин А.С.* Современная скорость осадконакопления в Телецком озере по данным гамма-спектрометрии (137Cs) // *Геология и геофизика*. 1999; 40(4): 530—536.
- [5] *Воробьев А.Е., Молдабаева Г.Ж., Чекушина Е.В., Байлагасова И.Л.* Приборное оснащение и методическое сопровождение исследований газогидратов и их залежей. — Алматы (Казахстан): ИГД им. Д.А. Кунаева, 2010.
- [6] *Дучков А.Д., Пермьяков М.Е., Казанцева С.А., Манаков А.Ю.* Геотермический метод поисков поддонных скоплений гидратов метана: результаты лабораторных исследований: Международная конференция «Перспективы освоения ресурсов газогидратных месторождений». — М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009.
- [7] *Луначик М.В., Чувиллин Е.М., Аврамов А.В., Истомин В.А.* Экспериментальное изучение гидратообразования в мерзлых породах: Международная конференция «Перспективы освоения ресурсов газогидратных месторождений». — М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009.
- [8] *Нестеров А.Н., Мельников В.П., Решетников А.М., Феклистов В.Н., Истомин В.А., Квон В.Г.* Метастабильные состояния при диссоциации газовых гидратов: Международная конференция «Перспективы освоения ресурсов газогидратных месторождений». — М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009.
- [9] *Чувиллин Е.М., Буханов Б.А., Котов П.И., Сафонов С.С.* Изменение тепловых и фильтрационных свойств газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании: Международная конференция «Перспективы освоения ресурсов газогидратных месторождений». — М.: РГУ Нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009.
- [10] *Чувиллин Е.М., Истомин В.А., Сафонов С.С.* Новый метод изучения газогидратных равновесий в пористых средах: Международная конференция «Перспективы освоения ресурсов газогидратных месторождений». — М.: РГУ Нефти и Газы им. И.М. Губкина, 2009.

## **METHODOLOGY FOR EXPERIMENTAL STUDIES OF AQUATIC GAS HYDRATES**

**A.E. Vorobiev<sup>1</sup>, A.B. Bolatova<sup>2</sup>,  
I.L. Baigalасova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of geology, oilfield, mining and oil and gas business  
Engineering Faculty  
People's Friendship University of Russia  
*Podolsk highway, 8/5, Moscow, Russia, 115093*

<sup>2</sup>Department of Geology and Mining  
Faculty of Mining and Metallurgy  
The East Kazakhstan State Technical University  
*Protozanova AK str., 69g, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, 070004*

Natural gas-hydrates are an unconventional source of energy. Potential reserves of hydrated gas are distributed all over the earth both on the land and offshore.

Particular attention was given to the possible methodological support of research of gas hydrates.

**Key words:** gas hydrates, gas-hydrate deposits, the methodology.